

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A. M. OULHADJ - Bouira
Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées
Département de Génie des Procédés



Mémoire

Présenté par

M^{elle} FARHI Samia
M^{elle} LAICHE Hizia

Pour l'obtention du diplôme de

MASTER

Filière: Génie des Procédés

Spécialité : Génie de l'Environnement

DEFLUORURATION DES EAUX POTABLES PAR ADSORPTION SUR LA POUDRE DES COQUILLES D'ŒUFS

Déposé le 30/09/2021

Devant le jury composé de :

Mme ZAABAR A.	MCA	UAMO - BOUIRA	Examinatrice
Mr ABDERRAHIM A.	MCB	UAMO - BOUIRA	Examinateur
Mme MANSOURI L.	MAA	UAMO - BOUIRA	Encadrant
Mr LOUNICI H.	Professeur	UAMO - BOUIRA	Encadrant

Remerciements

Nous remercions tout d'abord ALLAH le tout-puissant de nous avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.

Nous souhaitons témoigner notre reconnaissance envers toutes les personnes qui nous ont accompagné durant cette période et pour l'intervention positive de certaines pendant le déroulement de notre travail.

Il s'est agréable de remercier tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce modeste travail et en particulier : Mr LOÛNICI H. et Mme MANSOURI L., qui ont accepté de diriger ce travail, nous leur exprimons ici toute notre gratitude pour leur soutien et leurs précieux conseils

Nos remerciements s'adressent aux membres de jury qui nous font l'honneur d'examiner notre manuscrit.

A tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail, qu'ils trouvent ici notre sincère reconnaissance.

Dédicaces

Je dédie ce mémoire

*A ceux qui sont les étoiles de ma vie, qui m'ont soutenu tout au long de
mon parcours, mes chère parents que dieu les protège,*

Mon père " Ali "

Ma mère " Ouerdia "

A mes frères et sœurs, pour leur encouragement.

A tous les membres de ma famille pour leur soutien.

A mes amies et camarades

Et a tous mes enseignants.

Laiche hizia

Dédicaces

*Je dédie ce modeste travail à mes très chers parents
pour leurs soutien moral et matériel, que dieu tout puissant me les
garde.*

A mes très chères sœurs : Asma, Samiha, Saida et leurs enfants

A mes chères frères : AbdRouf, Mohamed, sa femme Ikram et sa fille

Sanna

A ma cousine : Lamis

A mes collègues : Manel et Hiziya

A mon amis : Nabila

*Que j'aime énormément, votre affection et votre soutien m'ont été d'un
grand secours tout au long de ma vie Personnelle. Merci d'avoir été à
mes coté dans les moments difficiles, je vous souhaite un avenir plein
de joie et de bonheur.*

Samia

LISTE DES ABRÉVIATIONS

Liste des abréviations

- **INSP** : Institut National de la Santé Publique
- **MEA** : Membranes échangeuses d'anions
- **MEC** : Membranes échangeuses de cations
- **O.M.S** : Organisation Mondiale de la Santé
- **pm** : Pycnomètre (1pm = 10⁻¹² mètre)
- **ppm** : Partie par millions
- **SPADNS**: Sulfanic acid azochromotrop C₁₆H₉N₂Na₃O₁₁S₃
- **TDS** : Taux de Solides Dissous
- **TISAB**: Total Ionic Strength Adjuster Buffer
- **V**: Volt

LISTE DES FIGURES ET DES TABLEAUX

Liste des figures

Figure I.1	Fluorose dentaire sévère : incisives centrales au stade 1, incisives latérales au stade 2, canines au stade 3 et prémolaires au stade 5.	11
Figure I.2	Fluorose dentaire : incisives centrales au stade 3, incisives latérales au stade 2	12
Figure. I.3	Cas de fluorose osseuse	13
Figure II.1	Procédés et techniques de traitement mises en œuvre pour réduire la teneur en fluorures dans les eaux potables	14
Figure II.2	Principe de l'osmose inverse	20
Figure II.3	Principe d'un électro dialyseur	21
Figure II.4	Schéma d'un procédé conventionnel d'électrocoagulation	22
Figure II.5	Principe d'électrosorption	23
Figure III.1	Les coquilles d'œufs de poule	28
Figure III.2	Anatomie de la coquille d'œuf de poule	29
Figure III.3	Préparation de la poudre des coquilles d'œufs	30
Figure III.4	Dispositif expérimentale pour la détermination du pH_{PZC} .	31
Figure IV.1	Influence de la concentration initiale du fluor sur la cinétique de défluoruration ($pH = 7$, $v = 100$ tr/min, $T = 26^{\circ}C$)	36
Figure IV.2	Rendement de défluoruration en fonction de la concentration initiale du fluor ($pH = 7$, $v = 100$ tr/min, $T = 26^{\circ}C$)	37
Figure IV.3	Influence du pH sur la cinétique de défluoruration ($v = 100$ tr/min, $T = 26^{\circ}C$)	38
Figure IV.4	Rendement de défluoruration en fonction du pH ($v = 100$ tr/min, $T = 26^{\circ}C$)	38
Figure IV.5	Influence de la charge en poudre des coquilles d'œufs sur la cinétique de défluoruration ($pH = 7$, $v = 100$ tr/min, $T = 25^{\circ}C$)	39
Figure IV.6	Rendement de défluoruration en fonction de la charge en poudre des coquilles d'œufs ($pH = 7$, $v = 100$ tr/min, $T = 25^{\circ}C$)	40
Figure IV.7	Influence de la température sur la cinétique d'adsorption ($pH = 7$, $v = 100$ tr/min)	40
Figure IV.8	Rendement de défluoruration en fonction de la température ($pH = 7$, $v = 100$ tr/min)	41
Figure IV.9	Effet combiné de la masse d'adsorbant 0.5 mg/L et de différentes	42

Liste des figures

	concentrations de NaF en fonction du temps (pH = 7, v = 100 tr/min, T = 25°C)	
Figure IV.10	Effet combiné de la masse d'adsorbant 2 mg/L et de différentes concentrations de NaF en fonction du temps (pH = 7, v = 100 tr/min, T = 25°C)	42
Figure IV.11	Effet combiné de la masse d'adsorbant 4 mg/L et de différentes concentrations de NaF en fonction du temps (pH = 7, v = 100 tr/min, T = 25°C)	43
Figure IV.12	Influence de la vitesse d'agitation sur la cinétique de défluoruration (pH = 7, T = 25°C)	44
Figure IV.13	Rendement de défluoruration en fonction de la vitesse d'agitation (pH = 7, T = 25°C)	44
Figure IV. 14	Point de charge zéro (pH _{PZC}) de la poudre de coquilles d'œufs	45

Liste des tableaux

Tableau I.1	Propriétés physiques et chimiques du fluor	3
Tableau I.2	Concentrations naturelles des fluorures dans l'environnement	4
Tableau I.3	Formes habituelles de fluorure dans l'environnement	7
Tableau 1.4	Classification de la fluorose dentaire	10
Tableau. I.5	Pourcentage des habitants atteints de fluorose dans certaines régions du Sud- Algérien d'après L'I.N.S.P	13
Tableau.II.1	Sélectivités relatives des anions sur résines anioniques fortes	19
Tableau II.2	Comparaison des différentes techniques séparatives à membrane	20

SOMMAIRE

Sommaire

Liste des abréviations	
Liste des figures et des tableaux	
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : GENERALITES SUR LE FLUOR	
I.1. Introduction	2
I.2. Carte d'identité	2
I.3. Origine de fluor	4
I.3.1- Source naturelle	4
I.3.1-1- Sources minérales	5
I.3.1-2- Sources volcaniques	6
I.3.1-3- Aérosols marins	6
I.3.2. Sources anthropiques	7
I.4. Effet des ions fluorures sur la santé	8
I.4.1. Effets bénéfiques	8
I.4.2. Effets toxiques	9
I.4.2.1. Intoxication aiguë	9
I.4.2.2. Intoxication chronique	9
A. La fluorose dentaire	9
B. La fluorose osseuse	11
C. Le fluorure et le cancer	12
I.5. Le fluorose endémique en Algérie	12
CHAPITRE II : TECHNIQUES DE DEFLUORURATION DES EAUX	
II.1. Introduction	14
II.2. Procédés de défluoruration	14
II.2.1. Défluoruration par procédés physico-chimiques	15
II.2.1.1. Adsorption	15
A. Types d'adsorption	15
B. Isotherme d'adsorption	15
C. Application à l'élimination des ions fluorure	15

Sommaire

II.2.1.2. Précipitation.....	17
II.2.1.3. Coagulation -Floculation (Technique de Nalgonda).....	18
II.2.1.4. Echange d'ions.....	18
II.2. 2. Défluoruration par procédés membranaires.....	19
II.2.2.1. L'osmose inverse (OI).....	19
II.2.2.2. La nano-filtration (NF).....	20
II.2.2.3. Dialyse et Electro dialyse.....	20
II.2.3. Traitements électrochimiques	21
II.2.3.1. L'électrocoagulation (EC)	21
II.2.3.2. L'électrosorption (ES).....	22
II.3. Méthodes d'analyse des fluorures.....	23
II.3.1. Dosage volumétrique	23
II.3.2. Dosage colorimétrique.....	24
II.3.3. Dosage gravimétrique.....	24
II.3.4. Dosage potentiométrique.....	24
II.3.5. Dosage par électrode spécifique.....	25
CHAPITRE III : MATERIELS ET METHODES	
III.1. Matériels utilisés.....	26
III.2. Réactifs utilisés.....	27
III.2.1. Réactifs minéraux	27
III.2.2. Réactif naturel.....	28
III.3. Les principales caractéristiques de l'adsorbant.....	28
III.3.1. La couleur.....	28
III.3.2. Structure de la coquille.....	28
III.3.3. Composition de la coquille.....	29
III.3.4. Les avantages.....	29
III.3.5. Etapes de la préparation de la poudre de coquilles d'œufs	30
III.3.6. Détermination du point de charge zéro.....	31
III.4. Etude de l'adsorption des ions fluorure.....	31

Sommaire

III.4.1. Préparation des solutions utilisées	31
III.4.2. Essais d'adsorption en batch.....	32
III.4.3. Dispositif expérimental (Jar test).....	33
III.5. Méthode d'analyse et d'élimination des fluorures.....	34
III.5.1. Mesure de la teneur en ions fluorures par potentiométrie.....	34
III.5.2. Principe de la méthode.....	35
III.5.3. Procédure expérimentale.....	35
CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION	
VI.1. Introduction.....	36
VI.2. Etude paramétrique de l'adsorption.....	36
VI.2.1. Influence de la concentration initiale du fluor.....	36
VI.2.2. Influence du pH.....	37
VI.2.3. Influence de la quantité d'adsorbant.....	39
VI.2.4. Influence de la température.....	40
VI.2.5. Effet combiné de la masse d'adsorbant et de la concentration initiale du fluor sur l'abattement du fluor.....	41
VI.2.6. Influence de la vitesse d'agitation.....	43
IV.3. Détermination du point de charge zéro.....	44
CONCLUSION GENERALE.....	46
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GENERALE

Les eaux souterraines constituent les principales ressources pour les besoins de la consommation humaine dans beaucoup de pays, notamment, ceux en développement. Ces eaux souterraines sont très souvent contaminées par des éléments chimiques, tel que le fluor.

Le fluor est l'un des éléments les plus abondants de la croûte terrestre et comme tout oligo-élément, il est nécessaire et bénéfique pour l'organisme humain à de faibles doses et il est indispensable à la minéralisation de l'os et confère à l'émail dentaire une résistance contre la carie. Cependant, il est toxique à plus fortes doses et il est à l'origine de graves pathologies connues sous le nom de fluoroses, dont le degré de gravité est fonction croissante du taux d'ingestion de cet élément, comme il peut entraîner des troubles cardiaques et neurologiques [1].

Pour faire face aux problèmes liés à l'excès du fluor dans l'eau destinée à la consommation humaine, il est opportun, si l'on ne dispose pas d'une autre source d'alimentation en eau potable, de pratiquer alors une technique spécifique d'élimination de fluorure [2]. Parmi ces techniques, l'adsorption qui est, actuellement, en vogue et très utilisée en raison de son fonctionnement simple et de la disponibilité d'une gamme large d'adsorbants, tels que : l'alumine activée, l'argile, le charbon actif, les os calcinés et les coquilles d'œufs [3].

Le présent manuscrit comporte quatre chapitres :

- ❖ **Le chapitre I** concerne une étude bibliographique sur la problématique du fluor et en particulier dans les eaux. Ses propriétés, sa source, sa toxicité et ses normes admissibles ont été, également, évoquées ;
- ❖ **Le chapitre II** présente, brièvement, les différents procédés d'élimination du fluor décrits dans la littérature ;
- ❖ **Le chapitre III** décrit la procédure expérimentale et la méthode d'analyse utilisée ;
- ❖ **Le chapitre IV** est consacré aux interprétations adéquates des résultats expérimentaux obtenus.

Nous achevons avec une conclusion générale, qui résume l'essentiel des travaux obtenus.

CHAPITRE I
GÉNÉRALITÉS SUR LE
FLUOR

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LE FLUOR

I.1. Introduction

Le fluor est l'un des éléments les plus abondants de la croûte terrestre (0,06 - 0,09%). Comme tout oligo-élément, le fluor est nécessaire et bénéfique pour l'organisme humain à de faible concentration, mais toxique à plus fortes doses [4].

De manière générale, l'excès de certains produits chimiques dans l'eau est à l'origine de graves problèmes de santé. C'est le cas de l'aluminium (maladie d'Alzheimer), de l'arsenic (cancers cutanés), du cadmium (effets neurologiques) mais aussi des fluorures. Ces derniers sont à l'origine de graves pathologies connues sous le nom de fluoroses dont le degré de gravité est fonction croissante du taux d'ingestion de cet élément.

De nombreux pays possèdent des eaux dont la concentration en fluorures dépasse largement la norme indiquée par l'Organisation Mondiale de la Santé (O.M.S.), qui est de 1,5 mg/L. Des zones de fluorose endémique sont alors observées à travers le monde, le nombre de personnes affecté est estimé à plus de 70 millions [5].



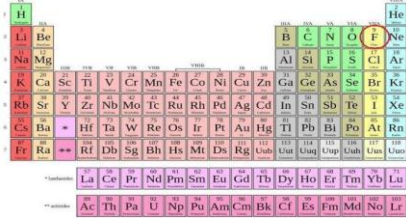
I.2. Carte d'identité

Aux conditions normales de température et de pression, le fluor est un halogène gazeux plus lourd que l'air, de couleur jaune-verdâtre, formé de molécule F_2 à odeur irritante et âcre [6].

Les fluorures alcalins et alcalino-terreux se présentent, généralement, sous la forme d'une poudre cristalline, blanche et inodore. Les plus utilisés de ces composés sont le fluorure de sodium et le fluorure de calcium [1].

Le fluor est le treizième élément en abondance de la croûte terrestre, de symbole F, de numéro atomique $Z = 9$ et de poids atomique $A = 19$, c'est le premier élément de la famille des halogènes. Il doit sa très forte réactivité à l'absence d'un électron sur une orbitale proche du noyau, lui procurant un niveau énergétique élevé et des propriétés chimiques et biologiques très remarquables. Il est, de ce fait, l'élément le plus électronégatif, très toxique et irritant qui a été isolé par le chimiste français Henri MOISSAN en 1886. Sa forme la plus stable est à l'état ionique F^- . Il est largement utilisé dans l'industrie de l'aluminium, mais aussi celles de la céramique et de verres, ainsi que dans la production de matières plastiques et isolantes [7]. Ses propriétés physiques et chimiques sont présentées dans le tableau suivant [8].

Tableau I.1 : Propriétés physiques et chimiques du fluor

Nome	Fluor
Symbole	F ₂
Fluor à l'état liquide à -196 °C	
Fluor a l'état solide	
Placement au tableau périodique	
Rayon atomique (F⁻)	0,71 pm
Rayon ionique (F⁻)	133 pm
Electronégativité	3.98
Série chimique	Halogène
Couleur	Jaune verdâtre claire
Masse atomique	18,998403163 g/mol
Masse volumique	1,696 g/L
Température critique	-129,02 °C
Nombre d'oxydation	-1
Configuration d'oxydation	2s ² 2p ⁵
Structure cristalline	Cubique
Point d'ébullition	-188,12 °C (1 atm)

I.3. Origine du fluor

I.3.1. Sources naturelles

Le fluorure (F⁻) est la forme anionique de l'élément fluor (F), l'halogène le plus électronégatif et le plus réactif. C'est pourquoi il n'est pas retrouvé dans la nature sous sa forme élémentaire mais se présente toujours sous un état d'oxydation. Il est naturellement présent dans la croûte terrestre et occupe le 13^{ème} ou le 17^{ème} rang dans l'ordre d'abondance soit une proportion de 0,032% de la croûte terrestre selon Fleischer (1953) cité par Weinstein et Davison (2004) [9]. On trouve les ions fluorure dans de nombreux sites [10, 11]:

- Certains gisements minéraux, au voisinage des roches volcaniques et dans les poussières environnantes. Les principaux minerais contenant du fluor sont: la fluorine (CaF₂) ou spath-fluor, la fluorapatite (Ca₅(PO₄)₃F) et les phosphates ;
- Sous forme de particules détachées des sols et entraînées dans l'atmosphère par les vents ambiants. Ces particules contenant du fluor seront véhiculées dans les eaux naturelles ;
- Dans l'eau de mer ;
- Dans les sources d'eau qui traversent les roches à forte teneur en fluor. La concentration en fluorure augmente de la superficie à la profondeur. Elle augmente aussi au voisinage des exploitations minières et dans les zones à forte pollution industrielle ;
- Dans les aliments d'origine végétale comme les fruits, le thé ou animale comme les produits de la mer.

