

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



Mémoire

Présenté par

M^{elle} BOURKAIB Nadia
M^{elle} HADJARI Assia

Pour l'obtention du diplôme de

MASTER

Filière: Génie des Procédés
Spécialité : Génie Chimique

<p>DEFLUORURATION DES EAUX A POTABILISER SUR COLONNE DE POUDRE DE MARBRE</p>

Soutenir le 07/07/2022

Devant le jury composé de :

Mr A. KETTAB	Professeur	UAMO, Bouira	Président
Mme A. ZAABAR	MCA	UAMO, Bouira	Examinatrice
Mr F. AOUDJIT	MCA	UAMO, Bouira	Examineur
Mme L. MANSOURI	MAA	UAMO, Bouira	Encadreur
Mr H. LOUNICI	Professeur	UAMO, Bouira	Co-Encadreur

Remerciements

Avant tout, nous remercions Dieu le tout puissant de nous avoir donné la santé, la volonté et la force pour mener à terme ce modeste travail, qui a été réalisé au laboratoire de Génie des Procédés de l'université de Bouira.

*Ce travail ne serait pas aussi riche et n'aurait pas pu avoir le jour sans l'aide et l'encadrement de **Mr H. LOUNICI** et **Mme L. MANSOURI** ; nous les remercions pour la qualité de leurs encadrements exceptionnels, pour leurs patiences, leurs rigueurs et leurs disponibilités durant la réalisation de ce travail.*

*Nous adressons, également, nos sincères remerciements aux membres de jury : **Mr A. KETTAB**, **Mme A. ZAABAR** et **Mr F. AOUDJIT**, pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre travail, en acceptant de l'examiner.*

Nous souhaitons témoigner notre gratitude envers tous les enseignants qui ont contribué à notre formation universitaire.

A nos familles, camarades et amis pour leurs soutien moral et encouragements pendant cette période, qu'ils trouvent ici notre sincère reconnaissance.

Dédicaces

À ma très chère mère

Quoi que je fasse ou que je dis, je ne saurai point te remercier comme il se doit. Ton affection me couvre, ta bienveillance me guide et ta présence à mes côtés a toujours été ma source de force pour affronter les différents obstacles.

À mon très cher père

Tu as toujours été à mes côtés pour me soutenir et m'encourager. Que ce travail traduit ma gratitude et mon affection.

À mes très chers frères et mes belles sœurs.

À mes amies et camarades.

BOURKAIB NADIA

Dédicaces

Je dédie ce travail

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 Ahmed et Ma mère Fatima

A mes frères et sœurs, pour leurs encouragements.

A tous les membres de ma famille, pour leurs soutiens.

A mon fiancé et ma seconde famille Dahmani.

A mes amies et camarades: Marcoua et Hassna.

Et a tous mes enseignants.

HADJARI ASSIA

LISTE DES MATIERES

<i>Liste des abréviations</i>	i
<i>Liste des figures et des tableaux</i>	ii
<i>Introduction générale</i>	01
CHAPITRE I : GENERALITES SUR LE FLUOR	
I.1 Carte d'identité	02
I.2 Les sources du fluor	04
I.2.1 Les sources naturelles	04
I.2.1.1 Les sources minérales	04
I.2.1.2 Les sources volcaniques	05
I.2.1.3 Aérosols marins	06
I.2.2 Sources anthropiques	06
I.3 La présence du fluor dans l'environnement	07
I.3.1 Le Fluor dans le sol	07
I.3.2 Le fluor dans l'air	07
I.3.3 Le fluor dans l'eau	07
I.3.4 Le fluor dans les produits alimentaires	09
I.4 Les effets des ions fluorure	09
I.4.1 Effets bénéfiques	10
I.4.1.1 Pour la carie dentaire	10
I.4.1.2 Pour l'os	10
I.4.2 Effets toxiques	11
I.4.2.1 Intoxication aiguë	11
I.4.2.2 Intoxication chronique	11
I.5 La distribution du fluor dans le monde	16
I.6 Le fluor en Algérie	18
I.7 Les normes d'ions fluorures dans les eaux potables	19
I.7.1 Normes de l'O.M.S.	20

1.7.2 Les normes Américaines d'ion fluorure en fonction de la température..... 20

CHAPITRE II : TECHNIQUES DE DEFLUORURATION DES EAUX

II.1 Définition de la défluoruration..... 21

II.2 Procédés de défluoruration des eaux..... 21

II.2.1 Procédés physico-chimiques classiques..... 22

II.2.1.1 L'adsorption..... 22

II.2.1.1.1 Isotherme d'adsorption..... 23

II.2.1.1.2 Facteurs influençant l'adsorption..... 25

II.2.1.1.3 Application à l'élimination des ions fluorures..... 26

II.2.1.2 La précipitation..... 27

II.2.1.3 La coagulation- floculation..... 28

II.2.1.4 L'échange d'ions..... 29

II.2.2 Procédés électrochimiques..... 29

II.2.2.1 L'électrocoagulation(EC)..... 29

II.2.2.2 L'électrosorption..... 30

II.2.3 Procédés membranaires..... 30

II.2.3.1 L'osmose inverse (OI)..... 31

II.2.3.2 La nanofiltration (NF)..... 32

II.2.3.3 La Dialyse..... 32

II.2.3.4 L'électrodialyse..... 33

II.3 Méthodes d'analyse des fluorures..... 33

II.3.1 Dosage volumétrique..... 34

II.3.2 Dosage colorimétrique..... 34

II.3.3 Dosage gravimétrique..... 35

II.3.4 Dosage potentiométrique..... 35

II.3.5 Dosage par électrode spécifique..... 35

CHAPITRE III : MATERIELS ET METHODES

III.1 Matériels utilisés..... 36

III.2 Réactifs utilisés 37

Liste des matières

III.2.1 Réactifs minéraux	37
III.2.2 Réactif naturel	37
III.3 Analyse texturale	38
III.3.1. Les masses volumiques.....	38
III.3.1.1 La masse volumique apparente	38
III.3.1.2 La masse volumique réelle	38
III.3.2 Volume poreux total et porosité	39
III.3.3 Détermination du point de charge zéro (pH_{PZC})	39
III.4. Etude de l'adsorption des ions fluorures.....	39
III.4.1. Préparation des solutions	39
III.4.2 Essai d'adsorption en colonne	40
III.4.2.1 Effet de la teneur initiale en fluor.....	41
III.4.2.2 Effet du pH	41
III.4.2.3 Effet de concentration de $CaCO_3$	42
III.4.2.4 Effet de la température.....	42
III.4.2.5 Effet du débit (vitesse de la pompe).....	42
III.4.2.6 Effet de la quantité (hauteur) d'adsorbant	42
CHAPITRE IV RESULTATS ET DISCUSSION	
IV.1 Analyse texturale.....	43
IV.2 Etude paramétrique de la rétention du fluor sur la poudre de marbre	44
IV.2.1 Effet de la teneur initiale en fluor.....	44
IV.2.2 Effet du pH.....	47
IV.2.3 Effet de l'alcalinité	48
IV.2.4 Effet de la température	50
IV.2.5 Effet du débit.....	52
IV.2.6 Effet de la quantité (hauteur) d'adsorbant.....	54
Conclusion général	56
Références bibliographiques	

Liste des abréviations

- *CI* : Continental intercalaire ;
- *CT* : Complexe terminal ;
- *EC* : Electrocoagulation ;
- *ISN* : Institut Sénégalais de Normalisation ;
- *INSP* : Institut National de la Santé Publique ;
- *MEA* : Membranes échangeuses d'anions ;
- *MEC* : Membranes échangeuses de cations ;
- *NF* : Nanofiltration ;
- *OI* : Osmose inverse ;
- *O.M.S* : Organisation Mondiale de la Santé ;
- *ppm* : Partie par millions (mg/L) ;
- *TDS* : Taux de Solides Dissous ;
- *UF* : Ultrafiltration.

Liste des figures et des tableaux

Liste des figures

Figure I.1	Fluor à l'état solide.....	04
Figure I.2	Fluor à l'état liquide.....	04
Figure I.3	La fluorose osseuse.....	15
Figure I.4	Cartographie mondiale des pays concernés par l'excès du fluor dans l'eau de boisson.....	18
Figure I.5	Les villes du Sud Algérien représentant un excès en ions fluorures.....	19
Figure II.1	Procédés et techniques de traitement mises en œuvre pour réduire la teneur en fluorures dans les eaux potables.....	22
Figure II.2	Etape de transfert de masse pour l'adsorption sur un solide poreux.....	27
Figure II.3	Schéma simplifié d'une opération de séparation membranaire.....	31
Figure II.4	Principe des phénomènes d'osmose et d'osmose inverse.....	32
Figure II.5	Notion de retentât et de dialysat.....	33
Figure III.1	La poudre de marbre utilisée.....	38
Figure III.2	Montage de mise en œuvre du procédé d'adsorption sur colonne.....	41
Figure IV.1	Point de charge zéro pH_{PZC} de la poudre de marbre.....	44
Figure IV.2	Evolution des teneurs résiduelles en ions fluorures à différentes teneurs en fonction du temps.....	45
Figure IV.3	Evolution du temps de percée en fonction de la concentration initiale du fluor	46
Figure IV.4	Evolution de la teneur résiduelle en ions fluorures en fonction de temps à des différentes valeurs de pH.....	47
Figure IV.5	Evolution du temps de percée en fonction du pH.....	48
Figure IV.6	Evolution de la teneur résiduelle en ions fluorures à différentes concentrations de $CaCO_3$	49
Figure IV.7	Evolution des temps de percée et de saturation à différentes concentrations de $CaCO_3$	50
Figure IV.8	Evolution de la teneur résiduelle en ions fluorures à différentes températures.....	51
Figure IV.9	Evolution des temps de percée et de saturation à différentes températures.....	51
Figure IV.10	Evolution de la teneur résiduelle en ions fluorures à différents débits.....	52
Figure IV.11	Evolution de T_P , V_P , T_S et V_S à différents débits	53
Figure IV.12	Evolution de la teneur résiduelle en ions fluorures à différentes hauteurs d'adsorbant.....	54
Figure IV.13	Evolution des temps de percée et de saturation à différentes hauteurs d'adsorbant	55

Liste des figures et des tableaux

Liste des tableaux

<i>Tableau I.1</i>	Les propriétés physicochimiques de fluor.....	03
<i>Tableau I.2</i>	Les différents minéraux de fluorure.....	05
<i>Tableau I.3</i>	Les contenues en fluorure dans quelques dérivés alimentaires.....	09
<i>Tableau I.4</i>	Classification de fluorose dentaire.....	14
<i>Tableau I.5</i>	La distribution du fluor dans le monde.....	17
<i>Tableau I.6</i>	Pourcentage des habitants atteints de fluorose dans certaines régions du Sud-Algérien d'après l'I.N.S.P.....	19
<i>Tableau I.7</i>	Les normes américaines de concentration en ion fluorure dans les eaux de boisson en fonction de la température.....	20
<i>Tableau II.1</i>	Différence entre adsorption chimique et adsorption physique.....	23
<i>Tableau III.1</i>	Matériels utilisés pour l'adsorption des ions fluorures.....	36
<i>Tableau IV.1</i>	Valeurs des paramètres caractéristiques de la texture de la poudre de marbre.....	43
<i>Tableau IV.2</i>	Volumes de percée V_p et de saturation V_s	46

INTRODUCTION GENERALE

A l'échelle internationale, la population augmente. Par conséquent, la demande en eau potable de bonne qualité est de plus en plus forte. Pour satisfaire cette demande, on doit recourir aux eaux sous diverses origines : superficielles et souterraines. Par ailleurs, la qualité chimique des eaux est en relation directe avec la nature géologique et les caractéristiques physico-chimiques des sols, avec lesquelles elles y sont en contact.

De nombreuses substances minérales sont indispensables à l'organisme, comme : le Calcium, le Magnésium, le Sodium, le Chlore, le Fluor, ...etc. D'autre part, l'apport en excès de ces substances peut avoir des effets néfastes sur la santé.