Les concentrations de fluorures rencontrées dans le milieu naturel sont indiquées sur le tableau I.2.

Tableau I.2 : Concentrations naturelles des fluorures dans l'environnement

Paramètre	Concentration en fluorures
Sols sablonneux	20-76 mg/Kg
Sols argileux	~2 640 mg/Kg
Eau de mer	0,77-1,40 mg/L
Eau douce	5-6 mg/L
Air (résidentiel/rural)	0,17-5,1 µg/m ³
Végétaux	10 mg/Kg
Humain	0,1-1,5 mg/Kg

I.3.1.1. Sources minérales

La plus grande source naturelle est l'altération des minéraux riches en fluorures telles que la fluorapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$), la fluorite/fluorine (CaF_2) et la cryolite (Na_3AlF_6) (Tableau 1.3). La présence de fluorures peut influencer la solubilité minérale, ainsi les apatites ayant une forte proportion de fluorures sont plus solubles que les apatites pures [9]. Le fluorure se retrouve dans toutes les eaux naturelles à quelque concentration. L'eau de mer contient environ 1 mg/L, tandis que les rivières et les lacs présentent généralement des concentrations de moins de 0,5 mg/L.

Dans les eaux souterraines, cependant, les faibles ou fortes concentrations de fluorure peuvent se produire, en fonction de la nature des roches et l'apparition de fluorure de minéraux [12]. 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 [13].

La teneur en fluor de précipitations dépend pour beaucoup de la nature et de degré de liberté des polluants atmosphériques qu'elles contiennent. Par ailleurs, dans les eaux superficielles et souterraines cette teneur dépend de facteur plus nombreux, dont le principal est le degré de liberté et la solubilité des minéraux fluorés avec lesquels elles sont en contact.

La plus part des minéraux fluoré sont peu soluble et cette solubilité peut dépendre de celle des roches auxquelles ils appartiennent. Outre la présence et la solubilité de composés fluorés, d'autres facteurs jouent un rôle important dans la détermination de la teneur en fluor d'eaux superficielles ou souterraines données. On peut citer :

- La porosité des roches et des sols où l'eau circule et la vitesse de cette circulation ;
- La température à laquelle a lieu l'interaction entre les eaux et les roches ;
- La concentration de l'eau en ion H^+ et Ca^{2+} .

La teneur en fluor est généralement plus élevée dans les eaux alcalines, ainsi que dans les eaux plus chaudes que la normale [14]. L'hydrodynamique du système aquifère joue, quant à lui, un rôle important par le temps de contact entre l'eau et les roches. Ainsi, lorsque le flux des eaux souterraines est relativement lent, une nette augmentation des teneurs en Substance Totale Dissoute (TDS) et en fluor est observée.

Le rôle du climat est donc ici très important. Les faibles précipitations des régions arides entraînent, généralement, des temps de transfert de l'eau souterraine plus longs que dans les zones humides. Les temps de contact eau/roche plus long provoquent alors un enrichissement de l'eau en substances minérales.

L'importance de l'hydrodynamique du système est également notable, par la présence de quantité de fluor souvent plus fort en aquifère captif que dans les aquifères superficiel. En région aride, l'évaporation qui affecte les eaux superficielles et des sols, susceptibles de s'infiltrer, est aussi un facteur important de l'augmentation des concentrations des eaux souterraines [13].

Les fluorures sont présents, naturellement, dans l'eau à des teneurs généralement inférieures à 1 mg/L dans les eaux superficielles et qui peuvent atteindre parfois 10 mg/L voire, exceptionnellement, 100 mg/L dans des eaux profondes [15].

I.3.1.2. Sources volcaniques

Les volcans constituent la deuxième source naturelle de fluorures dans les eaux naturelles. Les panaches volcaniques sont constitués d'un mélange turbulent de gaz, de particules solides et de gouttelettes de solutions acides émis à haute température, pendant les épisodes éruptifs. Le fluor magmatique est alors libéré sous forme de fluorure d'hydrogène (HF) gazeux.

Toutefois, le fluorure d'hydrogène (gazeux) étant très soluble dans les magmas, seulement ~20% du HF gazeux, serait libéré dans l'atmosphère. En outre, la concentration décroît rapidement avec la distance en s'éloignant des points d'émission. Selon des données citées par l'O.M.S., la concentration en fluorure inorganique total dans l'atmosphère (gaz et particules) est très souvent inférieure à 0,05 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. On estime en effet à 60 - 6000 Kilotonnes les émissions globales annuelles de fluorures inorganiques par les volcans, ce qui est du même ordre de grandeur que les émissions anthropiques. En outre, les sites géothermiques constituent d'excellentes sources de fluorures dans les eaux naturelles. Dans de telles conditions, la solubilité du fluorure augmente avec la température et les fluorures peuvent, également, être ajoutés à l'eau souterraine par dissolution du fluorure d'hydrogène gazeux [9].

I.3.1.3. Aérosols marins

La troisième source naturelle de fluorure vers les continents est celle des aérosols marins, estimée à environ 20 kilotonnes de fluorures inorganiques chaque année [9]. Le tableau I.3, représente les formes habituelles de fluorures observées dans l'environnement.

Tableau I.3 : Formes habituelles de fluorure dans l'environnement

Nom	Formule chimique
Ion fluorure	F ⁻
Acide hydrofluorique	HF
Fluorite ou Fluorspar	CaF ₂
Fluorapatite	Ca ₅ (PO ₄) ₃ F
Fluorure de sodium	NaF
Acide fluosilicique (Fluosilicique, Hydrofluosilique, Hydrofluorosilicique)	2H ₂ SiF ₆
Fluosilicate de sodium	Na ₂ SiF ₆
Cryolite (Fluorure d'aluminium et de sodium)	Na ₃ AlF ₆
Fluorure d'aluminium	AlF ₃

I.3.2. Sources anthropiques

Les fluorures sont, également, libérés dans l'environnement (air, sol, eau) par diverses activités humaines, conduisant à une augmentation au-delà du bruit de fond naturel des fluorures dans les eaux. Leur concentrations peuvent atteindre plus de 100 fois la teneur naturelle en fluorures inorganiques dans les eaux de surface et souterraines, créant un risque écologique pour les organismes aquatiques.

L'utilisation intensive des engrais phosphatés (fluorapatite), d'insecticides ou d'herbicides, contenant des fluorures, en tant que constituant essentiel ou sous forme d'impuretés (cryolite, fluorosilicate de baryum), induit généralement une pollution des ressources en eau aux alentours des sols traités.

Les industries de l'acier, de l'aluminium, du verre, de la fabrication de briques et de tuiles, de la poterie et du ciment, la production de substances chimiques fluorées, la fonderie, le soudage et le brasage des métaux, représentent également une source potentielle de contamination en fluorure. Les émissions gazeuses tels que, le HF ou le SiF₄, peuvent se solubiliser au contact d'un milieu aqueux et intégrer le cycle de l'eau.

Environ 23500 tonnes de fluorures inorganiques sont libérées des sources anthropiques chaque année au Canada, alors que l'estimation pour les sources volcaniques du monde entier est de 60 à 6000 Kt par an. Dans l'état de Washington, aux USA, des teneurs élevées en fluorure ont été constatées, dans les puits situés aux alentours du site industriel [9].

I.4. Effet des ions fluorures sur la santé

Le Fluor dans les moindres quantités est un élément essentiel pour la minéralisation normal des os et la formation de l'émail dentaire.

Le fluorure est pratiquement présent dans tous les aliments, à des teneurs variables. Les céréales, les poissons, le sel, le thé, les boissons et les dattes sont les aliments les plus riches en fluorure. Ainsi, les ions fluorures ingérés sont rapidement absorbés à partir du tractusgastro-intestinal, sous forme d'acide fluorhydrique. Après absorption, le fluorure est rapidement distribué sous forme ionique par la circulation systémique. Il est rapidement éliminé du plasma par distribution et rétention dans les tissus minéralisés [16].

La partie qui échappe à l'incorporation dans les os et les dents est excrétée, rapidement, dans les urines. Le fluorure accumulé dans les tissus ne sont remis en circulation que très lentement. Ainsi, le contenu total en fluorure dans la dentine et les os tend donc à augmenter au cours de la vie. Bien que bénéfique (Prévention de la carie dentaire) et que son intoxication chronique soit rare, une prise excessive en fluorure, au-dessus des niveaux admissibles (1,5 mg/L), mène à la fluorose dentaire et squelettique [16].

L'intoxication de l'homme, se fait en consommant les boissons et les végétaux contaminés, mais aussi parfois par le contact direct avec la poussière du minerai des gisements phosphatiques [17].

Seul un traitement de défluoruration des eaux est capable de prévenir ces maladies, si tout le monde reconnaît la nécessité de traiter les eaux trop fluorées pour améliorer la santé publique. La réalisation du traitement choisi dépend des conditions économiques locales, des quantités d'eau à distribuer et de la pression exercée sur la population [1].

I.4.1. Effets bénéfiques

Le fluor est un élément essentiel à la vie humaine, il favorise la stabilité des dents et des os. Il pénètre dans l'organisme, sous la forme de fluorures, à travers l'eau de boisson, les aliments, l'air, les médicaments et les produits de beauté. Toutefois, il a été estimé que la plus importante source d'apport du fluor dans le corps humain est l'eau potable. En effet, l'eau de boisson fournit environ 1,5 mg de fluor par jour à l'organisme. Néanmoins, une teneur de 1 mg/L d'ions fluorures est, approximativement, la concentration désirable dans les eaux distribuées à la population pour assurer une santé dentaire optimale [18].

I.4.2. Effets toxiques**I.4.2.1. Intoxication aiguë**

L'ingestion d'une grande quantité de fluor, durant une courte durée, peut être à l'origine d'intoxication aiguë [19]. Cette intoxication se traduit par des nausées, 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 [18].

I.4.2.2. Intoxication chronique

L'intoxication chronique est plus répandue que l'intoxication aiguë. Cette intoxication est observée, principalement, chez les populations au voisinage des industries de raffinage de l'aluminium. Les manifestations générales d'intoxication chronique par le fluor sont principalement :

- ❖ Altération au niveau du squelette ;
- ❖ Troubles nerveux ;
- ❖ Altération de la fonction rénale ;
- ❖ Manifestation dentaires [19].

Les troubles n'apparaissent qu'à la suite d'ingestion prolongée et à des doses élevées de fluor (7 à 10 mg/L) [11].

A. La fluorose dentaire

La fluorose dentaire se définit par une altération des tissus dentaires durs par surcharge en fluor. Cette affection est consécutive à un apport excessif de fluor chez l'enfant pendant l'organogenèse des couronnes dentaires [20].

A faible dose, il exerce une action protectrice vis-à-vis de la carie dentaire mais à forte dose, il entraîne une hypominéralisation dentaire se traduisant par des taches de fluorose dentaire, connue sous le nom d'émail tacheté dont la gravité est proportionnelle à l'apport fluoré et pouvant réaliser un préjudice esthétique important [21].

Les instances médicales recommandent, dans le but de carioprotection, un apport total journalier d'agents fluorés égal à 0,05 mg/Kg, sans dépasser 1 mg. Cette altération dentaire peut apparaître si les quantités recommandées ne sont pas respectées [20].

Les lésions dentaires ont une grande valeur diagnostique. Il s'agit d'une dystrophie de l'émail dentaire due à la fixation du fluor. Elles sont caractérisées par la présence de tâches dépolies blanchâtres d'aspect crayeux. Ces dernières peuvent parfois présenter des stries jaunes, puis des tâches brunâtres laissant la place à de multiples zones brunes, déprimées,

irrégulières punctiformes ou linéaires. Ces lésions prédominent à la face vestibulaire des incisives. Cette dystrophie de l'émail dentaire atteint surtout les dents de la deuxième dentition et nécessite une intoxication au cours des six premières années de la vie, avec des concentrations dépassant 2 mg/L. Les dents de lait ne sont que rarement atteintes. Leurs lésions peuvent s'accompagner d'un retard d'apparition de la première molaire et des incisives ainsi que d'irrégularités d'implantation dentaire [22]. Généralement, bilatérale et d'intensité variable avec cinq stades évolutifs décrits par Dean en 1938.

La classification de la fluorose dentaire est résumée dans le tableau suivant.

Tableau 1.4 : Classification de la fluorose dentaire [23].

Description	Pondération	Type
L'émail présente une structure de type normal, translucide, semi-vitrée. La surface est lisse, brillante et de couleur généralement blanche crème pâle.	0	Email normal
On observe de légères aberrations par rapport à l'aspect translucide de l'émail normal, allant de quelques points blancs à de véritables taches blanches. Cette classification est utilisée dans les cas où l'on ne peut pas poser un diagnostic catégorique de fluorose à son stade le plus bénin, sans toutefois qu'on puisse considérer l'aspect des dents comme normal.	0,5	Fluorose douteuse
De petites zones opaques, ayant la couleur du papier blanc, sont dispersées de façon irrégulière à la surface de la dent, mais elles intéressent moins de 25 % environ de la surface totale. On range fréquemment dans cette catégorie les dents qui présentent une opacité blanche sur une longueur ne dépassant pas 1-2 mm environ à l'extrémité de la cuspide des prémolaires.	1	Fluorose extrêmement Bénigne
Les zones opaques blanches sont plus développées à la surface de l'émail, sans toutefois dépasser 50 % de la surface totale.	2	Fluorose bénigne
Toutes les parties émaillées de la dent sont atteintes et les faces exposées présentent une attrition marquée. Souvent, on observe des taches brunes inesthétiques.	3	Fluorose modérée
Toutes les faces émaillées sont atteintes et l'hypoplasie est tellement intense, que la forme générale de la dent peut-être altérée. Le principal élément diagnostique correspondant à cette catégorie consiste dans la présence de petites cavités, isolées ou confluentes. Les taches brunes sont nombreuses et la dent a souvent un aspect corrodé.	4	Fluorose sévère



Figure I.1 : Fluorose dentaire sévère : incisives centrales au stade 1, incisives latérales au stade 2, canines au stade 3 et prémolaires au stade 5. **Figure I.2 :** Fluorose dentaire : incisives centrales au stade 3, incisives latérales au stade 2

B. La fluorose osseuse

La fluorose osseuse résulte d'une intoxication prolongée par de fortes quantités du fluor. Les voies d'intoxication sont dominées par la voie hydrotellurique endémique ou sporadique, ainsi que l'inhalation prolongée de poussières ou de vapeurs fluorées responsables de la fluorose professionnelle. Des cas secondaires à la consommation de végétaux riches en fluor tels que le thé et à l'administration prolongée de médicaments riches en fluor ont été rapportés [24, 25].

La fluorose osseuse est souvent cliniquement la tente et découverte par radiologie. Chez un patient, les principaux signes cliniques sont les douleurs osseuses périphériques, qui sont souvent masquées par les douleurs neuropathiques et les déformations osseuses des os longs, avec une augmentation du risque de fracture par fragilité osseuse.

C'est une maladie grave, caractérisée par une masse osseuse basse et des altérations des os, c'est-à-dire, la décalcification du tissu osseux ou l'os devient poreux, léger, friable et cassant. Les symptômes les plus sévères tendent à toucher la colonne vertébrale dans les parties inférieures et portantes du corps.



Figure. I.3 : Cas de fluorose osseuse

C. Le fluorure et le cancer

La possibilité que la fluoration pourrait accroître le risque et de développer un cancer a été soulevée, par une série de rapports d'expériences chez la souris et par un rapport en 1975, tendant à démontrer la hausse globale des taux de mortalité par le cancer, parmi les 10 plus grandes villes américaines qui ont consommé l'eau fluorée, en comparaison avec d'autres 10 plus grandes villes américaines n'ont pas fluorée leurs eaux de consommation.

Par ailleurs, des chercheurs Japonais ont montré l'existence d'une corrélation entre le taux de fluorure de riz et la répartition géographique des décès lié au cancer. Ce résultat est rapporté à la quantité d'engrais phosphatés ajoutés sur les rizières. En effet, les engrais contenaient de 0,01 à 9,88% de fluorures. D'après ces études statistiques, ils ont conclu que le fluorure semble contribuer à l'atteinte par le cancer, mais reste incertain à cause des structures diversifiées des populations et de l'existence d'autres causes plus marquantes et plus favorisantes, pour l'apparition de cette maladie [26].

I.5. Fluorose endémique en Algérie

Malgré le peu de publications, certains travaux confirment qu'un pourcentage, non négligeable, d'habitants du sud algérien sont atteints par la fluorose dentaire. Pinet et al. (1961), ont entrepris une enquête dans la région du Souf où ils ont montré que, pratiquement, toute la population était atteinte de fluorose dentaire à degrés divers.

Selon Poey et al. (1976), l'intoxication fluorée chronique dans la région du Souf (eau de boisson contenant 3 à 5 mg/L du fluor), provoque des modifications du bilan biologique.

Ils attribuent cette intoxication fluorée à l'eau de boisson et à la consommation abondante de certains aliments riches en fluor, notamment les dattes et le thé.

En 1980, une enquête menée par l'INSP (Institut National de Santé Publique), dont quelques résultats apparaissent au tableau I.5 [17] :

Tableau. I. 5 : Pourcentage des habitants atteints de fluorose dans certaines régions du Sud-Algérien d'après L'I.N.S.P.

Localité	Pourcentage (%)
Ouargla	44
EL-Oued (ville)	20
Laghouat	3,2
Ghardaïa	1,3
Touggourt (ville)	18
Djamaa	36

CHAPITRE II

TECHNIQUES DE
DEFLUORURATION DES
EAUX

CHAPITRE II

TECHNIQUES DE DEFLUORURATION DES EAUX

II.1. Introduction

Le fluor est un élément chimique qui peut induire une intoxication aiguë ou chronique à manifestation osseuse, rénale, nerveuse et surtout dentaire. La norme admise varie dans un domaine de concentration de 0,7 à 1,5 mg/L pour des températures de 12 à 25 °C [17]. Nous exposerons, plus particulièrement, les méthodes relatives à la réduction du taux de fluorures dans les eaux de consommation [1]. Plusieurs méthodes ont déjà été étudiées, la plus traditionnelle étant le chaulage, c'est-à-dire l'ajout de la chaux, entraînant la précipitation du fluorure de calcium. Le traitement des eaux fluorurées deviendra de plus en plus une nécessité dans les années à venir.

II.2. Procédés de défluoruration

Les intoxications par les fluorures peuvent affecter aussi bien l'homme que la faune et la flore, qui vit dans les régions environnantes [27], ce qui fait une obligation pour trouver des techniques afin de réduire la teneur en fluorure dans les eaux potables. Les procédés de défluoruration sont résumés sur la figure suivante :

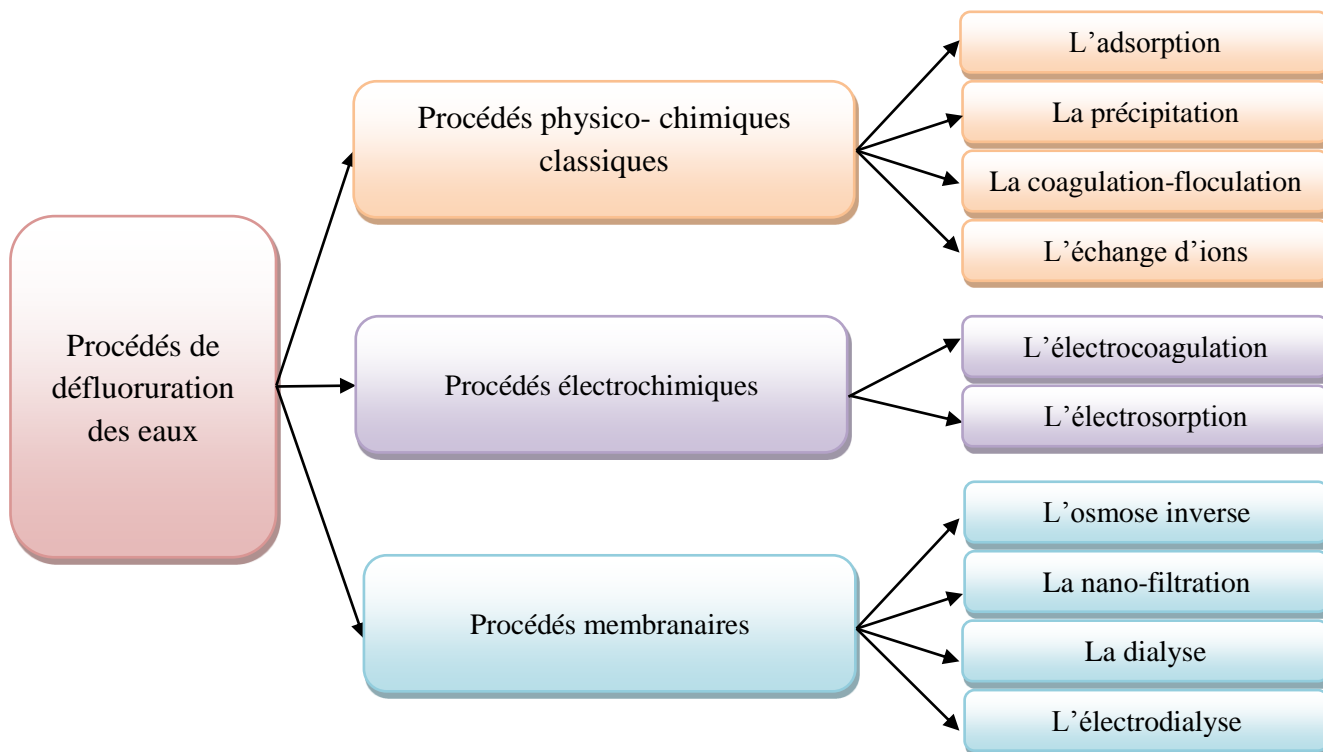


Figure II.1 : Procédés et techniques de traitement mises en œuvre pour réduire la teneur en fluorures dans les eaux potables

II.2.1. Défluoruration par procédés physico-chimiques

II.2.1.1. Adsorption

L'adsorption définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des ions ou des molécules (gaz, métaux, molécules organiques...) d'une manière plus ou moins réversible. Il y a transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide [28]. C'est un phénomène rapide qui aboutit à un équilibre entre la substance adsorbée et celle restante en solution. L'équilibre dépend de la concentration du soluté et de la surface du corps adsorbant [29, 30]. L'adsorption semble être une méthode plus attractive que les autres méthodes, en termes de coût, de la simplicité de la conception et de l'exploitation.

Il s'agit d'un phénomène de surface, dont la capacité d'adsorption dépend de la surface spécifique du matériau, de la nature de la liaison adsorbant - adsorbat, du temps de contact, du pH et de la concentration initiale en ions fluorures. De nombreuses études de défluoruration des eaux en utilisant comme adsorbants, le sulfate d'aluminium, de l'alumine activée, de la bentonite, du phosphate tricalcique, du charbon actif ou alumine activée ou d'argiles, ont été testés et ayant donné des résultats encourageants.

A. Types d'adsorption

Il existe deux types d'adsorption [31] :

- *L'adsorption physique (la physisorption)*: Réversible, qui ne modifie pas l'identité chimique des molécules adsorbées. C'est un phénomène général qui se produit avec tout système gaz solide ou gaz-liquide, quand les conditions de température et de pression sont convenables (où l'effet de l'agitation thermique est atténué) ;
- *L'adsorption chimique (la chimisorption)*: Irréversible, qui se caractérise par des liaisons chimiques entre l'adsorbat et des sites d'adsorption spécifique. Elle ne se produit que si les molécules de gaz et les atomes de surface peuvent former des liaisons fortes.

B. Isotherme d'adsorption

Pour la plupart des applications dans le traitement de l'eau, la quantité d'adsorbat adsorbée est, généralement, une fonction de la concentration en phase aqueuse et cette relation est communément appelée une isotherme [32].

Les isothermes d'adsorption sont effectuées, en exposant une quantité connue d'adsorbant dans un volume fixe de liquide à diverses concentrations d'adsorbat [32]. Comme,

elles peuvent être utilisées pour analyser la distribution des tailles des pores, la surface, le volume des pores, la force d'interaction entre la paroi fluide et d'autres propriétés [33].

Plusieurs modèles ont été utilisés pour décrire le phénomène d'adsorption, les plus utilisés sont ceux de Langmuir et de Freundlich.

- **Modèle de Langmuir**

Il n'est valable que pour une adsorption sur une seule couche où tous les sites d'adsorption ont un même niveau d'énergie, et accueillent uniquement une molécule d'adsorbat par site [34] ;

- **Modèle de Freundlich**

Ce modèle empirique peut aussi être appliqué, en considérant une adsorption non idéale sur des surfaces hétérogènes, comme dans le cas d'une adsorption à couches multiples [35] ;

- **Modèle Langmuir-Freundlich :**

Ce modèle Langmuir-Freundlich, qui est une combinaison des équations de Langmuir et de Freundlich, est utilisé pour les surfaces hétérogènes [36].

C. Application à l'élimination des ions fluorure

- **Adsorption sur alumine activée**

L'alumine activée est obtenue par calcination sans dépasser 500°C, de l'alumine hydratée ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Elle fait partie des matériaux ayant la plus grande capacité de défluoruration. Elle assure de façon fiable une élimination spécifique de l'ion fluorure (>80%) avec une élimination quasi-totale du fer présent dans la solution [1]. La technique utilisée met en œuvre la percolation d'une eau chargée en ions fluorures sur un lit d'alumine activée, permettant la rétention de ces ions [37]. Le pH et l'alcalinité sont des facteurs qui affectent la capacité d'adsorption, la réaction suivant montre l'influence de la valeur du pH :



- **Adsorption sur la bauxite activée**

La bauxite a une bonne capacité de défluoruration. Une étude a montré que plus de 90% du fluor a été retenu pour un temps de contact de 4h, un pH de 7 et une dose d'adsorbant de 25 g/L [37].

- **Adsorption sur le charbon actif**

Le charbon actif est l'adsorbant le plus fabriqué par des processus de carbonisation, suivis des processus d'activation dûment contrôlés de plusieurs matériaux (bois, charbon, noix de coco, résidus pétroliers, margine, etc.).

- **Adsorption sur les argiles**

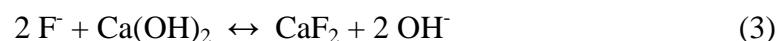
La structure de l'argile permet de déterminer la charge sur sa surface, et le type d'échange qui peut se produire avec les ions en solution. Généralement, plus la surface de l'argile est chargée positivement, plus le rendement d'adsorption est meilleur (la capacité d'adsorption est fortement dépendante du pH).

II.2.1.2. Précipitation

Le procédé de défluoruration par précipitation est efficace surtout pour des concentrations élevées en ions fluorures. Ce procédé est basé sur la formation de composés insolubles. On peut favoriser la précipitation des ions fluorures, sous forme de CaF_2 , en ajoutant des coagulants comme, la chaux (Ca(OH)_2), le sulfate de calcium (CaSO_4) ou le chlorure de calcium (CaCl_2) [17]. Par ailleurs, il peut rester des excédents de réactifs de précipitation dans l'eau traitée, ce qui altère sa qualité et nécessite des étapes supplémentaires de traitement. Mais les coûts restent élevés en raison de la nécessité d'importants ouvrages de génie civil et de grandes quantités de produits chimiques [38].

- **Précipitation à la chaux**

La technique habituelle pour éliminer le fluor consiste à le précipiter sous forme de fluorure de calcium CaF_2 . La source de calcium habituellement employée est la chaux Ca(OH)_2 , mais peut être également un mélange chaux / chlorure de calcium ou encore le chlorure de calcium CaCl_2 utilisé seul, selon les équations suivantes :



Cette technique ne permet pas d'obtenir une concentration en ions fluorures qui soit conforme avec les limites de potabilité en eau potable, lorsque la dureté calcique est inférieure à 200 mg/L.

La quantité résiduelle d'ions fluorures est fonction de la solubilité de la fluorine. Le niveau théorique d'abattement correspond à la limite de solubilité de CaF_2 , qui est de l'ordre de 16 mg/L à 20°C soit 8 ppm de F^- .

L'inconvénient majeur avec cette technique est la faible solubilité de l'hydroxyde de calcium, qui requiert un excès de produit chimique pour obtenir une précipitation complète.

II.2.1.3. Coagulation -Floculation (Technique de Nalgonda)

La technique la plus reconnue est la technique Nalgonda, utilisée en Inde : de l'aluminium et de la chaux sont ajoutés avec de l'hypochlorite de calcium pour désinfecter, il y a ensuite floculation, sédimentation et filtration. Il est possible d'utiliser cette méthode à domicile (dans des seaux) ou à une échelle plus importante en unité de traitement pouvant traiter quelques m³ [39]. Le coût de cette technique est modéré.

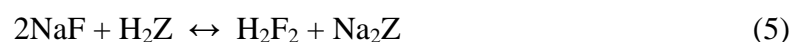
II.2.1.4. Echange d'ions

Il s'agit d'un procédé cyclique pouvant ramener le fluor à l'état de traces [40], c'est le procédé le plus indiqué dans le traitement des eaux [17]. Cette technique enlève les ions fluorures jusqu'à 90-95% et retient le goût et la couleur d'eau [17].

Pour défluorurer une eau, l'échange d'ions utilise des résines ioniques ayant une certaine affinité pour l'ion fluorure. Les résines échangeurs d'ions, possèdent des anions ou des cations mobiles, susceptible d'être échangés réversiblement avec des anions de même nature. Pour défluorurer une eau, on la fait passer sur un échangeur anionique, fortement basique.

L'élimination est sélective avec 100 % de rendement pour l'élimination et la restitution de 90 % des autres ions majeurs. Ce procédé a été testé à l'échelle du laboratoire et du pilote [41]. Les résines actuelles sont souvent peu spécifiques [42]: l'affinité des résines est plus faible pour les fluorures que pour les sulfates SO₄²⁻ ou les hydroxydes OH⁻. L'eau de départ doit être peu chargée et la concentration initiale ne devant pas dépasser 10 ppm.

- Elimination des ions sodium par une résine cationique :



- Elimination de H₂F₂ par une résine anionique :



Les résines préparées perdent leur activité après plusieurs utilisations. Les problèmes du coût de leurs régénérations limitent fortement l'utilisation de ce procédé. Le tableau II.1 présente la sélectivité de différents anions par rapport à la sélectivité de l'ion hydroxyde pour deux types courants de résines anioniques.

Tableau II.1 : Sélectivités relatives des anions sur résines anioniques fortes

Anions	Type 1 (-CH ₂ N(CH ₃) ³⁺)	Type 2 (-CH ₂ N(CH ₃) ₂ C ₂ H ₄ OH ⁺)
OH ⁻	1	1
I ⁻	175	17
NO ₃ ⁻	65	8
Cl ⁻	22	2,3
HCO ₃ ⁻	6	1,2
F ⁻	1	0,3

Les problèmes du devenir ou de l'élimination des réactifs régénérant et des coûts de régénération des résines limitent fortement l'utilisation de ce procédé [43, 38]

II.2. 2. Défluoruration par procédés membranaires

Une membrane est une barrière de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur, qui sous l'effet d'une force de transfert, va permettre ou interdire le passage de certains composants entre deux milieux qu'elle sépare [38, 44].

Pour la défluoruration, les procédés de séparation sur membranes qui peuvent être utilisés sont : l'osmose inverse(OI), la nano-filtration (NF), la dialyse et l'électrodialyse.

II.2.2.1. L'osmose inverse (OI)

Cette méthode est la moins onéreuse pour éliminer de 90 à 99% des contaminants d'un fluide [45] et permet d'éliminer la quasi-totalité des sels minéraux présents en solution, elle présente un grand intérêt dans le dessalement des eaux [17].

Les membranes osmotiques sont perméables à l'eau, mais imperméables pour tous les corps dissous à l'état moléculaires ou les particules colloïdales, pour cette raison s'appellent des membranes semi perméable [17].

Le principe de l'osmose inverse consiste à appliquer, du côté du compartiment le plus concentré, une pression hydrostatique (>30 bars) supérieure à la pression osmotique de l'eau. En inversant ainsi le phénomène d'osmose, on fait passer l'eau pure depuis le milieu concentré vers le milieu dilué [13]. L'eau alimentant la membrane à un débit (Q_a), sous une pression (P_a), une pression osmotique (π_a) et une concentration (C_a) se sépare en deux fractions, le perméat et le concentrât, à des débits Q_p et Q_c et des concentrations C_p et C_c , respectivement, selon le principe indiqué sur la Figure II.2.