Le fluor est l'un des éléments qui joue un rôle crucial pour la santé, en particulier lors de la formation des dents pour les enfants. Mais néfaste, s'il est en quantité suffisamment élevée, dépassant la limite admissible. L'absence de fluorure dans l'eau potable est un des facteurs responsable de la carie dentaire. Cependant, sa présence en excès provoque la fluorose dentaire et osseuse. En outre, la consommation excessive de fluorure peut aboutir à diverses maladies, telles que : l'ostéoporose, l'arthrite, le cancer, des lésions cérébrales, le syndrome d'Alzheimer et les troubles de la thyroïde [1].

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. Il existe plusieurs méthodes physico-chimiques classiques de défluoruration de l'eau [2] : l'échange d'ions, le traitement par électrocoagulation/électrochimique, les procédés membranaires, la nanotechnologie et l'adsorption. Parmi ces procédés, ce dernier est la technique la plus adaptée et la plus utilisée, en raison de son fonctionnement simple et de la disponibilité d'une gamme large d'adsorbants [1] dont la poudre de marbre.

Ainsi l'objectif de notre travail est réduire la teneur des ions fluorures dans les eaux à potabiliser par la rétention sur colonne de poudre de marbre

Notre travail est reparti sur quatre chapitres :

- **Chapitre I** : présente les propriétés, les sources et les effets de fluorure ;
- **Chapitre II** : expose les différentes techniques de défluoruration appliquées aux eaux potables ;
- **Chapitre III** : concerne la description de la procédure expérimentale et de la méthode d'analyse utilisée ;

Introduction générale

- ***Chapitre IV*** : est consacré aux interprétations adéquates des résultats expérimentaux obtenus.

Nous achevons avec une conclusion générale, qui résume globalement notre travail.

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LE FLUOR

Le fluor est un élément très répandu dans la croûte terrestre et est présent aussi bien dans l'air, les aliments que dans les eaux naturelles. Il ne se rencontre jamais à l'état libre dans la nature en raison de sa grande réactivité, il se présente sous forme de fluorures.

Le fluor est nécessaire et bénéfique pour l'organisme humain à de faible concentration, mais toxique à plus fortes doses. Si 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, cela conduira à de graves problèmes de santé, connues sous le nom de fluoroses.

Plusieurs procédés sont utilisés pour éliminer l'excès du fluor dans l'eau comme la nanofiltration, l'électrodialyse, l'adsorption, la précipitation et les résines échangeuses d'ions.

1.1 Carte d'identité

Le fluor est le treizième élément en abondance de la croûte terrestre [3], de symbole F, de numéro atomique $Z = 9$ ($1s^2 2s^2 2p^5$), de poids atomique $A = 19$ et de poids moléculaire 18,99 g/mol. C'est le premier élément de la famille des halogènes, le fluor 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. On le rencontre surtout sous forme de fluorine CaF_2 , de cryolithe Na_2AlF_6 et de l'apatite du fluor $\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6$ [4]. Il est, de ce fait, l'élément le plus électronégatif et se trouve rarement sous sa forme de gaz verdâtre très toxique et irritant, qui a été isolé par le chimiste français HENRI MOISSAN en 1886 [5, 6].

Le fluor qui se présente sous la forme d'un gaz corrosif jaune pâle, réagit directement dans la plupart des cas, de manière violente avec tous les éléments hormis l'hélium, le néon et l'argent [7]. 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 du verre, ainsi que dans la production de matières plastiques et isolantes [8], de l'acier, de l'émail, de la brique, de la poterie et du ciment, comme il est utilisé dans la production de substances chimiques fluorées et d'engrais phosphatés, dans la fonderie, le soudage et le brasage des métaux. Le fluorure de sodium (NaF) est utilisé dans la préparation de divers pesticides [9].

Tableau I.1 : Les propriétés physicochimiques du fluor [10].

Les propriétés physicochimiques du fluor	Valeur
Etat physique (à 25 C°)	Gaz
Etat alimentaire	F, gaz
Masse molaire	18.9984032 g/mol
Masse volumique	1.696 g/L
Nombre atomique	9
Pois spécifique	1.5127 à 188.13 C (liq)
Densité	1.696
Point d'ébullition	-188.23 °C
Point de fusion	-219.61 °C
Electronégativité	4.0
Affinité électronique	332.6 Kj/A mole
Energie d'ionisation	1686.6 Kj/ mole
Rayon atomique (F ⁻)	0.71 pm
Rayon ionique (F ⁻)	133 pm
Indice de réfraction	1.000195
Chaleur latente de l'évaporation	1.67 10 ⁵ J/Kg = 30.8 cal/g
Couleur	Jaune pâle, jaune verdâtre
Odeur	Forte, intense, étouffer
Seuil d'odeur	0.035 µg F ⁻ /g
Toxicité par inhalation	1 µg F ⁻ /g (seuil limite)
Limite de l'inhalation de courte durée	0.5 µg F ⁻ /g par min
Pression critique	55 atm
E (1/2F/F ⁻)	2.866 V
Configuration électronique Z	1s ² 2s ² 2p ⁵
Série chimique	Halogène
Température critique	-129.02 °C
Nombre d'oxydation	-1
Structure électronique	(K) ² (L) ⁷
Structure cristalline	Cubique



Figure 1.1: Fluor à l'état solide



Figure 1.2 : Fluor à l'état liquide

1.2 Les sources de fluor

1.2.1 Les sources naturelles

On trouve les ions fluorures dans de nombreux sites :

- ❖ Certains gisements minéraux, au voisinage des roches volcaniques et dans les poussières environnantes. Les principaux minerais contenant du fluor sont : la fluorine (CaF_2) ou spath-fluor, la fluorapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$) 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 [11,12].

1.2.1.1 Les 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). Le tableau I.2 montre les différents minéraux de fluorures parmi les plus fréquemment rencontrés dans la croûte terrestre [13].

La présence de fluorure dans les eaux souterraines dépend des caractéristiques géologiques (porosité, temps de contact, etc.), chimiques (acidité du sol et des roches, action d'autres éléments chimiques) et physiques (température, profondeur) de l'aquifère [14].

La teneur en fluor est, généralement, plus élevée dans les eaux alcalines, ainsi que dans les eaux plus chaudes que la normale [15].

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 [16]. En général, les eaux souterraines sont plus riches en fluorures que les eaux de surface à cause du temps de contact plus important de l'interaction roche-eau [13].

Tableau 1.2 : Les différents minéraux de fluorure

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

1.2.1.2 Les sources volcaniques

L'activité volcanique et hydrothermale est une autre source importante d'émission du fluor dans l'environnement. Les gaz issus du dégazage des composés volatils présents dans les magmas sont, largement, dominés par la vapeur d'eau (> 90 % en volume).

Le dioxyde de carbone (CO₂) est le deuxième composé le plus abondant, viennent ensuite le dioxyde de soufre (SO₂), l'acide chlorhydrique (HCl) et dans une moindre mesure, l'acide fluorhydrique (HF). Lors d'une éruption volcanique, environ 20% de la quantité totale du fluor présent dans le magma peuvent être libérés. L'essentiel du fluor magmatique est piégé dans les minéraux formés lors du refroidissement du magma. Les émissions volcaniques libèrent environ 60 à 6000 Kilo tonne de F par an dans l'atmosphère [17, 18].

1.2.1.3 Aérosols marins

La production d'aérosols à la surface des océans est une autre source naturelle du fluor (principalement présent sous la forme de MgF_2 et de F^-) [19]. La concentration en F^- de l'eau de mer est 0,0014%, soit 13 500 fois moins que la concentration en ion chlorure (Cl^-). Sur base de l'émission annuelle de 600000 Kilo tonne de Cl^- sous formes d'aérosols dans l'atmosphère, on estime que 20 Kilo tonne par an du fluor (sous forme particulaire) sont également émis. En général, les aérosols marins sont de tailles relativement importantes et ceux-ci sont déposés rapidement à proximité de leur lieu d'émission [20, 21].

1.2.2 Sources anthropiques

A côté des sources naturelles du fluor, divers procédés industriels émettent cette élément dans l'environnement. Une première source anthropique du fluor est la production et l'utilisation d'engrais phosphatés. La fabrication de l'engrais à partir du minerai phosphaté est associée à l'émission de gaz fluorés, comme l'acide hydrofluorique (HF) et le tétrafluorure de silicium (SiF_4) [22]. Par ailleurs, le fluor résiduel présent dans le produit fini peut être libéré dans les sols par dissolution chimique [23]. Pour exemple, l'addition de 10 - 30 Kg de Phosphore par hectare sous forme de fertilisant « single super phosphate » (SSP) entraîne une accumulation de 2 – 5 Kg du Fluor par hectare. Ce fluor étant bien retenu par les sols, va s'accumuler année après année dans les premiers centimètres du sol. Le bétail peut alors ingérer de forte quantité de F par ingestion du sol, mais aussi par l'ingestion de fertilisant non dissous [24].

La production d'aluminium est une autre source importante d'émissions fluorées. En effet, le procédé nécessite la dissolution de l'alumine (Al_2O_3) dans un mélange de cryolite (Na_3AlF_6) et de fluorure d'aluminium (AlF_3) [25, 26]. Environ 20 à 35 grammes du fluor, sous formes gazeuse (HF et SiF_4) et particulaire (NaF et AlF_3) par kg d'Al sont ainsi libérés [22, 27].

Dans le secteur de la construction, la production de briques, et dans une moindre mesure du ciment, est aussi à l'origine du relargage de gaz fluorés dans l'atmosphère [22, 28]. La présence du fluor dans l'argile servant à la fabrication des briques est responsable de ces émissions (85% du fluor présent dans l'argile est émis lors de la combustion) [29]. La combustion du charbon représente, également, une source importante d'émanations du fluor. On retrouve le fluor dans des inclusions minérales associées au minerai de charbon. Lors de la combustion, 50% du fluor piégé est libéré sous forme d'HF [27, 28].

Avant les années 90, l'industrie pétrolière utilisait l'HF comme catalyseur pour la production de certains hydrocarbures ramifiés. Il en résultait des émissions significatives de HF. Le secteur s'est tourné depuis vers des catalyseurs solides pour des raisons de toxicité et de corrosion et il est aujourd'hui une source marginale du fluor [27, 30].

1.3 La présence du fluor dans l'environnement

Le fluor est un élément de la biosphère que l'on trouve dans l'eau, le sol et dans l'air chez les animaux et les végétaux [31].

1.3.1 Le Fluor dans le sol

Le fluor est le dix-septième élément dans le sol et il constitue environ 0.06 à 0.09 % de l'écorce terrestre. Il est présent dans les roches et dans les sols et il peut appartenir à des minéraux variés : fluorine, apatite, micas, hornblende et certains constituants des pegmatites, par exemple la topaze et la tourmaline. Le fluor le plus fréquent est la fluorine ou spath fluor (CaF_2), qui renferme jusqu'à 49% du fluor. Les roches plutoniques peuvent en contenir de 20 à 4000 ppm [9].

1.3.2 Le fluor dans l'air

Le fluor se trouve sous forme de particules arrachées au sol et sous forme gazeuse, il provient des déchets industriels, en particulier, les industries qui traitent de forts tonnages de minerais contenant des fluorures, tel que les hauts fourneaux produisant de l'aluminium, du fer ou de l'acier. Les industries des phosphates et des céramiques, ainsi que la combustion de charbon dans émanation des volcans actifs sous forme de l'HF et de H_2SiF_6 [9, 32].

1.3.3 Le fluor dans l'eau

Le fluorure se retrouve dans toutes les eaux naturelles à quelque concentration. Eau de mer typiquement contient environ 1mg/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. Les eaux riches en fluor peuvent se rencontrer dans les trois grands types de terrain qui sont : les bassins sédimentaires, les zones de socle cristallin et les régions volcaniques [33, 34].

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 plusieurs facteurs, dont les principaux

sont le degré de liberté et la solubilité des minéraux fluorés avec lesquels elles sont en contact [35].

La plus part des minéraux fluorés 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 des 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 [36].

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 [37].

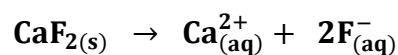
Le rôle du climat est donc ici très important. Les faibles précipitations des régions arides entraînent, généralement, des temps de transfert de l'eau souterraine plus longs que dans les zones humides. Les temps de contact eau/roche plus long provoquent alors un enrichissement de l'eau en substances minérales [38].