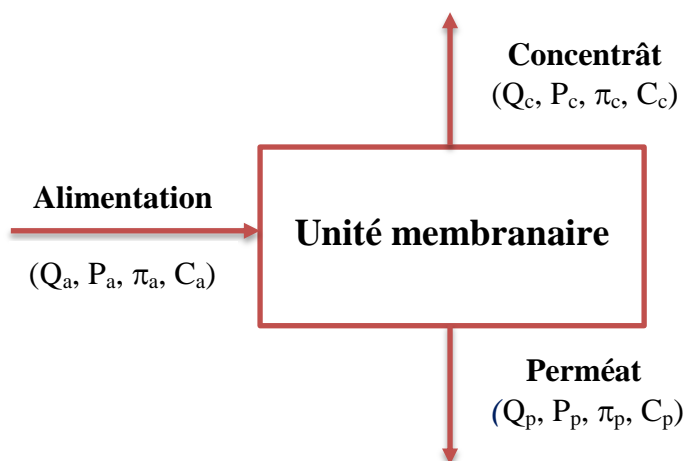


Figure II.2 : Principe de l'osmose inverse [17]

II.2.2.2. La nano-filtration (NF)

Son domaine d'application, compris entre l'osmose inverse et l'ultrafiltration. Une eau de minéralisation suffisante ne nécessitant pas de traitement ultérieur. Il s'agit de membranes dites de nano-filtration, qui permettent d'arrêter toutes les espèces présentes en solution de diamètre moyen voisin du nanomètre. Ce sont des membranes de type microporeux permettant des pressions ne dépassant pas 20 bars [46].

Ces membranes permettent de réaliser une rétention sélective de certains sels. La nano-filtration a été appliquée à l'élimination préférentielle des fluorures, en gardant une minéralisation suffisante de l'eau pour qu'elle soit directement potable [13].

Tableau II.2: Comparaison des différentes techniques séparatives à membrane.

	Osmose inverse	Nanofiltration
Diamètre des pores (nm)	< 0,5	1
Seuil de coupure (Da)	< 300	300 à 500
Débits spécifiques (L/h.m ²)	10 à 60	50 à 100
Pression appliquée (bar)	20 à 80	10 à 20

II.2.2.3. Dialyse et Electrodialyse

L'électrodialyse est un procédé de séparation mettant en jeu un champ électrique et des membranes sélectives. Il est possible par ce procédé de diminuer la concentration en fluor [41]. Grâce à la disposition alternée de membranes échangeuses d'anions (MEA) et de cations (MEC), les cations migrent vers la cathode en traversant les MEC et sont arrêtés par les MEA.

De même les anions migrent vers l'anode en traversant les MEA et sont stoppés par les MEC. Il en résulte une diminution de la concentration en espèces ioniques dans certains compartiments (diluât) et une augmentation dans les autres compartiments adjacents (concentrât) [47]. L'application de l'électrodialyse à l'élimination de fluorures dans les eaux permet d'abaisser les teneurs aux normes fixées [48], mais l'inconvénient est qu'il faut entièrement déminéraliser l'eau traitée, avant de pouvoir éliminer les fluorures.

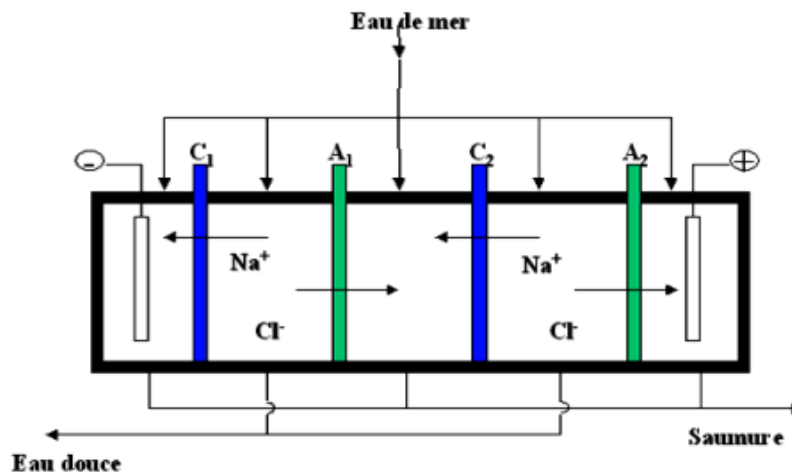


Figure II.3 : Principe d'un électrodialyseur

La dialyse par effet Donnan est un procédé fonctionnant en continu permettant, entre autres, de réduire la concentration d'espèces ioniques indésirables dans des solutions diluées [49].

II.2.3. Traitements électrochimiques

II.2.3.1. L'électrocoagulation (EC)

Les procédés d'électrocoagulation se présentent comme une alternative intéressante aux procédés classiques de défluoruration, dans le domaine de traitement des eaux usées et les eaux de consommation humaine [50].

Elle est basée sur la dissolution électrochimique d'une anode pour générer in situ le coagulant. Les anodes en aluminium et en fer sont les plus utilisées [17].

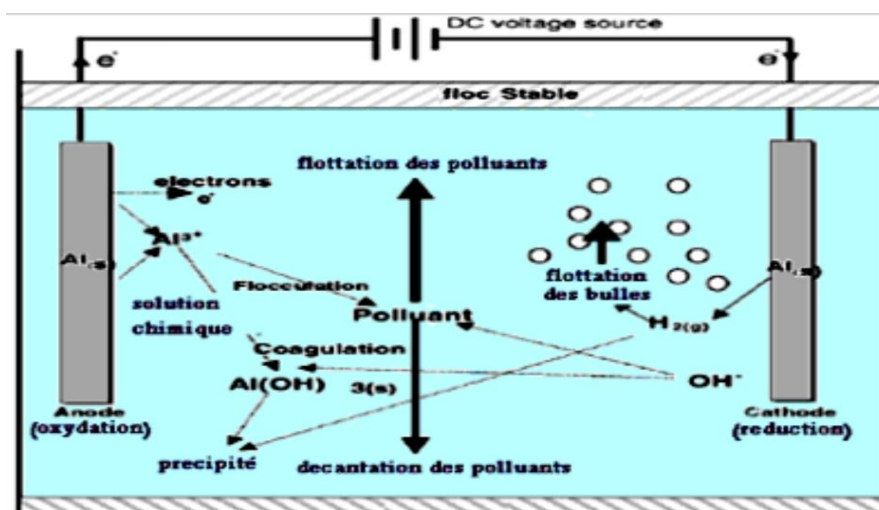
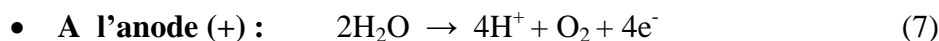


Figure II.4 : Schéma d'un procédé conventionnel d'électrocoagulation

La réaction de la formation d'oxygène par électrolyse de l'eau.



Les cations métalliques générés dans la solution, créent des complexes avec les ions hydroxydes.

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

II.2.3.2. L'électrosorption (ES)

C'est un phénomène de surface caractérisé par une adsorption en solutions dans lesquelles, la quantité de produits absorbée dépend du potentiel électrochimique appliqué à l'adsorbant. C'est la polarisation de la surface chargée des électrodes, qui induit le phénomène d'adsorption. Spécifiquement, quand un champ électrostatique externe est imposé à la surface des électrodes immergées dans une solution aqueuse d'électrolyte, les ions chargés sont forcés de se déplacer vers les électrodes de charge opposée, ayant pour résultat la formation de fortes doubles couches électriques près de la conductivité élevée et des surfaces superficielles élevées (Figure II.5) [51].

Le pH, la température, la concentration initiale de fluorure, et la dureté de l'eau ont un effet important sur l'efficacité du procédé. Appliquée à la défluoruration des eaux souterraines, ce procédé a réduit la concentration moyenne des ions fluorure de 3 mg/L à une concentration de 0.4 mg/L [52].

Divers matériaux sont utilisés (le charbon actif, les nano fibres de carbone, le graphène) comme source de carbone pour leur microporosité, leur surface spécifique, leur grande capacité d'adsorption et leur bonne conductivité électrique.

Ce procédé est intéressant d'un point de vue énergie, il fonctionne à faible potentiel (environ 1-1,5 V) comparé aux procédés conventionnels, tels que la distillation thermique, l'osmose inverse, l'échange ionique et l'électrodialyse. C'est aussi une technologie verte, qui ne nécessite aucun agent chimique pour la régénération [52].

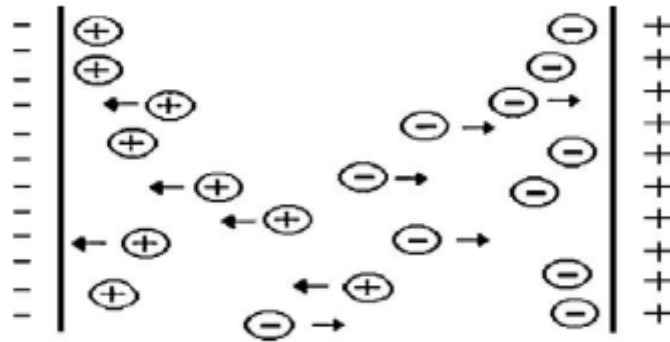


Figure II.5 : Principe d'électrosorption [A].

II.3. Méthodes d'analyse des fluorures

Le dosage de l'ion fluorure se révèle particulièrement délicat en raison de son comportement différent des autres halogénures, qui est dû à son caractère fortement électro-négatif.

Les méthodes de détermination de cet élément sont très nombreuses. Elles dépendent de la nature de l'échantillon à analyser et de sa teneur en fluor. Parmi les plus cités dans la littérature, on trouve : dosage volumétrique, dosage colorimétrique, dosage gravimétrique, dosage potentiométrique et dosage par électrode spécifique [53].

II.3.1. Dosage volumétrique

C'est une technique où la concentration d'une solution inconnue est déduite de la mesure d'un certain volume d'une autre solution de concentration connue.

Certains cations (thorium, zirconium, lanthane ...) forment des laques colorées stables en milieu acide au contact des réactifs organiques, tel le SPADNS. Cependant, en présence d'ions fluorures, ils donnent préférentiellement des sels complexes non ionisés. Il faut donc fixer la totalité des fluorures à l'état de fluothoration ou de fluozirconates avant qu'un excès de thorium ionisé permet la formation de l'eau colorée avec le SPADNS. Ce changement de coloration peut. Donc indiquer le terme du dosage des fluorures par le nitrate de thorium [54].

II.3.2. Dosage colorimétrique

En milieu tamponné à pH 3.5, le complexe rouge formé entre les sels de lanthane et l'alizarine vire au bleu en présence d'ions fluorures par formation d'un complexe ternaire. L'intensité de la coloration obtenue est proportionnelle à la quantité d'ions fluorures mise en jeu. Notons que le fluor est souvent sous forme de composés ne réagissant pas avec les réactifs utilisés pour le dosage. Il convient donc de le transformer en une forme permettant le dosage du fluor. Pour cela, on procède à une séparation des ions fluorures par distillation réalisée selon le procédé de WILARD et WINTER : méthode basée sur la libération de l'acide fluorhydrique des fluorures par action de l'acide sulfurique ou perchlorique, et sur sa transformation en présence de silice en acide fluosilicique entraînable à la vapeur d'eau. Cet acide est isolé par distillation et recueilli dans de la soude diluée ou il s'hydrolyse en fluorure de sodium [55].

II.3.3. Dosage gravimétrique

La gravimétrie est une méthode quantitative basée sur la détermination de la masse d'un composé pur auquel l'analyte est apparenté chimiquement. Elle peut permettre de trouver soit la nature d'un composé (par la quantité de l'un de ses ions), soit la quantité d'une substance dans un mélange. On déplace l'équilibre vers les produits, favorisant ainsi une réaction quantitative [56].

II.3.4. Dosage potentiométrique

La potentiométrie est d'une grande facilité d'emploi et autorise des mesures directes. Elle peut s'utiliser dans une échelle étendue de 0.1 à 1000 mg/L. C'est une méthode de titrage durant laquelle on mesure le potentiel électrique d'une solution entre deux électrodes (électrode indicatrice et électrode de référence) en fonction du volume de titrant ajouté, dans le but de déterminer la concentration d'une espèce chimique dans cette solution.

Dans le cas d'un dosage par étalonnage ou par ajouts dosés, la mesure est toujours faite à courant nul (l'électrode indicatrice n'est parcourue par aucun courant lors de la mesure) [57].

II.3.5. Dosage par électrode spécifique

On a choisi ce procédé pour le dosage des ions fluorures, car il présente beaucoup d'avantage dont :

- La rapidité (on peut analyser plusieurs échantillons en temps court) ;
- La simplicité (technique facile à maîtriser) ;
- La reproductibilité (les erreurs dépassent rarement 0,8%) ;
- La sensibilité (l'électrode au fluorure n'est pas sensible aux divers cations, ni à la plupart des anions connus, sauf à l'ion hydroxyle qui interfère de façon notable l'électrode et elle est 10 fois plus sensible à l'ion fluorure qu'à l'ion hydroxyle).

Pour doser les ions fluorures, il est nécessaire de travailler en milieu tamponné légèrement acide, à un pH compris entre 5 et 6 [58].

CHAPITRE III




MATERIELS ET METHODES


CHAPITRE III

MATERIELS ET METHODES

Dans ce chapitre, nous allons présenter les matériels, les procédés, les méthodes d'analyse et les réactifs utilisés dans cette étude. Les essais ont été effectués au laboratoire de " Génie des Procédés " de l'Université de Bouira.

III.1. Matériels utilisés

Matériel	Photo	Marque
Balance analytique	 A white analytical balance with a digital display showing 0.0000. It has a glass draft shield and a weighing pan.	KERN ABJ-NM/ABS-N
pH-mètre, muni d'une électrode combinée en verre	 A digital pH meter with a blue body and a red and black electrode assembly. The display shows 7.42. It is shown next to a beaker containing a yellow liquid.	Adwa
Plaque chauffante avec agitateur magnétique	 A white magnetic stirrer with a glass beaker containing blue liquid on top. The device has two blue knobs and a red power button on the front.	VELP

Bain marrie		Memmert
Appareil de Jar Test		WisStir Jar Tester
Electrode de fluor		
Potentiomètre		

III.2. Réactifs utilisés

III.2.1. Réactifs minéraux

- ❖ La solution de fluorure utilisée est préparée à partir de fluorure de sodium (NaF) sous forme de poudre concentrée à 98.5% ;
- ❖ La solution acide utilisée est préparée à partir d'un acide chlorhydrique liquide de pureté de 35 - 38% ;

- ❖ La solution basique utilisée est préparée à partir de pastille d'hydroxyde de sodium de 97% de pureté ;

III.2.2. Réactif naturel

Le réactif (l'adsorbant) utilisé dans cette étude est la poudre des coquilles d'œufs. On sait tous que les coquilles d'œufs sont des déchets naturels, mais d'un autre côté les coquilles d'œufs sont prises par beaucoup de personnes en raison de leur quantité impressionnante en calcium.

Aujourd'hui, les coquilles d'œufs et comme plusieurs polluants utilisables comme des matières premières pour la production des nouveaux matériaux écologiques au but de recyclage. Au tour de même but pour la défluoruration des eaux potables on a utilisé les coquilles d'œufs comme un adsorbant naturel. On va présenter quelques informations sur notre adsorbant et leur composition chimique, leur structure et caractéristiques principales qui sont donner l'avantage d'être un très bon adsorbant.

III.3. Les principales caractéristiques de l'adsorbant

III.3.1. La couleur

La couleur de la coquille est déterminée par la race des poules, il s'agit d'un facteur génétique. La coquille blanche est moins épaisse que la coquille brune



Coquilles blancs



Coquilles brunes

Figure III.1 : Les coquilles d'œufs de poule

III.3.2. Structure de la coquille

La coquille, compartiment le plus externe de l'œuf, permet les échanges gazeux respiratoires à travers ses pores, mais limite la pénétration des microbes tout en augmentant la résistance aux chocs et à l'écrasement, comme elle assure la protection de l'embryon contre les agressions extérieures. Elle représente environ 10% de son poids total et elle est poreuse et fragile.

La coquille d'œuf est formée de 95% de minéraux (carbonate de calcium surtout), 2.4% de matrice protéique (ovocalyxines, ovocléidines, glycosaminoglycanes, ostéopontine,...). Elle est divisée en 5 couches de l'intérieur vers l'extérieur : les membranes coquillières, la couche mamillaire ou couche des cônes, la couche palissadique, la couche des cristaux verticaux et la cuticule [59].

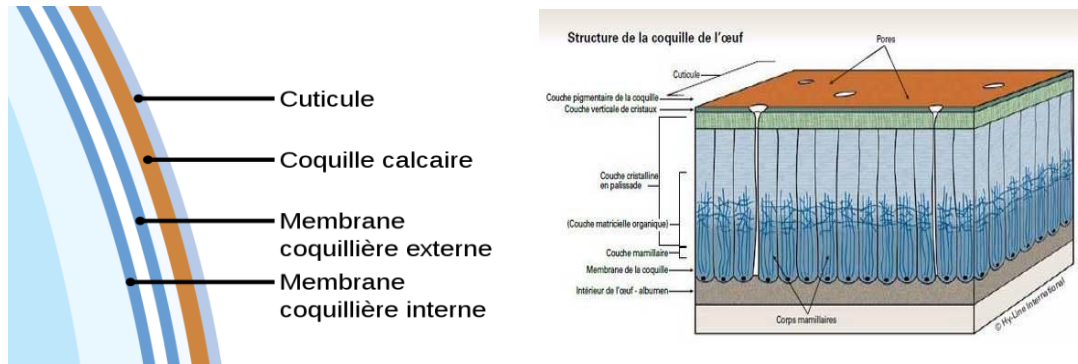


Figure III.2 : Anatomie de la coquille d'œuf de poule

III.3.3. Composition de la coquille

Le carbonate de calcium CaCO_3 (composé d'ions carbonate CO_3^{2-} et d'ions calcium Ca^{2+}) est le composé majeure de la coquille sous forme de calcite, il a la capacité d'adsorbé les ions du fluor.

Lorsque les coquilles d'œufs de poulet sont trempées dans une solution de fluorure, en raison d'échange des ions fluorure similaires avec des ions carbonate, il y a création d'un composé de fluorure de calcium sur la surface de la coquille.

III.3.4. Les avantages

Parmi les avantages liés à l'utilisation des coquilles d'œuf comme adsorbant pour l'élimination des fluorures, on trouve :

- ❖ Le faible coût par rapport aux autres adsorbants ;
- ❖ Disponibilité dans le monde entier, à cause de la large consommation humaine d'œufs ;
- ❖ Est un adsorbant naturel riche en calcite ;
- ❖ Facilité de préparation comme adsorbant au niveau du laboratoire (lavage, séchage, broyage).

III.3.5. Etapes de la préparation de la poudre de coquilles d'œufs

Les coquilles d'œufs utilisées ont subi les traitements suivants :

- ❖ Lavage à l'eau de robinet, afin de les débarrasser du blanc et du jaune ;
- ❖ Séparation manuelle de la membrane interne ;
- ❖ Séchage dans une étuve à 105°C durant 02 heures ;
- ❖ Concassage et broyage manuels des coquilles suivi d'un broyage électrique, afin d'obtenir une poudre très fine ;
- ❖ Tamisage de la poudre des coquilles au tamis à un diamètre inférieur à 50µm.

La figure suivant représente les étapes de préparation de la poudre de coquilles d'œufs de poule :

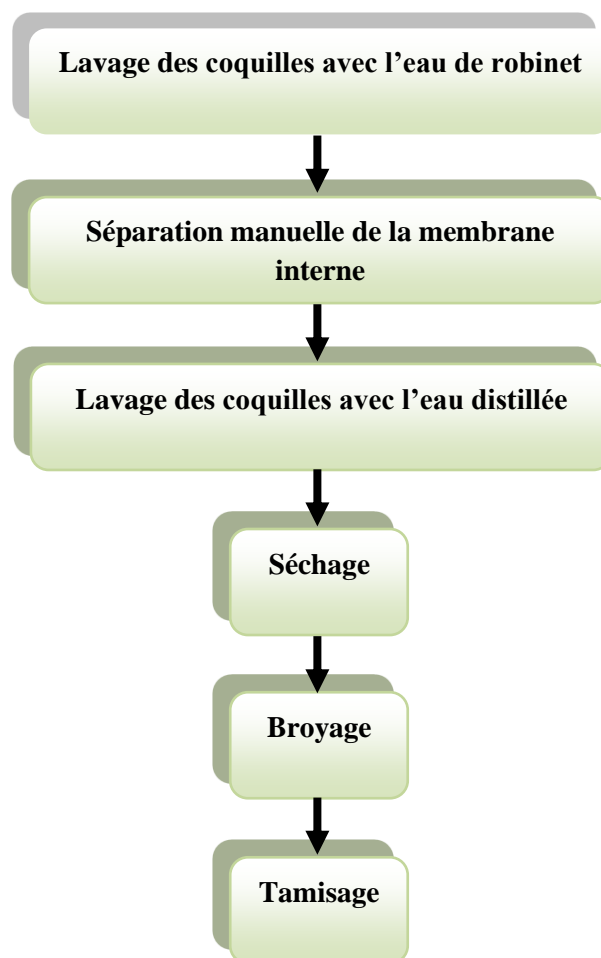


Figure III.3 : Préparation de la poudre des coquilles d'œufs

III.3.6. Détermination du point de charge zéro

Selon Bolger, le caractère acide ou basique d'une surface s'exprime par son point isoélectrique «Is» ou point de charge zéro « pH_{PZC} », défini comme étant le pH de la solution aqueuse dans laquelle le solide existe sous un potentiel électrique neutre. Le pH_{PZC} correspond au point où $\text{pH}_i = \text{pH}_f$.

- Si $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$, alors la charge nette est positive ;
- Si $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$, alors la charge nette est négative.

La détermination du pH_{PZC} consiste à placer 50 ml d'eau distillée dans des béchers et d'ajuster leurs pH (valeurs comprises entre 2 et 10), par addition de solution basique NaOH (0.1M) ou acide HCl (0.1M). Puis, on ajoute 1g d'adsorbant dans chacun des béchers. Ces derniers sont scellés et agités pendant 24 heures, à température ambiante. Après avoir atteint l'équilibre, les pH finaux ont été mesurés. Le pH_{PZC} est obtenu en traçant ($\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{initial}}$) en fonction du $\text{pH}_{\text{initial}}$



Figure III.4 : Dispositif expérimental pour la détermination du pH_{PZC} .

III.4. Etude de l'adsorption des ions fluorure

III.4.1. Préparation des solutions utilisées

❖ Solutions de 10, 20, 30, 35, 40 et 50 mg/L du fluor (F)

Nous avons préparé six (06) solutions de un litre à différentes concentrations du fluor. Après une heure d'agitation, nous les avons laissés reposer avant de les employer, en les réservant à l'abri de la lumière.

❖ Solution d'hydroxyde de sodium (NaOH, 0.1M)

Nous avons préparé 500 mL d'une solution de NaOH à 0.1 M. La masse de NaOH a été calculée à partir de la formule :

$$m = C. M. V \quad (III.1)$$

Avec :

C : Concentration de NaOH (mol/L);

M : Masse molaire de NaOH (g/mol) ;

V : Volume de la fiole (L).

❖ Solution de chlorure d'hydrogène (HCl, 0.1M)

Nous avons préparé 500 mL d'une solution de HCl à 0.1 M, à partir d'une solution mère d'HCl à 11.91 M. Puis, nous avons déterminé le volume de cette solution mère, en utilisant la formule :

$$C_1V_1 = C_2V_2 \quad (III.2)$$

Avec :

C : Concentration de HCl (mol/L) ;

V : Volume de la fiole (L) ;

Indice 1 : Solution fille ;

Indice 2 : Solution mère.

III.4.2. Essais d'adsorption en batch

Les solutions contenant le fluorure de sodium, à différentes concentrations initiales auxquelles nous avons ajouté différentes masses d'adsorbant (poudre des coquilles d'oeufs) ont été versées dans une série de béchers de 500 mL. Les échantillons sont maintenus sous agitation pendant 1heure à une vitesse de 100 tr/min et à une température de 25°C. L'étude cinétique est réalisée, en prélevant une quantité de la solution pendant un intervalle de temps de 10 min. Les effets étudiés par le dispositif de Jar test sont :

❖ Effet combiné de la masse d'adsorbant et de la concentration initiale du fluor sur l'abattement du fluor

Dans cette étude, nous avons préparé des solutions de 500 mL à pH = 7 et à T = 20°C, contenant une masse donnée de NaF à différentes concentrations du fluor (10, 20, 30, 35, 40 et 50 mg/L) avec une quantité de la poudre de coquilles d'œufs à différentes masses (0.5, 2, 4, 6, 8 et 10 g/L), que nous avons complété avec de l'eau distillée. Les solutions obtenues ont été agitées à une vitesse de 100 tr/min et des prélèvements ont été effectués chaque 10 min pendant une heure.

❖ Effet du pH

Nous avons préparé des solutions contenant 2 g de la poudre de coquilles d'œufs et une masse donnée de NaF à concentration du fluor de 10 mg/L, que nous avons complété avec de l'eau distillée, puis ajustées à diverses valeurs du pH (3.5, 4, 5.6, 6.1, 7 et 8) pendant un temps d'une (01) heure. Le pH de la solution est fixé par ajout de HCl (0.1 M) ou de NaOH (0.1 M) à l'aide d'un pH-mètre, sous agitation.

❖ Effet de la quantité d'adsorbant

Pour montrer l'effet de la quantité d'adsorbant sur l'adsorption du fluor, des expériences ont été menées pour une concentration initiale de 10 mg/L à pH =7, avec 0.5, 2, 4, 6, 8 et 10 g/L de la poudre de coquilles, à une vitesse d'agitation de 100 tr/min et à T = 20°C.

❖ Effet de la concentration initiale en fluor

Pour cette étude, des expériences ont été réalisées avec une quantité de 2 g/L de la poudre de coquilles d'œufs à laquelle nous avons ajouté des concentrations de 10, 20, 30, 35, 40 et 45 mg/L en fluor, puis agité à 100 tr/min pendant une (01) heure dont le pH a été ajusté à 7.

❖ Effet de la température

L'effet de la température sur le phénomène d'adsorption a été étudié, en utilisant le bain marie et en variant ce paramètre (15, 30, 35 et 40°C), pour un pH égal à 7. Les expériences ont été effectuées avec une concentration en fluor de 10 mg/L avec 4 g/L d'adsorbant, à une vitesse de 100 tr/min.

❖ Effet de la vitesse d'agitation

L'effet de la vitesse d'agitation sur l'élimination des fluors a été étudié, en utilisant des agitateurs magnétiques. Nous avons opté de travailler avec quatre valeurs de la vitesse (50, 100, 150 et 200 tr/min).

La suite des expériences ont été réalisées avec une concentration initiale de 10 mg/L en fluor avec 1g/L de la poudre de coquilles, à pH initiale égal à 7 et à T = 25°C.

III.4.3. Dispositif expérimental (Jar test)

L'adsorption a été réalisée avec le Jar test, en utilisant la poudre des coquilles d'œufs comme adsorbant et le fluorure de sodium (NaF) comme adsorbat. Le jar test consiste en une rangée de bécher alignés sous un appareillage, permettant de tous les agiter à la même vitesse.

Les différents béchers ont reçu une dose différente de réactifs et à la fin de l'expérience, on détermine quels sont les couples (quantités de réactifs / vitesse et temps d'agitation) qui permettent d'obtenir l'eau la plus limpide. Les floccs les plus gros et les mieux décantés. Le rendement d'adsorption R (en %) a été calculé à l'aide de l'équation suivante:

$$R (\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (\text{III.3})$$

Avec:

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L) ;

C_e : Concentration finale (à l'équilibre) de l'adsorbat (mg/L).

III.5. Méthode d'analyse et d'élimination des fluorures

Pour pouvoir éliminer les ions fluorures dans les eaux de consommation, il est recommandé de bien les analyser. Pour ce faire, on utilise la méthode potentiométrique.

III.5.1. Mesure de la teneur en ions fluorures par potentiométrie

Les fluorures sont mesurés à l'aide d'une électrode spécifique aux ions fluorures, en conjonction avec une autre électrode de référence et un pH-mètre avec un millivoltmètre intégré ou un ionomètre calibré de façon à donner, directement, la concentration des fluorures. Les échantillons sont mélangés à une solution tampon d'ajustement total : Total Ionic Strength Adjuster Buffer (TISAB). Cette solution nous permet de complexer les ions fluorures, d'ajuster la force ionique de la solution à analyser et de régler le pH à 5 - 5.5. L'étalonnage est réalisé en analysant une série de solutions étalons et en traçant les potentiels ainsi mesurés en fonction de la concentration des fluorures.

❖ Préparation de la solution étalon

On prépare une solution mère de 1g/L en faisant dissoudre 1g de NaF dans un litre d'eau distillée. Puis on fait des solutions filles étalons de 11, 22, 33, 38, 44 et 55 mg/L.

❖ Préparation de la solution TISAB

On fait dissoudre dans une fiole de 500 ml, qu'on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, le mélange suivant :

- 57 ml d'acide acétique ;
- 58 g de chlorure de sodium ;
- 0,3 g de citrate de sodium.

III.5.2. Principe de la méthode

Pour réaliser un dosage potentiométrique, il faut disposer :

- D'une électrode indicatrice dont le potentiel est fonction de la concentration de l'espèce active. En fait, le potentiel est fonction de l'activité de l'espèce, mais moyennant certaines précautions, il est possible de le relier directement à la concentration ;
- D'une électrode de référence dont le potentiel est constant ;
- D'un appareil de mesure, appelé potentiomètre, couplé ou non avec une burette automatique et un enregistreur. Dans le cas du dosage d'ions avec une électrode spécifique, le potentiel doit être mesuré avec une précision de 0,1 mV.

Lorsque, on effectue un dosage avec réaction chimique, la mesure du potentiel peut être effectuée à courant nul ou à courant imposé. Dans le cas d'un dosage par étalonnage ou par ajouts dosés, la mesure est toujours faite à courant nul (l'électrode indicatrice n'est parcourue par aucun courant lors de la mesure).

On commence par l'établissement d'une courbe d'étalonnage pour lier le potentiel électrique de la solution avec des concentrations du fluor connues. On utilise la méthode d'analyse potentiométrique sélective.

III.5.3. Procédure expérimentale

- Dans un bécher de 100 ml, on met à l'aide d'une pipette jaugée des quantités de 10 ml de chaque solution étalon (à différentes concentrations (11, 22, 33, 38, 44 et 55) et on rajoute à chacune d'elle 10 ml de solution TISAB, qui est utilisée pour éliminer l'effet des métaux présents dans la solution ;
- On trempe dans le bécher les deux (02) électrodes (électrode de référence et spécifique) ;
- On pose le bécher sur l'agitateur et on le met en marche, puis le voltmètre et on prélève la différence de potentiel donné par l'appareil, pour chacun des échantillons ;
- On trace la courbe du potentiel électrique E_{CS} par rapport au $\text{Log } C$.

Ainsi avec la courbe obtenue, qui est une droite de la forme $E = a \log C + b$ où E est le potentiel électrique de la solution et $\log C$ est la concentration en ions fluorures en temps T . On obtient dans les expériences d'adsorption des potentiels électriques des solutions choisies par rapport au temps d'agitation. Ces potentiels sont convertis en concentrations du fluor par l'utilisation de l'équation de l'étalonnage de manière $\text{Log } C = \frac{E-b}{a}$

CHAPITRE IV

RÉSULTATS ET DISCUSSION

CHAPITRE IV

RESULTATS ET DISCUSSION

IV.1. Introduction

Après les essais qu'on a exposé dans le chapitre précédant, on va résumer dans ce chapitre les résultats de chaque essai, qu'on va représenter, discuter et interpréter.

IV.2. Etude paramétrique de l'adsorption

IV.2.1. Influence de la concentration initiale du fluor

La variation de la concentration résiduelle des ions fluorure en fonction du temps de contact adsorbant-adsorbat est représentée sur la figure IV.1.

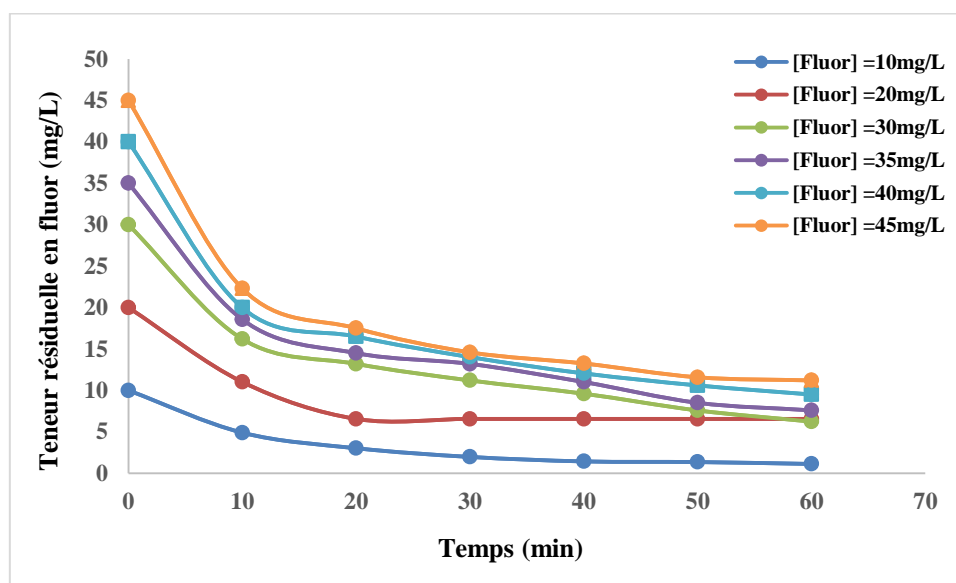


Figure IV.1 : Influence de la concentration initiale du fluor sur la cinétique de défluoruration ($\text{pH} = 7$, $v = 100 \text{ tr/min}$, $T = 26^\circ\text{C}$)

En comparant les courbes de la figure IV.1 par rapport à la valeur finale de la concentration résiduelle en ions fluorure, nous observons que la meilleure défluoruration est à faible concentration initiale du fluor (10 mg/L). Car à 60 min, une concentration résiduelle proche de la norme, à savoir 1.12 mg/L, est observée. La baisse de la teneur en fluor dans le filtrat traduit l'augmentation de la quantité du fluor adsorbée avec le temps. Ce processus s'explique par la disponibilité des sites d'adsorption de la poudre de coquilles d'œufs vis-à-vis des ions fluorure [60].