La chimie du fluor dans les eaux

Les eaux riches en fluor, après lessivage des roches phosphatées, probablement par dissolution des apatites fluorées, dont la solubilité est augmentée avec les températures élevées ($> 35^\circ C$). Le niveau de saturation des eaux dépend, principalement, du déplacement de l'équilibre de formation de la fluorine (CaF_2).

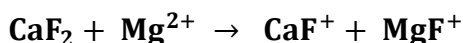
La teneur en calcium et l'équilibre des eaux en calcite ($CaCO_3$), gypse ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), ainsi que la formation des complexes ($CaSO_4$, $CaHCO_3$, $CaCO_3$) sont des facteurs importants pour le déplacement de cet équilibre.

Si l'eau est sous-saturée, la teneur en fluor est, généralement, le reflet de la quantité disponible au sein de la roche lessivée. Par contre, dans le cas d'une eau saturée, la concentration du fluor est, alors, limitée par la valeur de la constante de solubilité K_s de la réaction de dissolution de la fluorine, comme suit [39] :



$$K_s = (Ca^{2+}) (F^-)^2 \Rightarrow K_s = 10^{-10.57} \text{ à } 25^\circ C$$

Dans l'eau de mer, la solubilité totale en fluorine est, essentiellement, due au complexe formé avec les ions magnésium MgF^+ . Si l'on rejette du fluorure de calcium, il se dissout partiellement suivant cet équilibre [40] :



1.3.4 Le fluor dans les produits alimentaires

Le fluor est présent pratiquement dans tous les aliments, mais à des teneurs faibles. Cependant, certains produits alimentaires sont assez riches en fluorure, c'est le cas des poissons comestibles, de certains vins et la plus part des végétaux et les plantes. La quantité absorbée par les plantes dépend du type de plante, du type de sol, de la quantité et de la forme du fluor présent dans le sol. Des teneurs élevées en fluor, atteignant 4,54 mg/L, ont été notées dans le thé [41].

Tableau 1.3 : Les contenues en fluorure dans quelques dérivés alimentaires [32, 42].

Produits alimentaires	Concentration de fluorures (mg/Kg)
Blé	4.6
Riz	5.9
Pois chiche	3.7
Soja	4.0
Chou	3.3
Tomate	3.4
Carotte	4.1
Epinards	2.0
Menthe	4.8
Pomme de terre	2.8
Thé	60 - 112
Datte	5.8
Tabac	3.2 - 38
Poissons	1.0 - 6.5

1.4 Les effets des ions fluorures

Les effets des ions fluorures sont connus depuis de nombreuses années. Sur le plan physiologique, le fluor est un oligo-élément nécessaire et bénéfique pour l'organisme. Certains pays ont connu pendant plusieurs années la supplémentation systématique en fluor chez les enfants, voire même les femmes enceintes [43].

1.4.1 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 fluorure, 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 [44].

Le fluorure est considéré comme un élément nutritif bénéfique pour la prévention des maladies dentaires [45].

1.4.1.1 Pour la carie dentaire

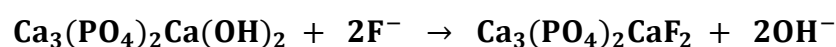
La carie dentaire est causée par la présence de bactéries dans la bouche. Ces bactéries produisent de l'acide qui élimine les minéraux à la surface de la dent (déminéralisation), ce qui entraîne la formation de carie [46]. L'action du fluor repose sur deux mécanismes principaux:

1. Le fluor est absorbé à la surface de l'émail où il précipite sous la forme de fluorure de calcium, formant un revêtement protecteur de l'émail contre les attaques acides. Déminéralisation des lésions carieuses débutantes et la favorisation de la reminéralisation de l'émail en un émail plus résistant, c'est ce point qui est le plus important.

2. L'effet sur les bactéries: l'inhibition de la glycolyse, processus par lequel les bactéries cariogènes métabolisent les sucres en acide, ce qui va réduire le potentiel acidogène des bactéries. Le fluor diminue, également, la reproduction bactérienne et d'autres mécanismes comme le transport intra bactérien ou la production d'enzymes bactériennes [47].

1.4.1.2 Pour l'os

Il est admis, actuellement, que le fluor joue un rôle très important dans la minéralisation et renforce la densité osseuse. Le fluor apporté par le sang est incorporé dans les réseaux cristallins en deux phases : la première, par une simple fixation à la surface du cristal osseux et la deuxième, par échange avec le groupement OH⁻ de l'hydroxyapatite, selon la réaction suivante :



Les ions F⁻ fixés, migrent ensuite lentement vers les sites vacants à l'intérieure du réseau cristallin, en formant la fluoroapatite [48]. L'accumulation de fluorure dans l'os constitue un moyen de défense de l'organisme vis-à-vis du toxique. L'intensité de l'accumulation dans l'os est fonction de :

- ❖ La nature de l'os (le type osseux) ;
- ❖ L'âge de l'individu ;
- ❖ La durée d'ingestion ;
- ❖ Le sexe.

Les sels de fluorure induisent une augmentation de la quantité d'os spongieux, qui se traduit aussi bien sur les mesures de densité osseuse. Une étude multicentrique Française, réalisée sur 466 patientes souffrant d'ostéoporose primitive avec tassement vertébraux, a montré une diminution significative du risque de nouveaux tassement vertébraux chez les sujets ayant reçu, sous forme de comprimés gastro résistants, 50 mg/L de fluorure de sodium, pendant 2 ans. Par contre, une étude Américaine, faite sur 202 femmes ostéoporotiques, dont le groupe traité a reçu pendant 4 ans une dose moyenne de 75 mg/j, sous forme de capsules non gastro résistantes de fluorure de sodium, n'a pas montré de diminution significative du risque fracturaire vertébral et ce malgré une augmentation de 35% de la densité minérale osseuse [49].

1.4.2 Effets toxiques

1.4.2.1 Intoxication aiguë

L'ingestion d'une grande quantité du fluor, durant une courte durée, peut être à l'origine d'intoxication aiguë [50]. Cette dernière 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 [44].

1.4.2.2 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 [50] :

- ❖ Altération au niveau du squelette ;
- ❖ Troubles nerveux ;

- ❖ Altération de la fonction rénale ;
- ❖ Manifestations dentaires.

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

➤ **Au niveau osseux**

Les études ont montré que le fluor ne peut diffuser que dans l'os en développement et en remodelage, essentiellement, chez l'enfant. Les altérations au niveau du squelette sont [13, 51] :

- ❖ Ostéosclérose avec fractures spontanées et déformations ;
- ❖ Augmentation de la densité osseuse (côtes, os pelviens) ;
- ❖ Calcification des insertions des ligaments ;
- ❖ Structure anarchique des trabécules osseuses ;
- ❖ Retentissement des espaces médullaires et épaissement des corticales ;
- ❖ Diminution de la production des éléments figurés du sang par la moelle osseuse.

➤ **Au niveau nerveux**

Une compression des racines nerveuses est notée, elle est la conséquence directe de l'ostéosclérose et se manifeste par :

- ❖ Des douleurs irradiantes ;
- ❖ La rigidité vertébrale ;
- ❖ Des paresthésies.

➤ **Au niveau rénal**

Une rupture de l'équilibre des séquences d'absorption et d'excrétion est observée [52].

➤ **Au niveau dentaire**

Les manifestations de l'intoxication chronique par le fluor sont à la fois les plus évidentes et les plus fréquentes de toutes les pathologies fluorotiques.






A. La fluorose dentaire

A des concentrations supérieures à 1,5 mg/L, il apparaît une modification de l'émail dentaire, provoquant des tâches jaunes ou marron, ou bien une apparence opaque crayeuse avec des stries ou des piqûres. Ce phénomène est connu sous le nom de "Darmous" dans le sud

Algérien, "émail tacheté" et "Emottel Enamel" dans les pays anglo-saxons ou la fluorose dentaire qui est la conséquence d'une consommation exagérée du fluor pendant la période de minéralisation des dents [53].

Elle se manifeste par des taches opaques blanches, plus ou moins étendues sur l'émail. Il s'agit de zones d'hypo-minéralisation ou de porosités diffuses surmontées d'une petite couche d'émail hyper - minéralisé. Il en résulte une grande vulnérabilité de l'émail avec perte de substance et coloration dans le temps pour les stades les plus avancés.

Tableau I.4 : Classification de fluorose dentaire [54].

L'indice	Description	Illustration
Normal	Structure normale, translucide, semi-vitreux, surface lisse, brillante couleur blanc crème pâle.	
Très léger	Petites zones opaques blanches dispersées de façon irrégulière à la surface de la dent (< 25%)	
Tempère	Zones opaques blanches plus développées (< 50%)	
Modère	Toutes les parties émaillées sont atteintes, existence de taches brunes inesthétiques	
Sévère	Toutes les faces émaillées sont atteintes et la forme générale de la dent peut être altérée, présence de petites cavités isolées ou confluentes, de tache brunes nombreuses, aspect souvent corrodé.	

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 [55, 56].

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



Figure I.3 : La fluorose osseuse

C. Le fluorure et le cancer

Chez les animaux, les fluorures administrés par voie orale peuvent être génotoxiques à des doses élevées (environ 20 mg/kg ou plus). Ces doses sont suffisamment élevées pour induire une toxicité cellulaire toute fois, aux concentrations de fluorures auxquelles les êtres humains sont exposés, ces effets ne devraient pas se produire. Les études épidémiologiques n'ont, d'ailleurs, jamais mis en évidence un risque d'augmentation de cancers, chez les êtres humains lors d'une exposition aux fluorures [57].

I.5 La distribution du fluor dans le monde

Une grande proportion de pays, connaît une présence de concentration en fluorures supérieure à 1,5 mg/L (norme O.M.S) dans les eaux de boisson [39]. La géologie joue, également, un rôle prédominant dans le phénomène de contamination des eaux souterraines par le fluor [31].

Le problème de l'excès du fluor dans l'eau est plus grave dans des pays comme l'Inde, la Chine et le Mexique où les populations sont exposées à une fluorose endémique. Dans les eaux souterraines est, aussi, rencontré dans des pays du bassin méditerranéen tels que le Maroc, l'Algérie, la Turquie et l'Israël, en Afrique du Sud, en Tanzanie, en Ethiopie, au Kenya ou encore en Afrique de l'ouest avec des pays comme le Niger, le Sénégal, etc. [41].

Tableau I.5 : La distribution du fluor dans le monde [58].