Nous pouvons déduire que dans une solution de fluorure de concentration 10 mg/L, une masse de 2 g de la poudre de coquilles d'œufs est suffisante pour nous donner une concentration résiduelle acceptable.

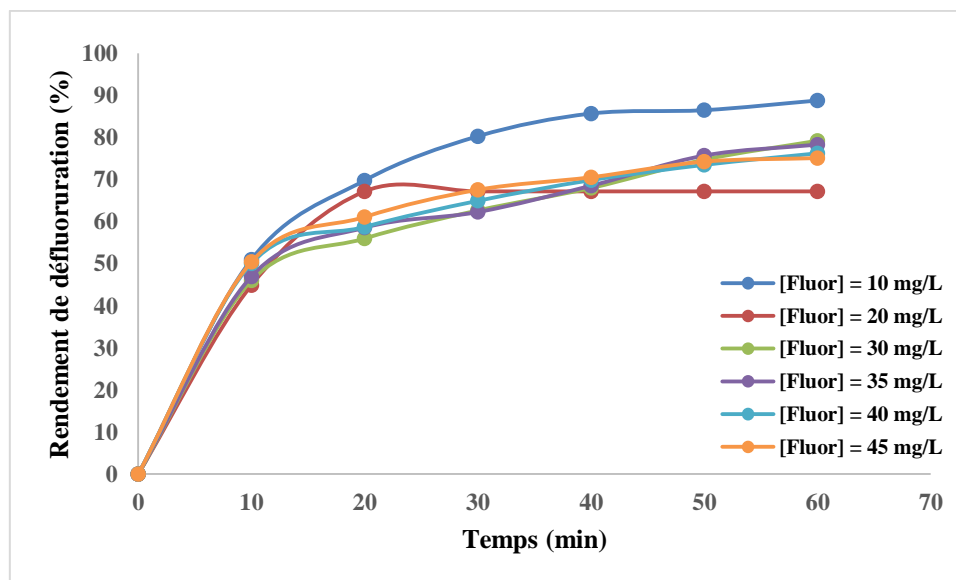


Figure IV.2 : Rendement de défluoruration en fonction de la concentration initiale du fluor ($\text{pH} = 7$, $v = 100 \text{ tr/min}$, $T = 26^\circ\text{C}$)

Le taux de défluoruration diminue avec l'augmentation de la charge du polluant. Le pourcentage d'adsorption des ions fluorure par notre adsorbant atteint son maximum à 88.8% selon la figure (IV.2).

Nous concluons que, lorsque la concentration initiale est faible la cinétique de défluoruration est plus rapide, et le rendement des ions fluorure n'est pas affecté par la concentration initiale en fluorures. Ce qui pourrait être considéré comme un avantage intéressant.

IV.2.2. Influence du pH

Le pH est un paramètre important, car il détermine la nature et la concentration de l'espèce « Fluor » dans le milieu, comme il agit sur l'état d'ionisation de l'adsorbant.

Dans les mêmes conditions de vitesse d'agitation 100 tr/min et de température 26°C , nous avons varié le pH sur une gamme allant de 3.5 à 8. Les résultats présentés sur la figure IV.3, ont montré qu'une faible adsorption des ions fluorure correspond au $\text{pH} = 8$ puis au $\text{pH} = 3.5$. En effet, une meilleure rétention a été enregistrée pour un $\text{pH} = 5.6$ avec une valeur de 0.84 mg/L.

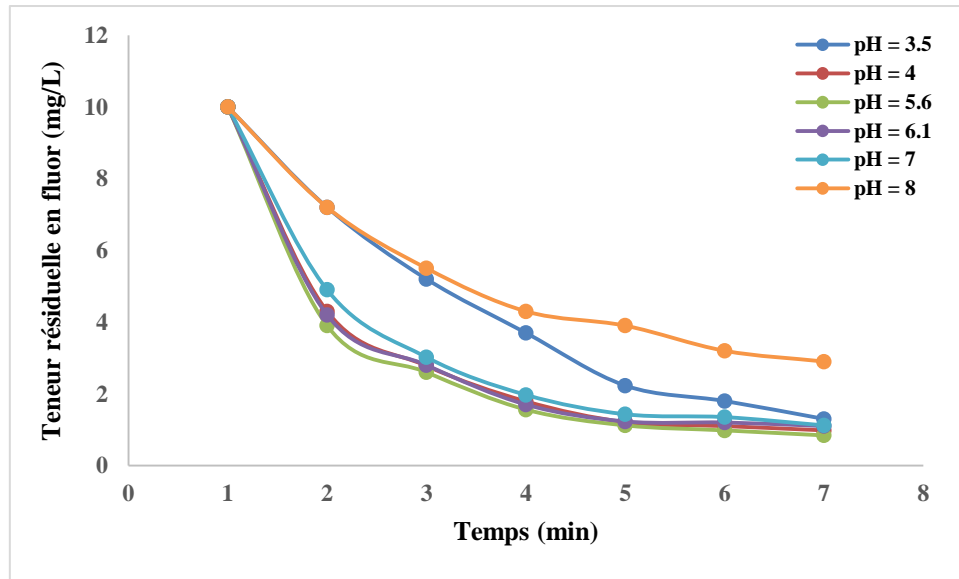


Figure IV.3 : Influence du pH sur la cinétique de défluoruration
($v = 100$ tr/min, $T = 26^{\circ}\text{C}$)

Lorsque la valeur du pH diminue, la surface de l'adsorbant est entourée par les ions H^+ , ce qui fait diminuer l'interaction des ions fluorures (polluant) avec les sites de l'adsorbant. Cela explique la diminution de la quantité adsorbée dans le domaine des $\text{pH} = [3.5 - 4]$. Et lorsque le pH augmente, la concentration en H^+ diminue ce qui engendre une bonne interaction entre les ions fluorure et les sites sur la surface de l'adsorbant [61].

La figure suivante nous donne les rendements de défluoruration pour chaque expérience, d'après ces courbes nous pouvons constater que le meilleur rendement de défluoruration est obtenu dans le domaine de $\text{pH} = 5.6$ avec un rendement de 91.6%.

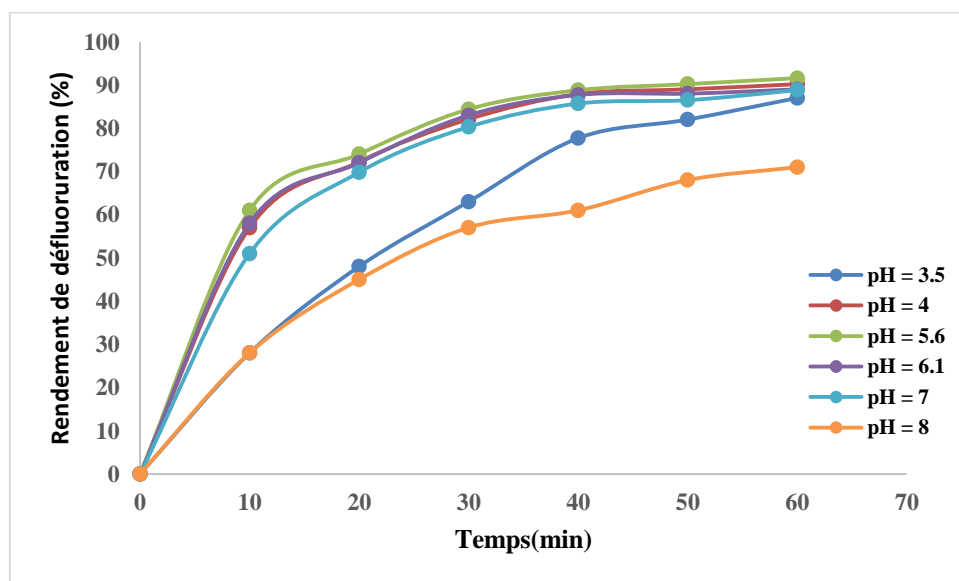


Figure IV.4 : Rendement de défluoruration en fonction du pH ($v = 100$ tr/min, $T = 26^{\circ}\text{C}$)

IV.2.3. Influence de la quantité d'adsorbant

Une diminution de la teneur résiduelle en ions fluorure avec l'augmentation de la quantité de l'adsorbant, au cours du temps, a été constatée sur la figure IV.5. Nous remarquons, également, que l'allure des courbes présente le même profil pour les différentes doses de la poudre des coquilles d'œufs [62].

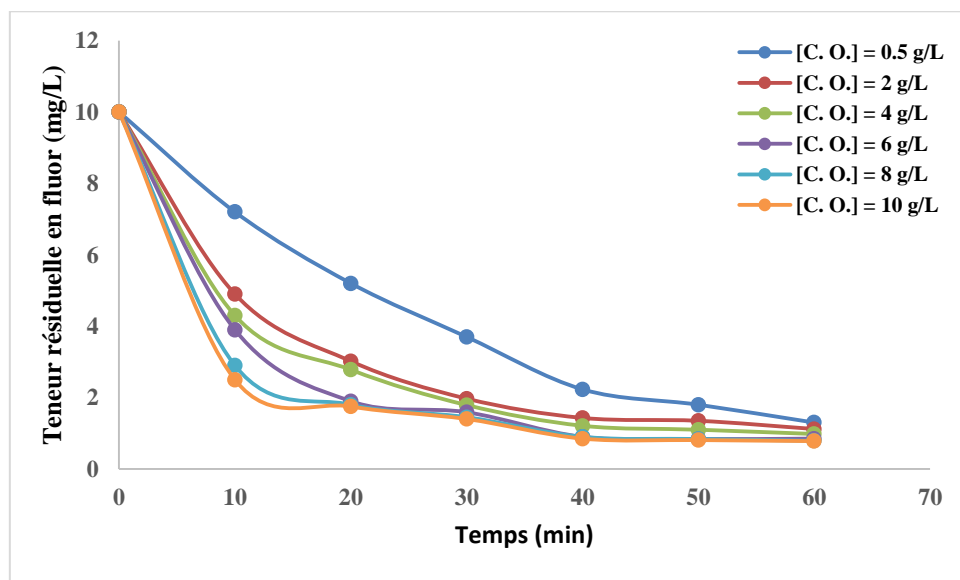


Figure IV.5 : Influence de la charge en poudre des coquilles d'œufs sur la cinétique de défluoruration (pH = 7, $v = 100$ tr/min, $T = 25^{\circ}\text{C}$)

Ces résultats montrent que la teneur résiduelle en ions fluorure diminue, brutalement, au bout de 30 min et ensuite, légèrement, jusqu'à atteindre 50 min, à partir de laquelle elle devient pratiquement constante.

Nous constatons, à partir de la figure IV.6, que le pourcentage d'élimination des ions fluorure augmente avec l'augmentation de la quantité de la poudre des coquilles d'œufs. Le meilleur rendement est de 92.2% pour une quantité de 10g/L d'adsorbant.

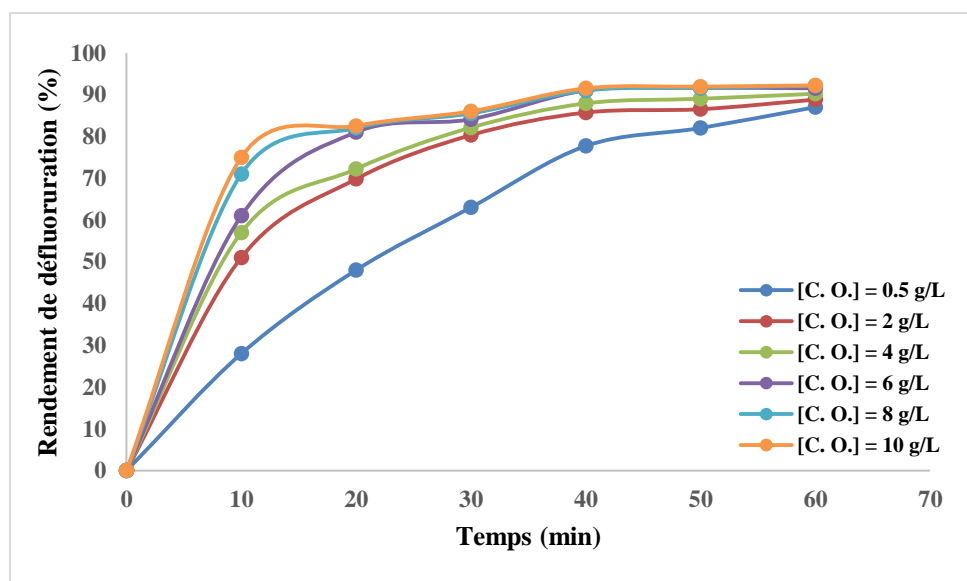


Figure IV.6 : Rendement de défluoruration en fonction de la charge en poudre des coquilles d'œufs ($\text{pH} = 7$, $v = 100 \text{ tr/min}$, $T = 25^\circ\text{C}$)

IV.2.4. Influence de la température

Les résultats obtenus, rapportés sur la figure (IV.7) où nous avons reproduits la concentration résiduelle en ions fluorure en fonction du temps de contact adsorbant/adsorbat à différentes températures, à savoir 15, 30, 35 et 40°C , montrent que la teneur résiduelle en ions fluorure diminue au cours du temps avec l'augmentation de la température, donc on peut déduire que la capacité d'adsorption est proportionnelle avec la température. Et que la meilleure défluoruration se fait à une température égale à 35°C pour une concentration finale des ions fluorure de 1.05 mg/L .

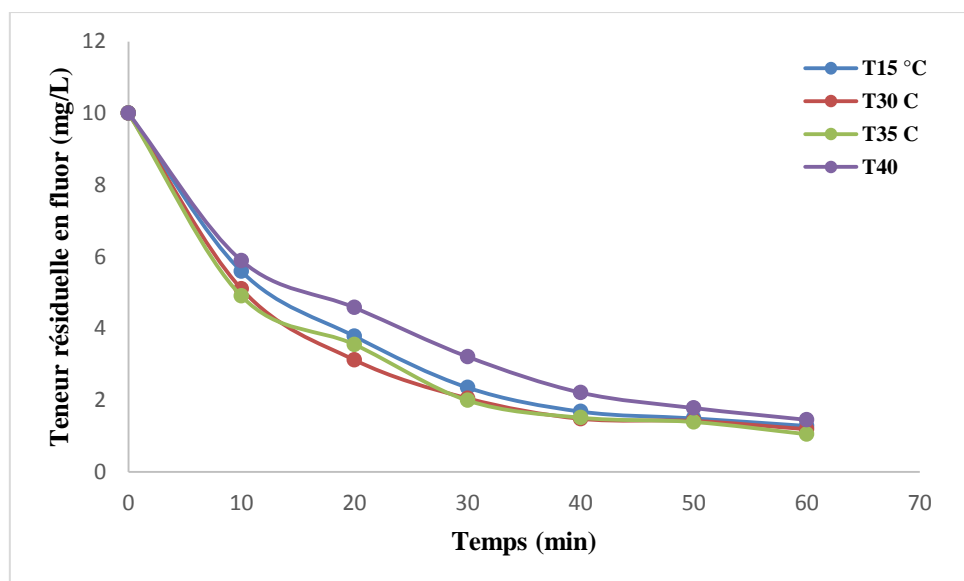


Figure IV.7 : Influence de la température sur la cinétique d'adsorption ($\text{pH} = 7$, $v = 100 \text{ tr/min}$)

Au stade initiale du contact solide - liquide, l'adsorption est rapide vu la disponibilité des sites d'adsorption et les ions fluorures peuvent interagir facilement, de sorte qu'un taux d'adsorption plus élevé est obtenu. Dans ce cas, une augmentation de la température favorise la diffusion des molécules à travers les particules de la poudre des coquilles d'œufs (l'adsorbant) [63].

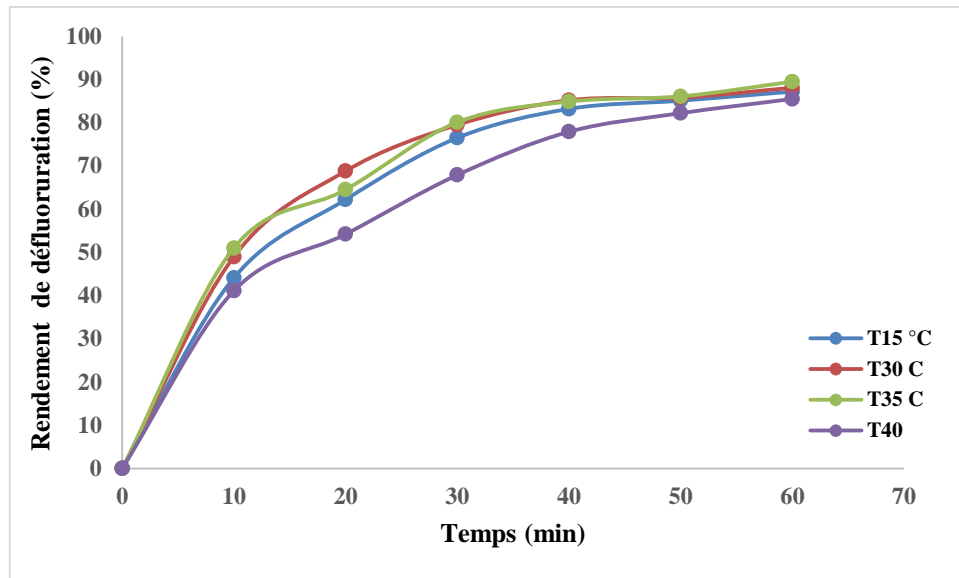


Figure IV.8 : Rendement de défluoruration en fonction de la température (pH = 7, v = 100 tr/min)

IV.2.5. Effet combiné de la masse d'adsorbant et de la concentration initiale du fluor sur l'abattement du fluor

D'après les figures IV.9, IV.10 et IV.11, nous distinguons une défluoruration importante pour une faible concentration initiale du fluor et une quantité plus élevée de l'adsorbant (poudre des coquilles d'œufs) et elle augmente jusqu'à l'équilibre.