Les pays	La concentration en fluor (mg/L)
Afrique du sud	0 - 53
Angleterre	0 - 5.8
Allemagne	0 - 4.9
Algérie	0 - 6
Arabie saoudite	0.5 - 2.8
Australie	0 - 13.5
Canada	0.1 - 3.8
Corée	0.8 - 10
Chine	0 - 13
Danemark	0 - 3.3
Espagne	0 - 6.3
Ethiopie	0 - 0.9
Etats unis	0 - 16
France	0 - 7
Inde	0.2 - 20
Iran	0 - 1
Japon	0 - 20
Kenya	0 - 2800
Thaïlande	0 - 7
Nigeria	0 - 6.2
Sénégal	0 - 13
Tanzanie	0 - 21
Tunisie	0 - 2

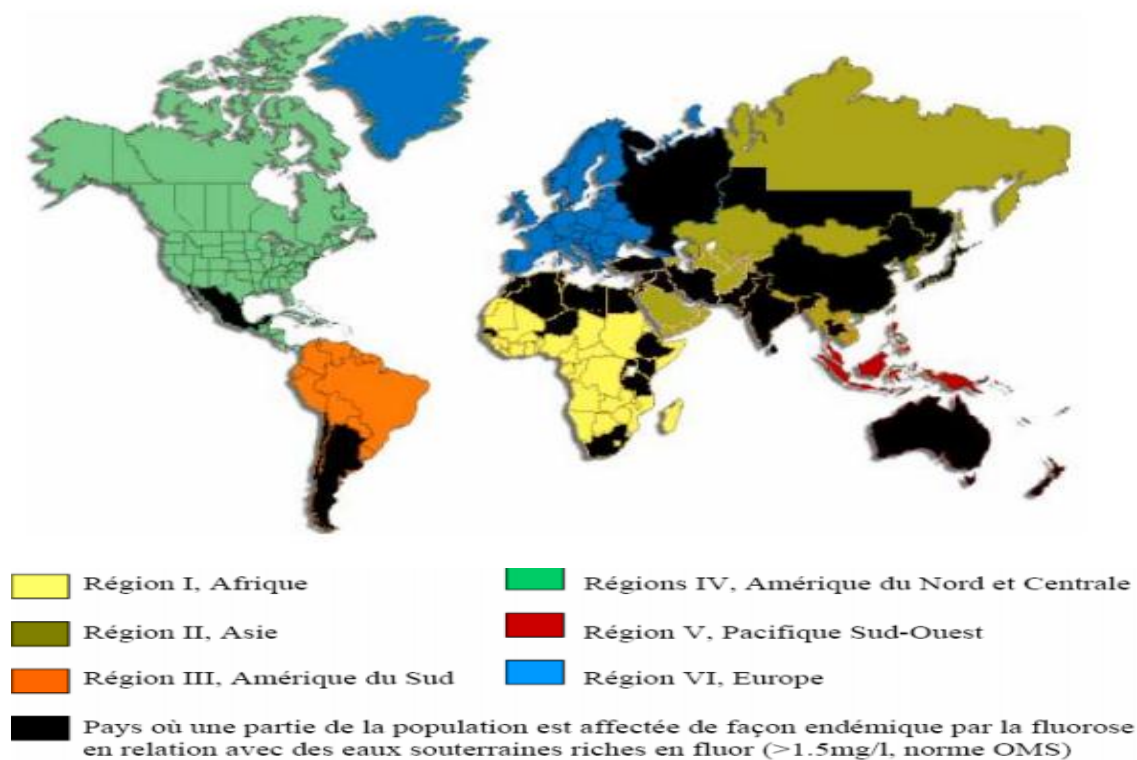


Figure I.4 : Cartographie mondiale des pays concernés par l'excès du fluor dans l'eau de boisson [47].

1.6 Le fluor en Algérie

Pour le Sahara septentrional Algérien, l'essentiel des ressources est constitué par les eaux souterraines. Ces dernières, contenues dans les formations continentales du continental intercalaire (C.I) et du complexe terminal (C.T), constituent l'un des plus vastes réservoirs hydrauliques du monde, dont les potentialités mobilisables sont estimés à 5 milliards de mètres cube d'eau. Les conditions lithologiques, hydrodynamiques et hydro-chimiques sont variées, notamment dans la partie Est de la région et confèrent de ce fait un intérêt particulier à ces nappes. Par ailleurs, diverses études entreprises depuis une trentaine d'années, ont montré que les eaux de cette région sont caractérisées par une minéralisation totale excessive, le plus souvent associées à une dureté élevée et des concentrations élevées en fluorures [31].

Une enquête menée par l'INSP (Institut National de Santé Publique) en 1980, dont quelques résultats apparaissent dans le tableau I.6, a noté que la zone orientale du Sahara septentrional (El-Oued, Touggourt, Ouargla, Ghardaïa, etc.) est la plus atteinte de fluorose dentaire [59].

Tableau I.6 : Pourcentage des habitants atteints de fluorose dans certaines régions du Sud-Algérien d'après l'I.N.S.P.

Régions	Pourcentage (%)
Ouargla	44
Touggourt (ville)	18
El-Meghaier	45
Djemaa	36
El-Oued (ville)	20
Ghardaïa	1.3
Laghouat	3.2
El-Goléa	2.5

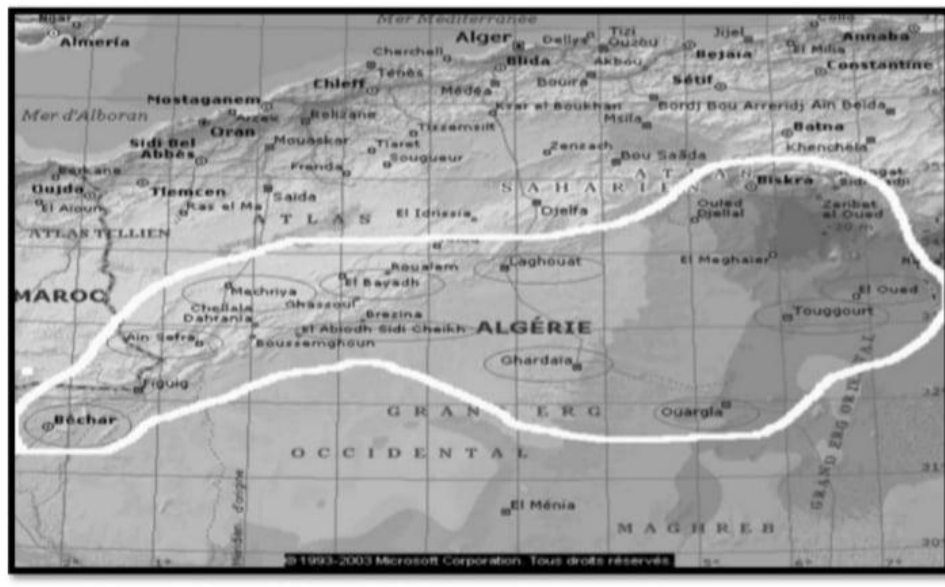


Figure I.5 : Les villes du Sud Algérien représentant un excès en ions fluorures

1.7 Les normes d'ions fluorures dans les eaux potables

Une région géographique peut, naturellement, avoir du fluor dans ses eaux de boisson. De même, on peut aussi rajouter, artificiellement, du fluor dans les eaux de boisson d'une région qui en est dépourvue. Dans les deux cas, il y a pour chaque eau de boisson un seuil en fluor à ne pas dépasser, au risque d'être toxique pour la consommation humaine [31].

1.7.1 Normes de l'O.M.S

L'OMS fixe, en 1972, la valeur tolérée en fluor dans les eaux destinées à la consommation, à 0.8 mg/L pour les pays chauds et 1.5 mg/L pour les pays à climat tempéré. Cette différence correspondant au fait que, de façon générale, la consommation d'eau pour un individu donné augmente avec la température [9].

1.7.2 Les normes Américaines d'ion fluorure en fonction de la température

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

Tableau I.7 : Les normes Américaines de concentration en ion fluorure dans les eaux de boisson en fonction de la température [4].

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

Conclusion

Actuellement, il existe plusieurs procédés d'élimination partielle des ions fluorés.

CHAPITRE II

TECHNIQUES DE DEFLUORURATION DES EAUX

Le fluor est un élément chimique bénéfique pour l'organisme et la santé humaine, à de faible concentration comme, il peut induire une intoxication aiguë ou chronique à manifestation osseuse, rénale, nerveuse et surtout dentaire à des doses élevées. Il faut éliminer ou réduire l'excès du fluor par des procédés de défluoruration des eaux, pour l'obtention des eaux potable.

L'efficacité de ces procédés est variable, selon la nature du procédé et les caractéristiques de l'eau à traiter. Les techniques les plus reconnues mettent en évidence des phénomènes d'adsorption, de précipitation, d'échange d'ions et des techniques membranaires et électrochimiques.

II.1 Définition de la défluoruration

Son principe consiste à utiliser des réactions donnant lieu la formation de complexes solubles ou insolubles, permettant de ramener la concentration du fluor à une teneur optimale compatible avec les effets favorables sur la santé humaine.

L'opération de défluoruration devrait être effectuée dès que la composition chimique des eaux de distribution sera mieux connue, ce qui implique une investigation chimique des principaux systèmes aquifères exploités. La recherche devra porter non seulement sur le fluor mais aussi sur les principaux éléments nocifs dont les teneurs limites fixées par la législation actuelle sont celles du seuil analytique [41].

II.2 Procédés de défluoruration des eaux

Les principales méthodes d'élimination des ions fluorures dans l'eau de boisson sont citées comme suit :

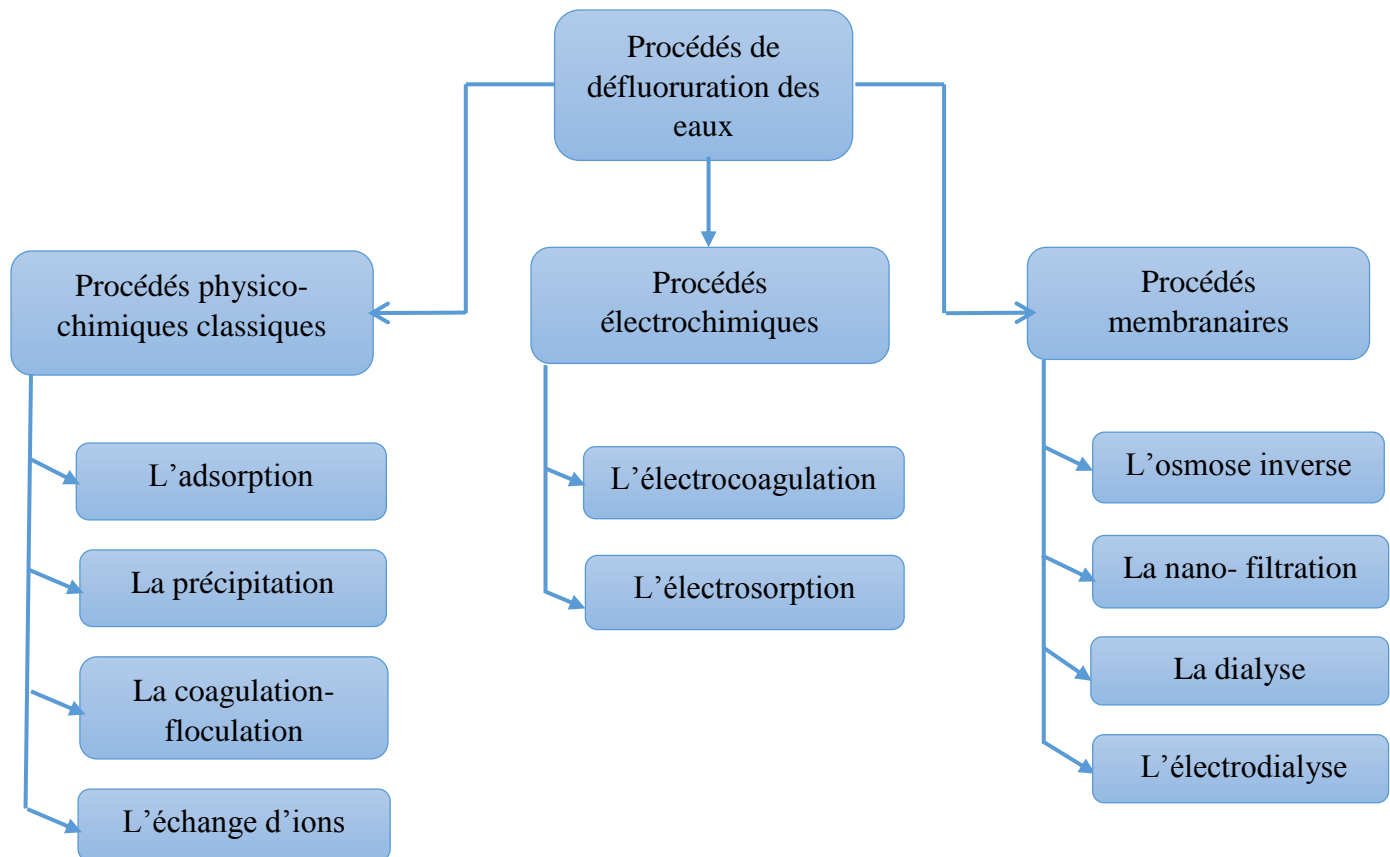


Figure II.1: Procédés et techniques de traitement mises en œuvre pour réduire la teneur en fluorures dans les eaux potables.

II.2.1 Procédés physico-chimique classique

II.2.1.1 L'adsorption

L'adsorption d'une substance par un solide est la fixation de façon, plus ou moins irréversible, des molécules du soluté en contact avec la surface de ce solide, sans qu'il y ait réaction chimique entre eux. C'est un phénomène rapide qui aboutit à un équilibre entre la substance adsorbée et celle restant en solution. L'équilibre dépend de la concentration du soluté et de la surface du corps adsorbant. Il existe deux types d'adsorption [37, 60] :

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

Tableau II.1 : Différence entre adsorption chimique et adsorption physique.