Nous remarquons, également, que la plus faible teneur résiduelle en fluor (1.12 mg/L) est obtenue pour une quantité de 4 g/L d'adsorbant avec une concentration minimale des ions fluorure, à savoir, 10 mg/L.

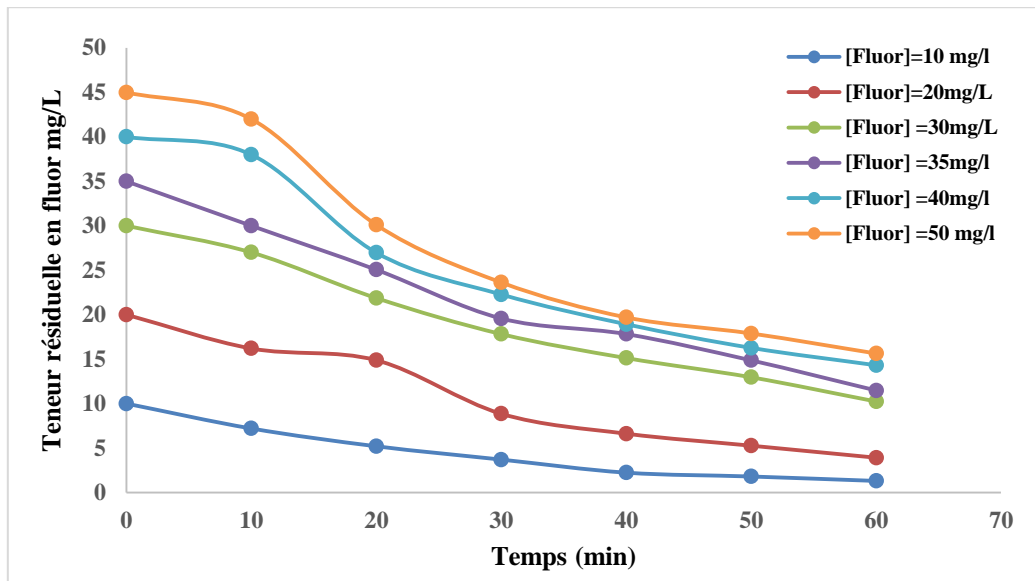


Figure IV.9 : Effet combiné de la masse d'adsorbant 0.5 g/L et de différentes concentrations de NaF en fonction du temps (pH = 7, v = 100 tr/min, T = 25°C)

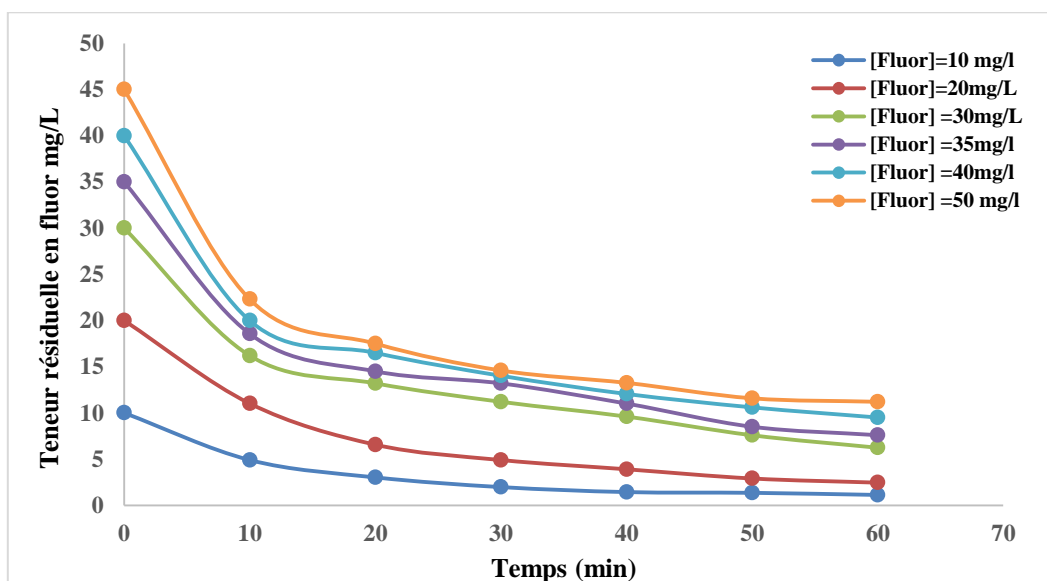


Figure IV.10 : Effet combiné de la masse d'adsorbant 2 g/L et de différentes concentrations de NaF en fonction du temps (pH = 7, v = 100 tr/min, T = 25°C).

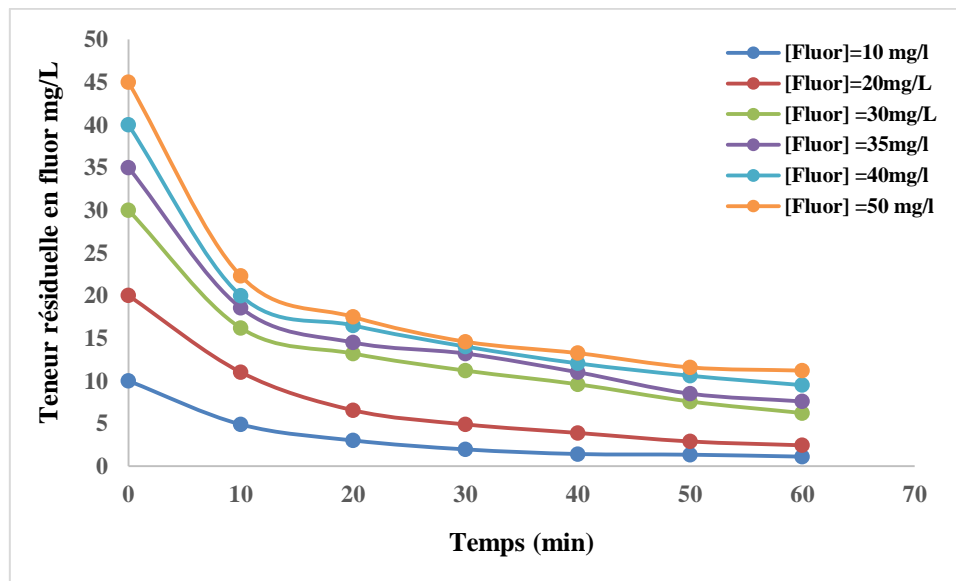


Figure IV.11 : Effet combiné de la masse d'adsorbant 4 g/L et de différentes concentrations de NaF en fonction du temps (pH = 7, v = 100 tr/min, T = 25°C)

IV.2.6. Influence de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation a été étudiée pour déterminer l'influence de ce paramètre sur l'efficacité d'élimination des ions fluorures.

La figure IV.12 montre que la défluoruration est beaucoup plus rapide lorsque l'agitation est importante. Cependant, on observe plus d'effet lorsque l'agitation atteint 100 tr/min. Cela prouve que, le transfert entre les ions fluorure en solution et l'adsorbant est réalisé très efficacement pour une vitesse d'agitation de 100 tr/min. Lorsque cette vitesse est faible, la solution contenue dans le réacteur n'est pas homogène, en particulier, la zone avoisinante les électrodes apparaît plus trouble, contrairement au reste du réacteur qui apparaît plus clair. Lorsque la vitesse d'agitation est importante la solution apparaît homogène, dans ce cas la concentration en fluorures diminue progressivement en fonction du temps [64].

Les résultats obtenus dans la figure IV.13, montrent que les rendements d'élimination des ions fluorure augmentent avec le temps d'agitation des solutions aqueuses et atteignent des valeurs maximales de l'ordre de 89.5%, pendant un temps d'équilibre de 60 minutes de contact. Au-delà de ce temps, nous pouvons observer une stabilisation de ces rendements pour chaque adsorbant.

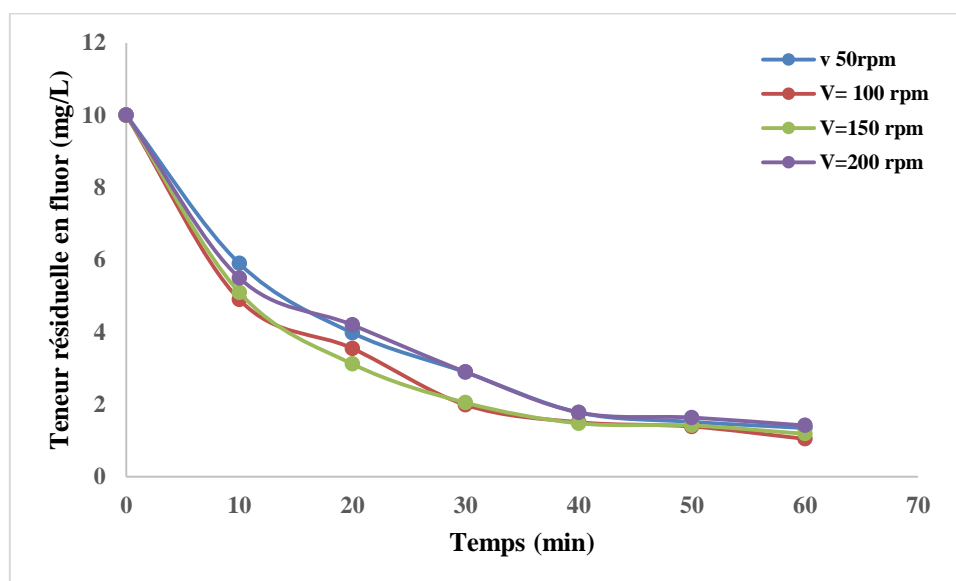


Figure IV.12 : Influence de la vitesse d'agitation sur la cinétique de défluoruration (pH = 7, T = 25°C)

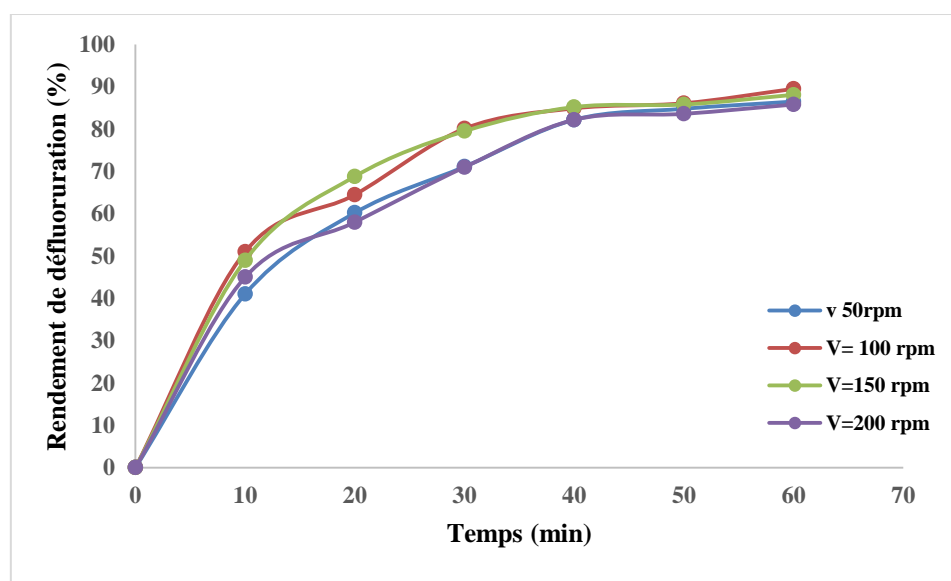


Figure IV.13 : Rendement de défluoruration en fonction de la vitesse d'agitation (pH = 7, T = 25°C)

IV.3. Détermination du point de charge zéro

Le pH du point de charge zéro (pH_{pcz}) est un paramètre très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout lorsque les forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes.

D'après les résultats obtenus sur la figure IV. 14, où nous avons reproduit le ($\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{initial}}$) en fonction du $\text{pH}_{\text{initial}}$, nous constatons que la valeur du pH_{PZC} de la poudre de coquilles d'œufs est proche de 8. Cette valeur nous donne un indice sur la valeur nécessaire du pH de la solution où les coquilles adsorbent les ions fluorure. Si le pH de la solution est supérieur au pH_{PZC} des coquilles d'œufs, la surface de l'adsorbant est chargée négativement. Ce qui implique une adsorption des ions fluorure défavorable, avec un faible taux de rétention.

Tandis que, pour un pH de la solution inférieur au pH_{PZC} , la surface d'adsorption est chargée positivement et les sites actifs à la surface de l'adsorbant sont protonés (+), ce qui favorise une adsorption des ions fluorure, qui sont chargés négativement.

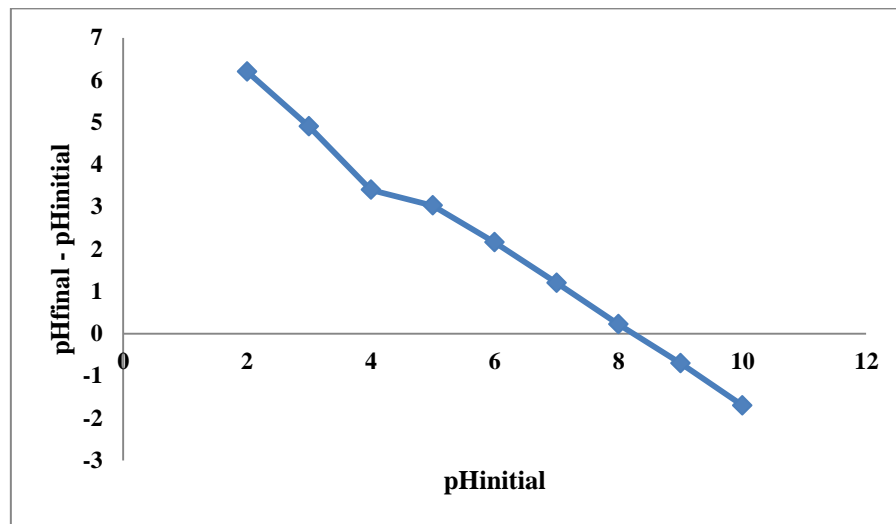


Figure IV. 14 : Point de charge zéro (pH_{PZC}) de la poudre de coquilles d'œufs

CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSION GENERALE

Notre travail a pour but de trouver une solution au problème de l'élimination de l'excès des ions fluorure présents dans les eaux destinées à la consommation humaine. Afin de résoudre ce problème, plusieurs méthodes ont été proposées, à savoir : adsorption, précipitation, échange d'ions, procédés membranaires, etc.

Les résultats obtenus, mettant en évidence l'adsorption des ions fluorure sur la poudre des coquilles d'œufs, comme adsorbant naturel, s'avèrent très satisfaisants et très intéressants. Plusieurs paramètres influençant l'efficacité de l'adsorption ont été mis en œuvre, tels que : la concentration initiale des ions fluorure, le pH, la quantité d'adsorbant, la température, l'effet combiné de la masse d'adsorbant et de la concentration initiale du fluor et la vitesse d'agitation.

L'étude de l'influence de la concentration initiale du fluor, nous a ramené à montrer que le taux de défluoruration diminue avec l'augmentation de la charge du polluant. Le pourcentage d'adsorption des ions fluorure par notre adsorbant atteint son maximum à 88.8%. La meilleure défluoruration est à faible concentration initiale du fluor (10 mg/L). Car à 60 min, une concentration résiduelle de 1.12 mg/L, est observée.

Concernant l'influence du pH, nous avons enregistré une meilleure rétention à pH = 5.6 avec une concentration résiduelle des ions fluorure égale à 0.84 mg/L. Une faible adsorption des fluorures est indiquée avec des pH très élevés (pH = 8) ou très faibles (pH = 3.5).

Nous avons constaté, que le pourcentage d'élimination des ions fluorure augmente avec l'augmentation de la quantité de la poudre des coquilles d'œufs. Le meilleur rendement est de 92.2 % pour une quantité de 10 g/L d'adsorbant avec une concentration résiduelle en fluor de 0.78 mg/L.

Les résultats obtenus, vis-à-vis de l'influence de la température, ont montré que la teneur résiduelle en ions fluorure diminue au cours du temps avec l'augmentation de la température, donc on peut déduire que la capacité d'adsorption est proportionnelle avec la température. Et que la meilleure défluoruration se fait à une température égale à 35°C pour une concentration finale des ions fluorure de 1.05 mg/L et un taux de défluoruration avoisinant 89.5 %.