	Adsorption chimique	Adsorption physique
Nature des interactions	Liaison forte (grande affinité adsorbat/adsorbant)	Liaisons faibles force de Van Der Waals
Quantité adsorbée	Déterminer par le nombre de sites de la surface (monocouche au minimum)	Possibilité de superposition de plusieurs couches d'atomes adsorbés
Caractère de la surface	Homogène : les sites ne sont pas équivalents de point de vue énergétique	Plus ou moins homogène
Caractéristique du phénomène	Spécifique	Non spécifique
Chaleur d'adsorption	Ne dépasse pas 50 Kj/mol	De 100 à 1000 Kj/mol
Vitesse d'adsorption	Limitée	Très marquée
Mobilité des espèces adsorbées	Limitée	Très grande
Influence de l'élévation de la température	Faible et parfois favorable suite à l'activation de la surface	Diminue avec l'augmentation de la température

Il s'agit ainsi d'un phénomène de surface qui, dans le cas de la défluoruration, peut être réalisé sur un lit de particules. Ce procédé est bien adapté à l'élimination spécifique des fluorures mais nécessite de maîtriser le pH du milieu. 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 fluorures.

Des études de défluoruration des eaux, en utilisant plusieurs adsorbants comme l'hydroxyde d'aluminium, le charbon actif, l'apatite et l'alumine activée, ont été effectués et ont donné des résultats encourageants [60].

II.2.1.1.1 Isotherme d'adsorption

Pour cette étude, nous supposons que la surface adsorbant est homogène et proportionnelle à la masse du soluté. Plusieurs modèles ont été utilisés pour décrire le phénomène d'adsorption, les plus utilisés sont ceux de Langmuir et de Freundlich.

A. Isotherme de Langmuir

L'établissement de cette loi est fait à partir de certaines hypothèses appelées hypothèses de Langmuir, qui sont :

- Le nombre de sites d'adsorption à la surface du solide est fixe et le recouvrement de la surface du solide s'effectue en couche mono-moléculaire ;
- L'enthalpie d'adsorption est identique pour chaque site d'adsorption ;
- Il n'y a pas de gêne stérique des molécules adsorbées sur deux sites voisins ;
- A l'équilibre, la vitesse d'adsorption est égale à la vitesse de désorption.

L'équation mathématique de cette isotherme d'adsorption est donnée par :

$$q = (Q \cdot b \cdot C) / (1 + b \cdot C) \quad \text{II.1}$$

Avec :

q : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g) ;

Q : Capacité maximale d'adsorption (mg/g) ;

b : Constante d'équilibre de Langmuir (L/mg) ;

C : Concentration de la solution à l'équilibre (mg/L).

La linéarisation de l'équation de Langmuir (II.1) permet d'accéder aux valeurs de la quantité maximale, pouvant être adsorbée (Q), et la constante b. Cette linéarisation peut se mettre sous la forme:

$$C/q = 1/(Q \cdot b) + C/Q \quad \text{II.2}$$

B. Isotherme de Freundlich

Contrairement à Langmuir, qui suppose que l'enthalpie d'adsorption des fluides sur les solides est une constante, vis à vis du taux de recouvrement de la surface du solide, Freundlich suppose une variation logarithmique de cette enthalpie en fonction du taux de recouvrement. Puisque le taux de recouvrement est proportionnel à la quantité de substance adsorbée par unité de masse du produit adsorbé, on a la relation de Freundlich:

$$q = K \cdot C^{1/n} \quad \text{II.3}$$

Avec : K [(mg/g).(L/mg)^{1/n}] et n sont des constantes de Freundlich, qui dépendent de la nature de l'adsorbat, de l'adsorbant et de la température.

La linéarisation de l'équation de Freundlich (II.3) permet d'accéder aux valeurs de K et (1/n). Cette linéarisation est donnée par la relation :

$$\text{Log } q = \text{log } K + n \text{ log } C \quad \text{II.4}$$

II.2.1.1.2 Facteurs influençant l'adsorption

Le processus d'adsorption peut être influencé par différents facteurs liés soit à l'adsorbat, l'adsorbant ou aux conditions opératoires [61].

A. Facteurs liés à l'adsorbat

- La solubilité de l'adsorbat ;
- La polarité ;
- La masse molaire et la concentration du composé à adsorber ;
- La taille des particules [61].

B. Facteurs liés à l'adsorbant

Il n'existe pas une liste unique de caractéristiques permettant de définir un adsorbant, mais plutôt un très grand nombre de types de matériaux. Parmi les principales caractéristiques d'un adsorbant, on distingue :

- Composition granulométrique de l'adsorbant ;
- La réactivité de surface est déterminée par la nature des groupements fonctionnels ;
- La surface spécifique ;
- La distribution des diamètres des pores ;
- La masse de l'adsorbant ;
- Polarité : certains adsorbants présentent une forte polarité électrique, comme le gel de silice ou l'alumine et adsorbent, préférentiellement, les corps polaires. D'autres à faible polarité comme le charbon actif, adsorbent les corps non polaires [61-62].

C. Facteurs liés aux conditions opératoires

Le phénomène d'adsorption dépend, également, des paramètres opératoires du procédé à savoir ;

- Le PH ;
- La température du milieu ;
- La vitesse d'agitation du milieu réactionnel ;
- La compétition entre les espèces présentes dans le milieu ;
- Le temps de contact entre l'adsorbat et l'adsorbant ;
- La force ionique [61].

II.2.1.1.3 Application à l'élimination des ions fluorures

A. L'alumine activée (Al_2O_3 ou oxyde d'aluminium)

Elle est obtenue par calcination à une température inférieure à 500°C de l'alumine hydratée ($Al_2O_3, 3H_2O$), elle-même obtenue par attaque alcaline de la bauxite. 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.

L'alumine activée 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 de plus une élimination quasi-totale du fer présent dans la solution. Elle est, pratiquement, insoluble dans l'eau. Son affinité pour le fluor est grande.

Le pH et l'alcalinité sont des facteurs qui affectent la capacité d'adsorption. Saturée en fluorures, l'alumine activée peut être soumise à une régénération par le sulfate d'alumine, la soude et l'acide sulfurique [63].

B. Le charbon actif

Ce matériau conduit, généralement, à des bons résultats. La régénération se fait par la soude et le gaz carbonique. Il présente toutefois des limites, car il ne s'applique pas en milieu basique et requiert donc une très grande acidité, ce qui fait d'ailleurs qu'il est très peu utilisé. Avec un pH de 3, le fluor peut être réduit de 8 à 1 mg/L [64]. Cependant, la méthode peut être coûteuse puisqu'il y a une nécessité d'abaisser, dans un premier temps, le pH pour ensuite l'augmenter à une valeur de 7, pour les besoins de la consommation.

C. La bauxite

La bauxite a montré une bonne capacité de défluoruration. Une étude a montré que plus de 90% du fluor a été retenu pour un temps de contact de 4 heures, un pH de 7 et une dose d'adsorbant de 25 g.L⁻¹ [64].

D. Autres matériaux

Plusieurs autres matériaux ont été utilisés, dont certains sont présentés ci-dessous. S. Chidambaram et al. [65] ont utilisé comme matériau adsorbant, pour la défluoruration des eaux, la Cendre, Redsoil, Charcoal, Brick et Serpentine. La teneur de l'adsorbant est de 25 g/L, le débit est fixé à 1.5 ml/mn, le temps de contact est de 120 mn pour une eau de concentration initiale en ions fluorures de 10 mg/L. Le meilleur taux de rétention est de 99.5% correspondant au Redsoil.

S.B. Kamble et al. [66] ont utilisé comme matériau adsorbant le lanthanum-bentonite (10% La-bentonite), le manganèse-bentonite (10% Mn-bentonite), le magnésium-bentonite (10% Mg-bentonite), le potassium-bentonite (10% K-bentonite) et la bentonite pure. La concentration de l'adsorbant est de 10 g/L, le temps de contact est de 24 heures, pour une eau qui contient 5 mg/L en ions fluorures. Le meilleur taux de rétention de 66.5% est obtenu avec la composition 10% La-bentonite.

M. Agarwal et al. [60] ont utilisé comme matériau adsorbant l'argile limoneuse (C), le sable (S) et le sol composite (200 mgAl/gC). La masse de l'adsorbant est de 100 g/L, le temps de contact est de 360 mn à un pH de 4 et une concentration en fluorures de 10 mg/L. Le meilleur temps de contact est de 82 % correspondant à l'argile limoneuse (C).

Analysant les taux de rétention présentés, on peut conclure que l'adsorption représente une méthode efficace pour la défluoruration des eaux.

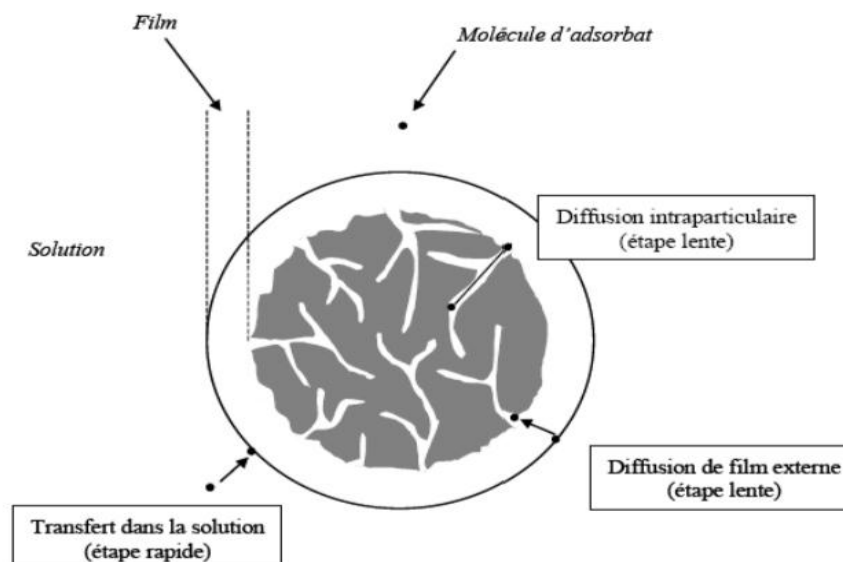
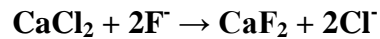
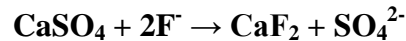
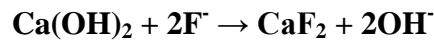


Figure II.2 : Etape de transfert de masse pour l'adsorption sur un solide poreux

II.2.1.2 La précipitation

Les procédés de précipitation des ions fluorures sont basés sur la formation de composés insolubles, à partir des ions fluorure présents dans l'eau à traiter. Ils sont souvent difficiles à mettre en œuvre, car ils nécessitent une décantation et une filtration après coagulation. Il faut, cependant, tenir compte des excédents de réactifs de précipitation dans l'eau traitée qui peuvent en altérer la qualité, ce qui nécessite des étapes supplémentaires de traitement.

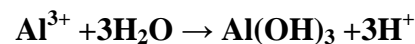
On peut favoriser la précipitation des ions fluorures sous forme de CaF_2 , en ajoutant des sels de calcium [$\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaSO_4 ou CaCl_2] [67]. Les réactions mises en jeu sont les suivantes :



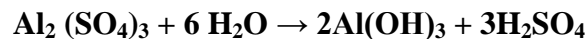
Cependant, du fait de la faible solubilité de la plupart des fluorures, il est difficile d'effectuer des traitements par précipitation de fluorures insolubles pour le traitement des eaux potables [68].

II.2.1.3 La coagulation- floculation

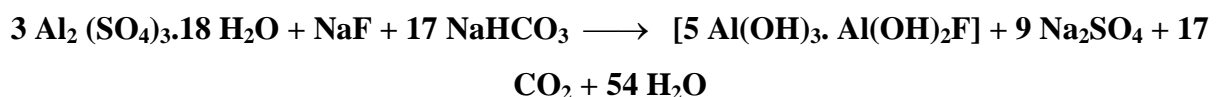
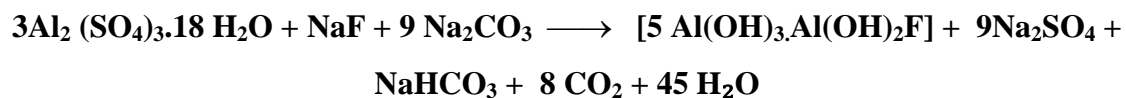
La technique de défluoruration, appelée aussi technique de Nalgonda, est très utilisée en Inde [31]. Les sels d'aluminium: tels que, le chlorure d'aluminium AlCl_3 et le sulfate d'aluminium $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ sont, principalement, utilisés dans le traitement de l'eau dans le processus de la coagulation -floculation. Ils permettent, quand on ajoute un sel d'aluminium à une solution contenant des fluorures, de produire une hydrolyse de l'aluminium, suivant cette réaction [40].



Avec le sulfate d'aluminium.



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



La Technique de coagulation est efficace, lorsque l'eau traitée présente une concentration en fluorure au-dessus de 20 mg/L, Ce procédé produit de l'eau dont la teneur résiduelle en fluor est comprise entre 1 et 1,5 mg/L [31].

II.2.1.4 L'échange d'ions

L'échange d'ions est un procédé qui utilise des résines ioniques. Il s'agit des matières granulaire insolubles, comportant dans leur structure moléculaire des radicaux acides (-H) ou basiques (-OH), susceptible de permuter, sans modification apparente de leurs aspect physique et sans altération ou solubilisation. 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. On d'écrit la réaction qui a lieu sur la résine par l'équation suivante :



Où:

R : Représente un site échangeur sur la résine ;

S : Représente un anion (F⁻, Cl⁻, SO₄²⁻, ...).

Les résines actuelles sont, malheureusement, souvent peu spécifiques. On fixera mieux les ions monovalents OH⁻, Cl⁻, HCO₃⁻ et les ions divalents SO₄²⁻ que les ions F⁻ (Chikuma et Nishimura, [69]).

La capacité d'élimination des ions fluorure pour différentes résines chargées de trivalents était de l'ordre : La(III) > Ce(III) > Y(III) > Fe(III) > Al(III). A un pH de 4 à 7, cette résine modifiée au lanthane (III), était capable de réduire la concentration de fluorure en dessous de la norme 1,5 mg/L recommandée par l'OMS [69-71].

II.2.2 Procédés électrochimiques

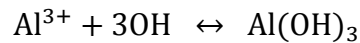
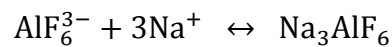
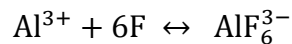
Le développement de l'électricité comme nouvelle source d'énergie, l'aspect non polluant et les facilités d'automatisation quelle apporte, ont amené les industriels et les chercheurs à préconiser, dans beaucoup de cas, l'utilisation des procédés électrolytiques pour le traitement des eaux.

II.2.2.1 L'électrocoagulation(EC)

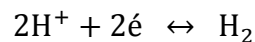
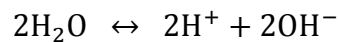
C'est une nouvelle méthode électrochimique utilisant des électrodes en aluminium, pour la défluoruration. Dans la cellule EC, les électrodes en aluminium sont utilisées pour former d'abord des ions aluminium. Ensuite, ces derniers sont transformés en Al(OH)₃ avant d'être polymérisés en Al_n(OH)_{3n} [41, 42].

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

- A l'anode



- A la cathode



Les fluorures se trouvent à la fin sous forme de complexe contenant l'ion AlF_6^{3-} .

II.2.2.2 L'électrosorption

L'électrosorption est un phénomène de surface caractérisé par une adsorption en solutions dans lesquelles, la quantité de produits adsorbée dépend du potentiel électrochimique appliqué à l'adsorbant, ou bien c'est une adsorption en présence d'un voltage [72].

La défluoruration des eaux potables par électrosorption est une technique récente, qui a été étudiée dans le but de réduire les coûts.

II.2.3 Procédés membranaires

Les techniques à membranes sont beaucoup plus faciles à mettre en œuvre et présentent des capacités de production bien plus meilleurs, mais restent difficilement utilisables pour les pays en voie de développement, du fait de leur coût très élevé et de leur manque de maîtrise de ces technologies. Dans le sud Algérien, nous pouvons citer le cas de la station de déminéralisation des eaux de consommation de Ouled Djllal (Biskra).

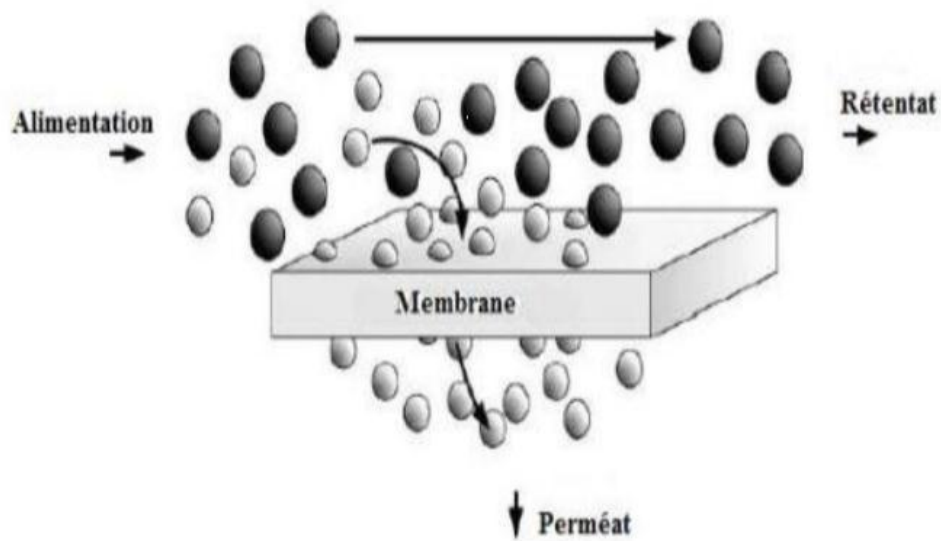


Figure II.3: Schéma simplifié d'une opération de séparation membranaire

II.2.3.1 L'osmose inverse (OI)

L'osmose est connue depuis le 18^{ème} siècle et n'a vu ses applications, que dans la deuxième moitié du 20^{ème} siècle [40]. C'est un procédé membranaire qui permet le passage de l'eau du milieu plus concentré vers le moins concentré, sous l'effet d'un gradient de pression. Cette dernière doit être supérieure à la pression osmotique qui s'exerce de part et d'autre de la membrane [73].

A l'échelle industrielle, les stations d'osmose inverse sont destinées pour la déminéralisation des eaux. Il existe quelques stations réalisées dont l'objectif était la défluoruration des eaux de consommation, telle que celles en Floride aux USA. Les données de ces installations indiquent une production des eaux d'alimentation contenant, respectivement, 0,4 et 0,8 mg/L de fluorure alors qu'elles contenaient avant traitement entre 2 et 2,2 mg/L [74].

Par ailleurs, ce procédé exige un prétraitement des eaux, afin d'éviter les problèmes de colmatage des membranes et des filtres. L'osmose inverse entraîne des coûts de traitement importants et s'avère, souvent, inaccessible aux pays en développement.

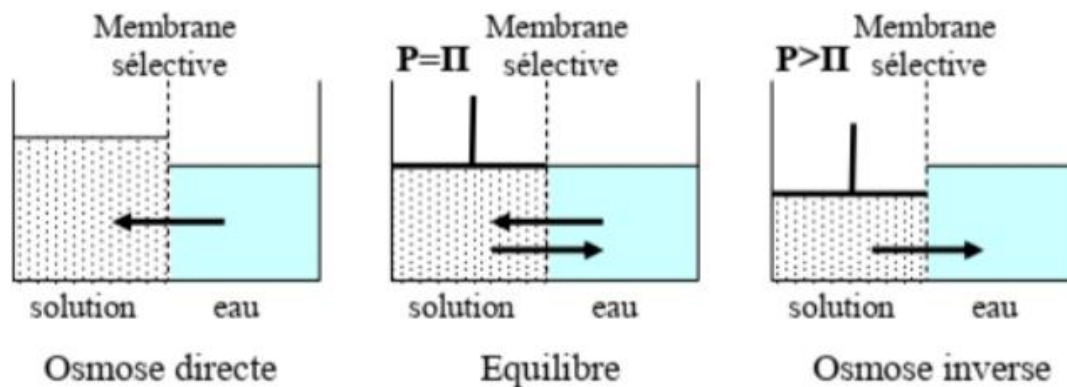


Figure II.4 : Principe des phénomènes d'osmose et d'osmose inverse.

II.2.3.2 La nanofiltration (NF)

La NF (l'osmose inverse à faible pression) est une opération membranaire placée entre l'osmose inverse (OI) et l'ultrafiltration (UF). Elle reste la technique à la fois la plus efficace et la plus économique. Pour cela, elle permet un dessalement partiel (élimination d'une partie du chlorure de sodium NaCl à 50%) en même temps qu'une défluoruration sélective [75].

La NF est une technique de séparation, utilisant une membrane qui permet le fractionnement de solution, dont la masse molaire se situe entre 100 et 1000 g/mol et qui peut traiter des eaux faiblement minéralisées à des pressions très basses (20 bars).

Ce type de membrane, encore à l'étude, devrait permettre de réaliser une rétention sélective de certains sels (dessalement partiel), tout en évitant l'étape de reminéralisation après traitement, ce qui permettrait une élimination, préférentielle, des fluorures en gardant une minéralisation suffisante à l'eau, pour qu'elle soit directement potable. Et de fixer le taux d'abattement en sel souhaité, en jouant sur les paramètres opératoires (pression transmembranaire, taux de conversion et force ionique) [76].

II.2.3.3 La Dialyse

Le terme dialyse désigne la diffusion d'un soluté à travers une membrane sélectivement perméable, tout en étant imperméable au solvant. La dialyse est donc un procédé de séparation membranaire, dont le moteur est la différence de concentration des constituants dissous de part et d'autre de la membrane (Figure II.5). Les solutés migrent pour égaliser les potentiels chimiques de part et d'autre de la membrane.

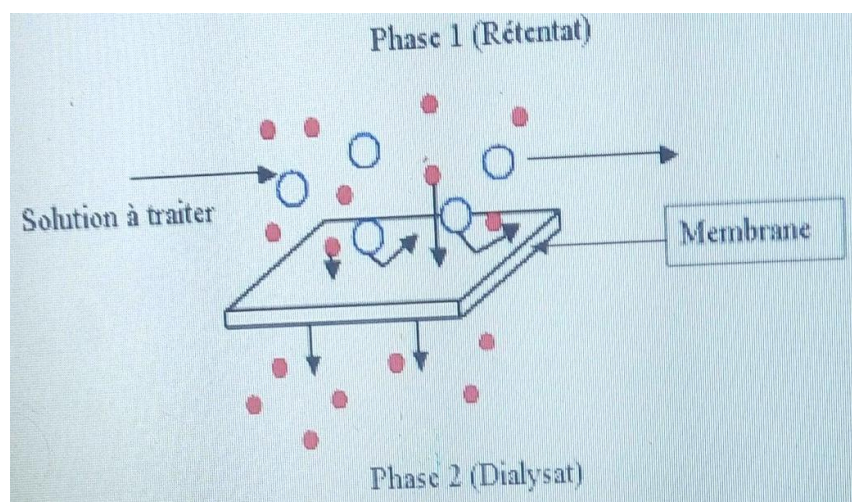


Figure II.5 : Notion de retentât et de dialysat

II.2.3.4 L'électrodialyse

C'est une technique séparative dans laquelle des sels dissous sont transportés à travers des membranes ioniques, sous l'action d'un champ électrique. Lorsqu'une solution est envoyée dans les compartiments séparant ces membranes, les cations migrent vers la cathode en traversant des membranes cationiques et les anions vers l'anode en traversant des membranes anioniques. Grâce à une disposition alternée des membranes échangeuse d'anions et de cations, les ions capables de traverser les membranes de type cationique sont arrêtés par les membranes de types anionique et réciproquement. La concentration dans les compartiments de même parité augmente (concentrât) et celle des compartiments adjacents diminue (diluât).