Conclusion générale

Pour l'effet combiné de la masse d'adsorbant et de la concentration initiale du fluor, nous avons vu, également, que la plus faible teneur résiduelle en fluor (1.12 mg/L) est obtenue pour une quantité de 4 g/L d'adsorbant avec une concentration minimale des ions fluorure de 10 mg/L.

Et enfin, nous avons constaté que la quantité du fluor adsorbée est meilleure au voisinage de 90% à 100 tr/min.

La faisabilité technique d'élimination des ions fluorure à partir d'eaux chargées en fluorures, par adsorption sur la poudre des coquilles d'œufs a été montrée. La suite de cette étude sera consacrée à l'évaluation de la faisabilité économique du procédé choisi.

RÉFÉRENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1]- A. BenNasr, « Performances des procédés physico-chimiques et membranaires pour l'élimination des ions fluorure dans les eaux de forage : application aux eaux tunisiennes », Thèse de Doctorat, Université de Sfax, Tunisie, 2013.
- [2]- E. H. M. R. Gadj, C. Kane, M. N'doye, M. K. Mbacke, M. Faye, P. G. Faye, P. Mendy et C. M. Diop, « Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption du fluor en solution aqueuse sur les os calcinés », International Journal of Innovation and Scientific Research, 38(1) (2018) 30-43.
- [3]- J. V. Hinostroza Ramos, « Synthèse de métallophosphates poreux biosourcés pour des applications environnementales et biomédicales », Thèse de Doctorat en chimie des matériaux, Université de Haute Alsace, France, 2017.
- [4]- M. Pontié, J-C. Schrotter, A. Lhassani et C. K. Diawara, « Traitement des eaux destinées à la consommation humaine - Elimination domestique et industrielle du fluor en excès », Revue Fluor et environnement, N° 301-302 (2006) 2-8.
- [5]- F. Samb, S. Faty et A. Sarr, « Problématique du fluor dans l'alimentation en eau potable du Sénégal, analyse de la situation - proposition de solutions », Projet de fin d'étude en vue d'obtention du diplôme d'Ingénieur de conception, Ecole Supérieure Polytechnique, Université de Dakar, Sénégal, 2003.
- [6]- G. M. Whitford, « Plasma ion concentrations associated with acute fluoride toxicity. 18th annual session of the American Association for Dental Research », J. Dent. Res., 68 (1989) 335.
- [7]- M.C. Mustapha, « Spectrochimie et méthodes d'analyse, étude de la résistance au colmatage et de la rétention des composés toxiques par membranes », Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, Algérie, 2013.
- [8]- T. Romain, « Le fluor : action, toxicités et sources », Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, France, 2017.
- [9]- C. Guilleux, É. Kochoni, P.G.C. Campbell, J-F. Blais et C. Fortin, « Géochimie et écotoxicologie des fluorures dans les écosystèmes terrestres et aquatiques et méthodes de traitement : Revue de la littérature scientifique », Institut national de la recherche scientifique, Centre Eau Terre Environnement de Québec, Canada, 2015.
- [10]- F. Maatouk, B. Jmour, K. Ghedira, K. Argoubi et A. Abid, « Dental fluorosis in Kairouan », Tunisia Dental News, 5 (1998) 17-19.

Références bibliographiques

- [11]- M. Triller, J. Sommermater et S. Clergeau-Gurithault, « Fluor et prévention de la carie dentaire », Ed. Masson, Paris, (1992) 118.
- [12]- WHO, « fluoride in drinking water », IWA Publishing, London, 2006.
- [13]-M. Pierre, « Les eaux souterraines riches en fluor dans le monde », Maison de science de l'eau de Montpellier, France, 2002.
- [14]- O.M.S, « Fluor et santé, série de monographie », Genève, 2002.
- [15]- D. D. A. S. S, « Service santé environnement, France, 2000.
- [16]- R. Meenakshi, C. Maheshwari, « Fluoride in drinking water and its removal », Journal of Hazardous Materials, 137 (2006) 456–463.
- [17]- O. A. Ayachi, « Défluoruration des eaux potables d'Ouargla : Cas de la poudre d'os et de la chaux », Mémoire Master Académique, Université Kasdi Marbah - Ouragla, Algérie, 2017.
- [18]- C. H. Bismuth, F. Baud, F. Conso, S. Dally, J. P. Frejalle, R. Garnier et A. Jaeger, « Toxicologie Clinique », 5^{ème} édition, Paris, (2000) 555-933.
- [19]- J. J. Warren, M. Steven et D. Levy, « Systemic fluoride Sources, amounts and effects of ingestion », Dent Clin North Am, 43(4) (1999) 695-707.
- [20]- R. Arbab Chirani et H. Foray, « Fluorose dentaire : diagnostic étiologique Archives de pédiatrie » 12 (2005) 284-287.
- [21]- J-M. Edier, P. Monnet et R. Fabry, « Intérêt pour la prévention des caries dentaires, de la présence de fluor dans l'eau d'adduction. Suivi d'une population d'enfants scolarisés, âgés de 6 à 10 ans », Presse termale et climatique, 138 (2001) 139-149.
- [22]- A. Laatar, D. Mrabet et L. Zakraoui, « La fluorose en Afrique subsaharienne », Revue du rhumatisme, 70 (2003) 178-182.
- [23]- H. T. Dean, « The investigation of physiological effects by epidemiological method », Am. Adv. Sci, 19 (1942) 23-31.
- [24]- G. Bovin, P. J. Meunier et D. Kuntz, « Fluorose squelettique, ed. Maladies métaboliques osseuses de l'adulte », Paris : Médecine Sciences Flammarion, (1996) 449-461.
- [25]- J. E. Hallanger Johnson, A. E. Kearns, P. M. Doran, T. K. Khoo et R. W. Wermers, « Fluoride - related bone disease associated with habitual tea consumption », Mayo. Clin. Proc., 82 (2007) 719-724.
- [26]- G. Linquette, « Production, qualité, gestion et prix de l'eau potable : Application à la ville de Nantes », Thèse de Doctorat, Université de Nantes, France, 2003.

Références bibliographiques

- [27]- M. Mountadar, H. Garmes, A. Bouraji et M. Yousrani, « Contamination des eaux souterraines et des sols par les fluorures et leur impact à proximité des mines et d'usines d'exploitation des phosphates », Cahiers de l'Association Scientifique Européenne, Maroc, 5(1) (2000) 61-69.
- [28]- <https://www.suezwaterhandbook.fr/eau-et-generalites/processus-elementaires-du-genie-physico-chimique-en-traitement-de-l-eau> (processus élémentaires du génie physico-chimique en traitement de l'eau) « mécanisme d'adsorption ».
- [29]- J. E. Hallanger Johnson, A. E. Kearns, P. M. Doran, T. K. Khoo et R. W. Wermers, « Fluoriderelated bone disease associated with habitual tea consumption », Mayo. Clin. Proc, 82 (2007) 719-724.
- [30]- M. Srimulari, A. Pragathi et J. Karthikeyan, « A study on removal of fluorides from drinking water by adsorption onto low-cost materials », Environ. Pollut., 99 (1998) 285.
- [31]- Mémoire de Doctorat de l'université de Toulouse Sciences et Génie des Matériaux.
- [32]-https://fr.wikiversity.org/wiki/Thermodynamique_des_surfaces/Isothermes_d%27adsorption#Isotherme_d'adsorption_de_Freundlich
- [33]- S. A. Jahan, « Hydroxyapatite from waste materials for treatment of heavy metals in aqueous medium », Thèse de Doctorat, Université de Dhaka, Bangladesh, (2016) 176.
- [34]- A. Bhatnagar, M. Ji, Y. H. Choi, W. Jung, S. H. Lee, S. J. Kim, G. Lee, H. Suk, H. S. Kim et B. Min, « Removal of nitrate from water by adsorption onto zinc chloride treated activated carbon », Separation Science and Technology, 43 (2008) 886-907.
- [35]- B. Hameed et F. Daud, « Adsorption studies of basic dye on activated carbon derived from agricultural waste: Hevea brasiliensis seed coat », Chemical Engineering Journal, 139 (2008) 48-55.
- [36]- G. Crini et P-M. Badot, « Traitement et épuration des eaux industrielles polluées : Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique », Ed. Presses Univ. Franche Comté., (2007) 352.
- [37]- W. G. Nawlakhe, « Defluoridation of water with activated alumina: batch operations », Indian Journal of Environmental Health, 30 (1988) 262-299.
- [38]- M. Ponité, M. Rumeau, M. Ndiaye, C. Mar Diop, « 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) 27-36.

Références bibliographiques

- [39]- British Geological Survey et Wateraid, 2002. [mis à jour: en 2002]. *Water Quality Fact Sheet :Fluoride* [en ligne]. Disponible sur Internet, <<http://www.wateraid.org.uk/other/startdownload.asp?openType=forced&documentID=167>>, [consulté le 22/10/05].
- [40]- M. O. Simonnot [mis à jour : en 2005]. [en ligne]. Disponible sur Internet, <http://www.ensic.inplnancy.fr/LSGC/pagesweb/simonnot/Page_mosimonnot.htm>, [consulté le 10/11/05].
- [41]- P. Mariappan et T. Vasudevan, 2002. [mis à jour: en 2002]. *Domestic defluoridation techniques and sector approach for fluorosis mitigation* [en ligne]. Disponible sur Internet, <www.twadboard.com/photos/nletjune02_01.pdf>, [consulté le 05/12/05]
- [42]- M. Pontié, H. Buisson, C. K. Diawara et H. Essis-Tome, « Studies of halide ions mass transfer in nanofiltration - application to selective defluorination of brackish drinking water », *Desalination*, 157 (2003) 127-134.
- [43]- R. Meenakshi et C. Maheshwari, « Fluoride in drinking water and its removal », *Journal of Hazardous Materials*, B137 (2006) 456-463.
- [44]- H. Garmes, F. Persin, J. Sandeaux, G. Pourcelli et M. Mountadar, « Defluoridation of groundwater by a hybrid process combining adsorption and Donnan dialysis », *Desalination*, 145 (2002) 287-291.
- [45]- H. Nidal, A. Habis, N. Darwish et A.W. Mohammad, «Acomprehensive review of nanofiltration membranes: treatment, pretreatment, modelling and atomic force microscopy », *Desalination*, 170 (2004) 281-308.
- [46]- D. Georges, « Les séparations par membranes dans les procédés de l'industrie alimentaire, TEC & DOC, France, (1998) 59.
- [47]- M. Ponité, H. Buisson et H. Essis-Tome, « Studies of halide ions mass transfer innanofiltration application to selective defluorination of brackish water », *Desalination*, 157 (2003) 127-134.
- [48]- A. H. Bannoud et Y. Darwich, « Elimination des ions fluorure et manganèse contenus dans les eaux par nanofiltration », *Desalination*, 206 (2007) 449-456.
- [49]- M. Hichour , F. Persin, J. Sandeaux et C. Gavach, « Défluoruration des eaux par dialyse de Donnan et électrodialyse », *Revue des sciences de l'eau*, 12(4) (1999) 671-686.
- [50]- H. M. Djellouli, S. Taleb et D. Harra, « Qualité physico-chimique des eaux de boisson du Sud algérien : étude de l'excès en sels minéraux », *Cahiers d'études et de recherches francophones/santé*, 15(2) (2005) 109-112.

Références bibliographiques

- [51]- M. Mohapatra, S. Anand, B. K. Mishra, D. E. Giles et P. Singh, « Review of fluoride removal from drinking water », *Journal of Environmental Management*, 91(1) (2009) 67-77.
- [52]- O. Annane, « Amélioration de la technique de défluoruration par le nouveau procédé d'électrocoagulation bipolaire », Mémoire de Magister, Université de Tizi Ouzou, Algérie, 2011.
- [53]- M. J. Bunch, V. M. Suresh et T. V. Kumaran, « Fluoride and environment- a review », Procédure de la troisième conférence internationale sur l'environnement et la santé, Université de Madras, Inde, 2003.
- [54]- M. Ziati, « Adsorption et électrosorption de l'arsenic (III) sur charbon à base de noyaux de dattes activés thermiquement et chimiquement », Thèse de Doctorat, Université de Annaba, Algérie, 2012.
- [55]- F. Almardini, « Etude de l'adsorption du pesticide bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux : effet compétiteur des matières organiques naturelles », Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, France, 2006.
- [56]- A. Auckenthaler et U.V. Gunten, « Traitements de l'eau destinée à la consommation », Ed. Office fédéral de la santé publique, Berne, 2010.
- [57]- P. Loganathan, S. Vigneswaran, J. Kandasamy et R. Naidu, « Defluoridation of drinking water using adsorption processes », *Journal of Hazardous Materials*, Faculty of engineering and information technology, Australie, 2007.
- [58]- J. Salesse, « Etude de la variabilité des concentrations de fluorures dans des parcelles d'essais », Mémoire de Maîtrise, Université du Québec à Chicoutimi, Canada, 2008.
- [59]- K. Sasaki, M. Yoshida, B. Ahmmad, N. Fukumoto et T. Hirajima, « Sorption of fluoride on partially calcined dolomite », *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 435 (2013) 56-62.
- [60]- S. Nourou Diop, « Elimination partielle du fluor et de la salinité des eaux souterraines du bassin arachidier par nanofiltration et par adsorption sur argiles », Thèse de Doctorat, Université de Dakar, Sénégal, 2010.
- [61]- M. Abdallah, A. Hijazi, M. Hamieh, M. Alameh, J. Toufaily et H. Rammal, « Treatment of industrial wastewater using a natural and biodegradable adsorbent based on Eucalyptus », Laboratoire des Matériaux, Catalyse, Environnement et méthodes analytiques (MCEMA), Liban, 2016.

Références bibliographiques

[62]- N. Nordine, « Etude expérimentale du potentiel d'adsorption de polluants métalliques sur la sciure de bois brute et modifiée. Analyse cinétique et thermodynamique », Thèse de Doctorat, Université Djillali Liabès de Sidi-Bel-Abbès, Algérie, 2018.

[63]- M. Mazet, O. Dusart, M. Roger et D. Dussoubs-Marmier, « Elimination de colorants de l'industrie textile par des sciures de bois », Journal of Water Science, 1990.

[64]- M. Bennajah, « Traitement des rejets industriels liquide par électrocoagulation /électroflotation en réacteur airlift », Thèse de Doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse, France, 2007.

Résumé

Ce travail a pour objectif d'utiliser un adsorbant naturel riche en calcite, qui est la poudre des coquilles d'œufs pour l'adsorption des ions fluorure dans les eaux potable. Au tour de cette étude, plusieurs paramètres ont été optimisés tels que : la concentration initiale des ions fluorure, le pH de la solution, la quantité d'adsorbant et la température.

Les taux d'élimination du fluor peuvent atteindre des valeurs élevées (entre 88.8 et 92.2%) pour une concentration initiale de 10 mg/L en ions fluorures, à la température de 35°C pour un pH acide de 5.6 avec une quantité d'adsorbant de 10 g/L.

Cette étude nous confirme que la poudre des coquilles d'œufs est un adsorbant capable de donner de bons résultats qui sont conformes à la norme et il peut remplacer plusieurs adsorbant grâce à son caractère naturel.

Mots clés : Fluor, coquille d'œuf, défluoruration, adsorption.

Abstract

The aim of this work is to use a natural adsorbent rich in calcite, which is the powder of egg shells for the adsorption of fluoride ions in drinking water. During this study, several parameters were optimized such as: the initial concentration of fluoride ions, the pH of the solution, the amount of adsorbent and the temperature. The fluorine removal rates can reach high values (between 88.8 and 92.2%) for an initial concentration of 10 mg/L of fluoride ions, at a temperature of 35° C. for an acidic pH of 5.6 with an amount of adsorbent of 10 g/L.

This study confirms that egg shell powder is an adsorbent capable of producing good results that meet the standard and can replace several adsorbents due to its natural character.

Keywords: Fluorine, egg shell, defluoridation, adsorption.

المخلص

الهدف من هذا العمل هو استخدام مادة ماصة طبيعية غنية بالكالسيوم و هي مسحوق قشور البيض لامتصاص ايونات الفلوريد في مياه الشرب . خلال هذه الدراسة تم تحسين العديد من الاعدادات مثل : التركيز الاولي لايونات الفلوريد ، و درجة الحموضة للمحلول ، و كمية الممتزات و درجة الحرارة .

يمكن ان تصل معدلات ازالة الفلوريد الى قيم عالية (بين 88.8 و 92.2%) للتركيز الاولي 10 مجم / لتر في ايونات الفلوريد ، عند درجة حرارة 35 درجة مئوية لدرجة الحموضة 5.6 . مع كمية من الممتزات 10 جم / لتر. تؤكد هذه الدراسة لنا ان مسحوق قشور البيض مادة ماصة قادرة على اعطاء نتائج جيدة تتوافق مع المعايير و يمكن ان تحل محل العديد من الممتزات بفضل طبيعتها الطبيعية .

الكلمات المفتاحية : الفلور ، قشور البيض ، نزع الفلورة ، الامتزاز .