L'électrodialyse est une technique qui permet une élimination du fluor, afin que le produit répond aux normes prescrites par l'ISN ou l'OMS. Cependant, elle est inadaptée aux eaux saumâtres (salinité > 1g/L) et n'assure pas une désinfection de l'eau à traiter. L'effet Donnan en dialyse permet aussi, à faible débit, une bonne rétention des ions fluorure. La compétition avec les autres anions reste un inconvénient majeur [77].

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 électronégatif.

Il y'a plusieurs méthodes de détermination des ions fluorure. Elles dépendent de la nature de l'échantillon à analyser et de sa teneur en fluor. Parmi les méthodes les plus

utilisées et connues : dosage volumétrique, dosage colorimétrique, dosage gravimétrique, dosage potentiométrique et dosage par électrode spécifique.

II.3.1 Dosage volumétrique

Lors du dosage volumétrique, un volume défini est distribué à chaque course de piston de la pompe. Ce volume ne peut pas être modifié, cependant la quantité de dosage totale peut être modifiée via le nombre de courses de piston. Ce principe convient, particulièrement, pour les applications de dosage continues. Ce principe est, également, idéal pour toutes les applications où la vitesse de dosage est importante, par exemple : le dosage pharmaceutique ou le soutirage de boissons. Parmi ses avantages :

- Précision de répétabilité ;
- Un contrôle précis ;
- Des débits volumétriques variables ;
- Une vitesse de dosage élevée.

II.3.2 Dosage colorimétrique

Un dosage colorimétrique est un type de dosage possible, lorsqu'une réaction chimique donne des produits colorés et si l'intensité de la coloration est proportionnelle à la concentration de l'élément à doser. Les dosages colorimétriques s'appuient sur la loi de Beer-Lambert.

Un dosage colorimétrique est, également, possible en utilisant des indicateurs colorés tels que l'hélianthine, la phénolphtaléine, le vert de bromocrésol, qui vont se colorer par exemple à pH différents et de ce fait, vont pouvoir indiquer quand on atteint le point d'équivalence. On parle alors aussi de titrage colorimétrique.

Pour réaliser un dosage colorimétrique, certaines conditions doivent être remplies :

- La réaction doit donner une coloration ou une opacité proportionnelle à la concentration ;
- La coloration ou l'opacité doit être stable le temps de faire les mesures ;
- Le composé à analyser doit être en très faible concentration (sinon diluer) ;
- Une gamme d'étalonnage doit être réalisée dans les mêmes conditions physico-chimiques que les essais ;
- La longueur d'onde du spectrophotomètre doit être celle qui permet la plus forte absorbance possible.

II.3.3 Dosage gravimétrique

Le dosage gravimétrique ou analyse gravimétrique est une méthode d'analyse qui utilise la masse. 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. Le principe est de faire réagir chimiquement l'ion, l'élément ou le composé dont on veut connaître la teneur dans l'échantillon. Selon le cas, ça peut être la masse du produit ou la différence de masse de l'échantillon qui, après calculs, permettront de déterminer la teneur ou la nature du produit.

II.3.4 Dosage potentiométrique

Dosage potentiométrique ou titrage potentiométrique ne désignent pas une même approche de mesure. Dans un dosage, la valeur de la solution inconnue est déterminée par le biais d'une courbe d'étalonnage établie au préalable avec des concentrations connues. Le titrage quant à lui, consiste à réaliser une réaction en solution pour déterminer la concentration de la solution inconnue.

II.3.5 Dosage par électrode spécifique

Ce procédé, pour le dosage des ions fluorures, est utilisé beaucoup à cause de ses avantages 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).

Conclusion

Il y a plusieurs procédés pour la défluoruration de l'eau potable. L'efficacité de ces procédés est variable selon la nature du procédé et les caractéristiques de l'eau à traiter.

CHAPITRE III

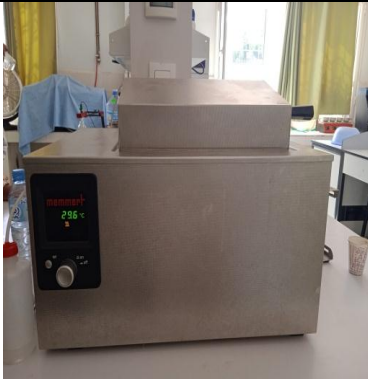

MATERIELS ET METHODES

Dans ce chapitre, nous allons présenter le matériels, les réactifs, les méthodes d'analyse et décrire le protocole expérimental de l'adsorption des ions fluorures par la poudre de marbre, réalisé au laboratoire de Génie des Procédés de l'Université de Bouira.

III.1 Matériels utilisés

Tableau III.1 : Matériels utilisés pour l'adsorption des ions fluorures

<i>Matériel</i>	<i>Photo</i>	<i>Marque</i>
Balance analytique		KERN ABJ-NM/ABS-N
pH-mètre, muni d'une électrode combinée en verre		Adwa
Plaque chauffante avec agitateur magnétique		VELP

Bain marie		Memmert
Electrode du fluor		

III.2 Réactifs utilisés

III.2.1 Réactifs minéraux

- ❖ La solution basique utilisée est préparée à partir de pastille d'hydroxyde de sodium (NaOH) de 97% de pureté ;
- ❖ La solution acide utilisée est préparée à partir d'un acide chlorhydrique liquide de pureté de 35 - 38% ;
- ❖ La solution de fluorure utilisée est préparée à partir de fluorure de sodium (NaF) sous forme de poudre concentrée à 98.5%.

III.2.2 Réactif naturel

Le réactif (l'adsorbant) utilisé dans cette étude est un déchet de poudre de marbre qui est obtenu à partir de la poussière d'un atelier de traitement et de vente de marbre situé dans willaya de M'sila.

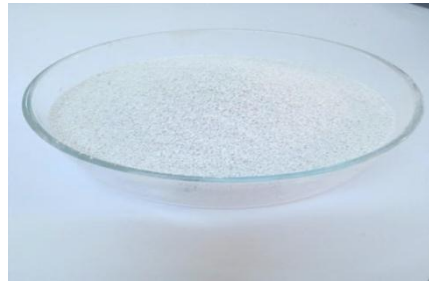


Figure III.1 : La poudre de marbre utilisée (adsorbant)

III.3 Analyse texturale

III.3.1 Les masses volumiques

Nous avons déterminé deux types de masse volumique : la masse volumique apparente et la masse volumique réelle. Sachant que, chacune des deux paramètres a son importance pour caractériser certains matériaux. Il faut rappeler que la masse volumique d'un corps est le rapport de sa masse sur son volume.

$$\rho \text{ (g/mL)} = m/V \quad \text{III.1}$$

III.3.1.1 La masse volumique apparente

Pour la détermination de cette grandeur, nous avons rempli une éprouvette, préalablement tarée, avec la poudre de marbre jusqu'au trait de jauge puis pesée, pour obtenir la masse de l'adsorbant. Il est nécessaire de secouer l'ensemble pour avoir un bon tassement des grains et éviter l'adhésion des particules sur les parois de l'éprouvette. Connaissant la masse de l'adsorbant (m_p) et le volume de l'éprouvette ($V_{ép}$), nous pouvons déterminer la masse volumique apparente (ρ_{ap}) de la poudre de marbre par la relation suivante :

$$\rho_{ap} \text{ (g/ml)} = m_p/V_{ép} \quad \text{III.2}$$

III.3.1.2 La masse volumique réelle

La masse volumique réelle de la poudre de marbre a été déterminée comme suit : Une éprouvette graduée est remplie avec de l'eau jusqu'à un volume initial connu (V_i), ensuite une masse de l'adsorbant (m_p), aussi connue, est introduite dans cette éprouvette. Ainsi, l'eau initialement versée augmente de niveau, jusqu'à une nouvelle graduation correspondante à un nouveau volume (V_f). La masse volumique réelle est exprimée par la relation suivante :

$$\rho_r \text{ (g/ml)} = m_p/V_p = m_p/(V_f - V_i) \quad \text{III.3}$$

III.3.2 Volume poreux total et porosité

Le volume total poreux de notre poudre de marbre est exprimé par V.P.T et il est calculé à partir des masses volumiques apparente et réelle, suivant cette formule :

$$\text{V.P.T (mL/g)} = \left(\frac{1}{\rho_{\text{ap}}} - \frac{1}{\rho_r} \right) \quad \text{III.4}$$

Cependant, sa porosité $\varepsilon(\%)$ a été déterminée comme suit :

$$\varepsilon(\%) = 100 - \frac{\rho_{\text{ap}}}{\rho_r} \quad \text{III.5}$$

III.3.3 Détermination du point de charge zéro (pH_{PZC})

Par définition, le pH_{PZC} correspond au pH de la solution pour lequel la charge de surface nette du solide immergé dans cette dernière est nulle [78].

- 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.

Pour la détermination du pH_{PZC} de notre poudre de marbre nous avons suivi la procédure suivante :

Des solutions de 50 mL d'eau distillée ont été préparées dans plusieurs béchers. Leurs pH (valeurs comprises entre 3 et 10) ont été ajustés au moyen des solutions de NaOH ou de HCl (0.1M). Une fois le pH est constant, une quantité de 0.5 g de l'adsorbant a été ajoutée dans chacun des béchers. Ces derniers ont été scellés et agités pendant 24 heures, à température ambiante. Après avoir atteint l'équilibre, les filtrats ont été récupérés et leurs pH finaux (pH_f) ont été mesurés. Le pH_{PZC} est obtenu en traçant $(\text{pH}_i - \text{pH}_f) = f(\text{pH}_i)$.

III.4 Etude de l'adsorption des ions fluorures

Pour cette étude, toutes les expériences ont été réalisées à température ambiante (25°C). Les effets de température, du pH, de la quantité d'adsorbant et de la concentration initiale en ion fluorure ont été étudiés.

III.4.1 Préparation des solutions

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

Nous avons préparé 250 mL d'une solution de NaOH à 0.1M. La masse de NaOH a été calculé à partir de la formule :

$$m \text{ (g)} = C \cdot M \cdot V \quad \text{III.6}$$

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

$$C_1 V_1 = C_2 V_2 \quad \text{III.7}$$

Avec :

C : Concentration de HCl (mol/L) ;

V : Volume de la fiole (L) ;

Indice 1 : Solution fille ;

Indice 2 : Solution mère.

III.4.2 Essai d'adsorption en colonne

La solution fluorée passe d'abord par la poudre de marbre (mise en contact de l'adsorbat et l'adsorbant), où le processus d'adsorption se produit, puis cette solution est filtrée à travers le coton et des échantillons du mélange réactionnel ont été prélevés en fonction du temps. La pompe a été utilisée dans le but de régler le débit. Le dispositif expérimental est représenté sur la figure III.2.

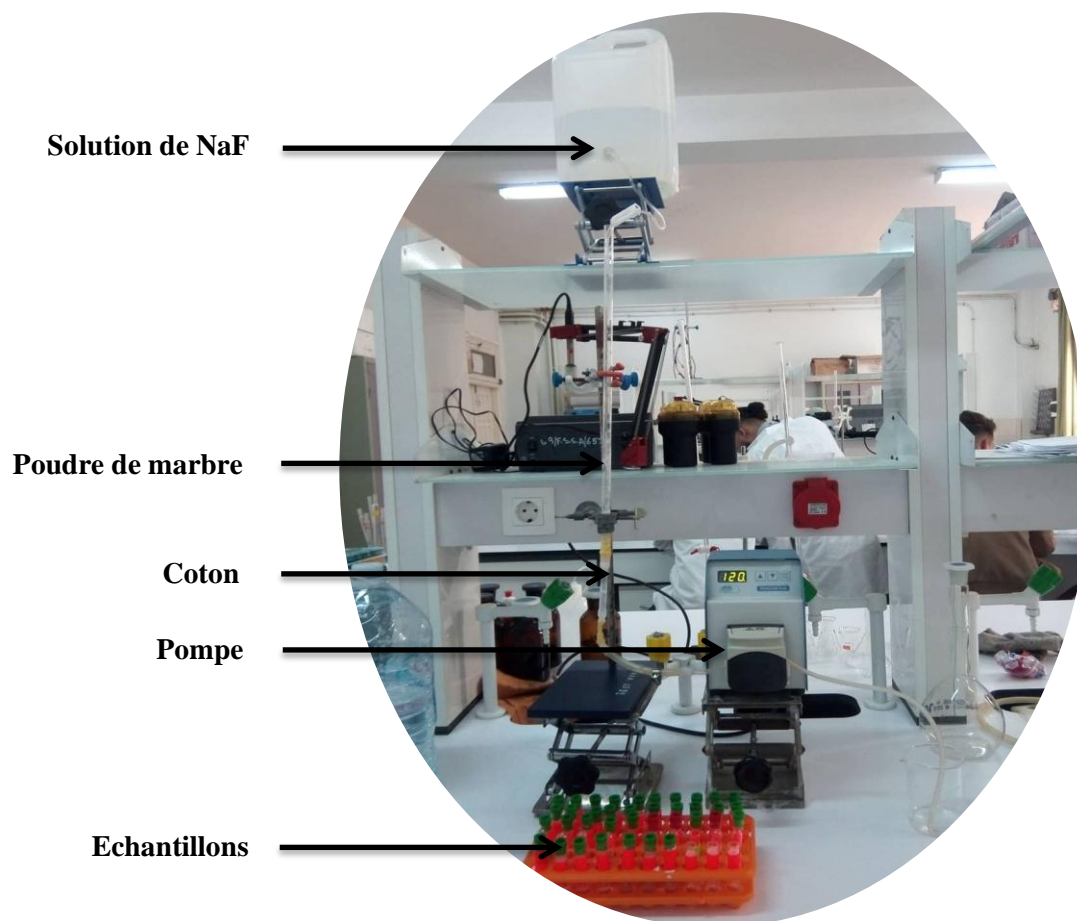


Figure III.2 : Montage de mise en œuvre du procédé d'adsorption sur colonne

Les effets étudiés par ce dispositif sont :

III.4.2.1 Effet de la teneur initiale en fluor

Pour cette étude, nous avons préparées des solutions de fluorure de sodium (NaF) à différentes concentrations (5, 8 et 10 mg/L). Pour cet effet, nous avons fixé le pH à 5.6, la vitesse de la pompe à 80 tr/min et la hauteur d'adsorbant à 5cm ($m_{\text{marbre}} = 5.2$ g). Les prélèvements se font chaque 10 min pendant 4 heures.

III.4.2.2 Effet du pH

Des solutions de fluorure de sodium, à concentration de 10 mg/L, ont été ajustées à diverses valeurs du pH (4, 5.6 et 8), par ajout de HCl (0.1 M) ou de NaOH (0.1 M) à l'aide d'un pH-mètre, sous agitation. La vitesse de la pompe est de 80 tr/min et 5 cm est la hauteur d'adsorbant ($m_{\text{marbre}} = 5.2$ g). Puis, nous avons prélevé une quantité de la solution chaque 10 min pendant 3heures.

III.4.2.3 Effet de la concentration de CaCO_3

Des solutions de fluorure de sodium à concentration 10 mg/L, ont été préparé tel que le pH est fixé à 5.6. Avec une bonne agitation, nous avons ajouté différente masse de la poudre de CaCO_3 (50, 100 et 200 mg). La vitesse de la pompe est fixée à 80 tr/min et la hauteur d'adsorbant à 5cm ($m_{\text{marbre}} = 5.2$ g), en prélevant une quantité de la solution chaque 10 min pendant 4 heures.

III.4.2.4 Effet de la température

L'effet de la température sur le phénomène d'adsorption a été étudié, en utilisant le bain marie et les glaces, pour varier ce paramètre (15 et 45°C) et pour un pH égale à 5.6. Les expériences ont été effectuées avec une concentration en fluor de 10 mg/L et une hauteur d'adsorbant de 5cm ($m_{\text{marbre}} = 5.2$ g) avec un débit de 80 tr/min. Puis, nous avons fait les prélèvements chaque 10 min pendant 3heures.

III.4.2.5 Effet du débit (vitesse de la pompe)

L'effet de la vitesse de la pompe sur l'élimination des fluors a été étudié. Nous avons réglé ce paramètre à 40 puis à 120 tr/min. Les expériences ont été réalisées à température ambiante, avec une concentration initiale de 10 mg/L en fluor, la hauteur de la poudre de marbre à 5cm et à pH initiale égal à 5.6. Le prélèvement ont été fait chaque 10 min pendant 5 heures.

III.4.2.6 Effet de la quantité (hauteur) d'adsorbant

Pour montrer l'effet de la quantité d'adsorbant sur l'adsorption du fluor, des expériences ont été menées, à température ambiante, pour une concentration initiale de 10 mg/L à pH = 5.6, un débit de la pompe de 80 tr/min et avec une quantité de 5.2, 7.5 et 10.4 g de la poudre de marbre, à savoir une hauteur de 5, 7.5 et 10 cm, respectivement. Les prélèvements ont été effectués chaque 10 min pendant 5 heures.

CHAPITRE IV

RESULTATS ET DISCUSSION

Dans ce chapitre, nous allons présenter l'ensemble des résultats de l'analyse texturale de la poudre de marbre et discuter et interpréter les résultats des différents effets, exposés dans le chapitre précédent.

IV.1 Analyse texturale

La connaissance des propriétés physico-chimiques et structurales d'un matériau quel qu'il soit, est nécessaire pour contribuer à la compréhension de beaucoup de phénomènes comme l'adsorption. Le tableau IV.1 représente quelques-unes des caractéristiques les plus importantes de notre poudre de marbre.

Tableau IV.1 : Valeurs des paramètres caractéristiques de la texture de la poudre de marbre

Paramètres	valeurs
Masse volumique réelle (g/mL)	2.662
Masse volumique apparente (g/mL)	1.419
Volume total poreux (mL/g)	0.329
Porosité (%)	46.69

D'après les résultats du tableau IV.1, la poudre de marbre représente une porosité totale de 46.69 %, ce qui nous permet de le qualifier comme un bon drainant. L'écoulement à travers un lit de marbre en colonne ne serait pas contraignant

Détermination du point de charge zéro (pH_{PZC})

Le pH du point de charge zéro (pH_{PZC}) 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.1, où nous avons reproduit le ($pH_{initial} - pH_{final}$) en fonction du $pH_{initial}$, nous constatons que la valeur du pH_{PZC} de la poudre de marbre est de l'ordre de 8. Cette valeur nous donne un indice sur la valeur nécessaire du pH de la solution où la poudre de marbre adsorbe les ions fluorures.

Si le pH de la solution est supérieur au pH_{PZC} de la poudre de marbre, la surface de l'adsorbant est chargée négativement. Ce qui implique une adsorption des ions fluorures 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 fluorures, qui sont chargés négativement.

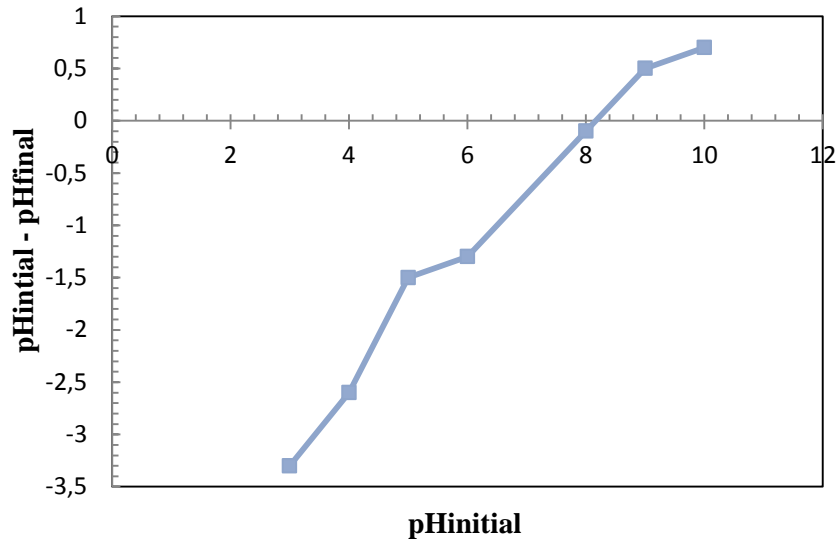


Figure IV.1 : Point de charge zéro pH_{PZC} de la poudre de marbre

IV.2 Etude paramétrique de la rétention du fluor sur la poudre de marbre

IV.2.1 Effet de la teneur initiale en fluor

Nous avons reproduits le suivi de la concentration résiduelle en ions fluorures en fonction du temps de contact adsorbant/adsorbat, pour différentes teneurs initiales, à savoir : 5, 8 et 10 mg/L. Cette évolution est représentée sur la Figure IV.2.

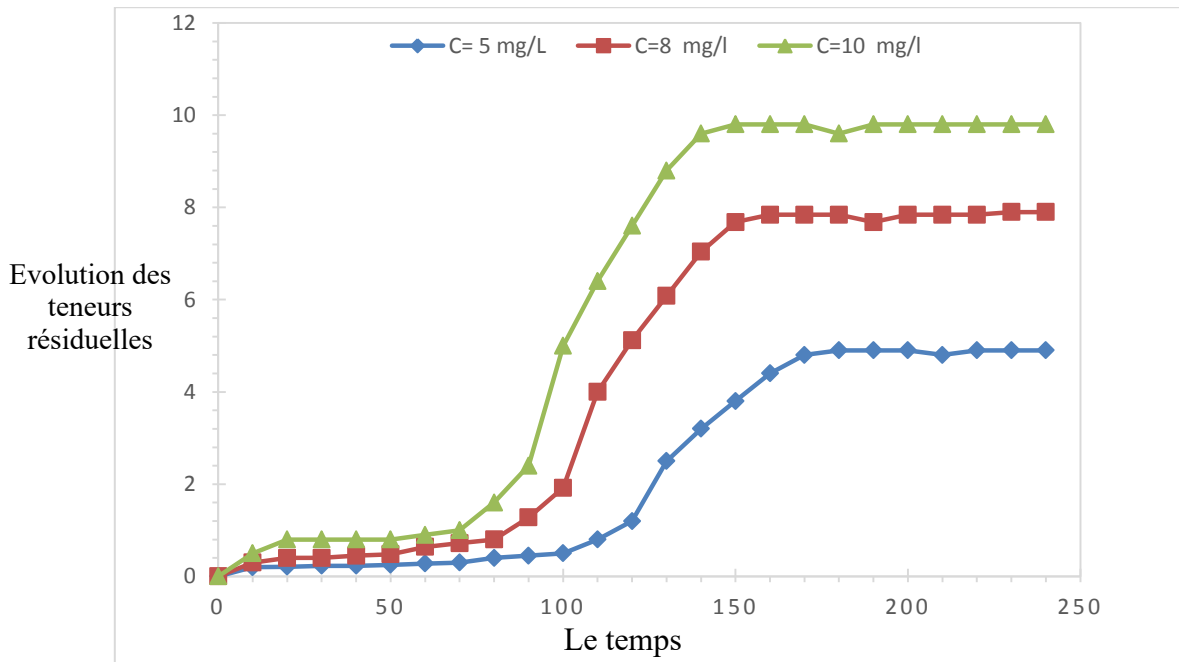


Figure IV.2 : Evolution des teneurs résiduelles en ions fluorures à différentes teneurs en fonction du temps

(Débit = 6.1 mL/min, pH = 5.6, T = 25°C, hauteur du lit = 5 cm)

Nous observons que pour toutes les valeurs de teneurs initiales en ions fluorures, nous obtenons des valeurs résiduelles fortes intéressantes. En effet, quel que soit la charge appliquée, une teneur résiduelle en ions fluorures inférieure à 1 mg/L est obtenue. Ce qui rend notre système performant. Nous rappelons que nous avons adopté la norme de 1 mg/L en ions fluorures, c'est celle admise à l'échelle internationale, pour les pays à climat semi tempérés à semi arides. Certains pays ont augmenté cette valeur telle l'Algérie à 1.5 mg/L et le Maroc a même fixe cette valeur à 1.7 mg/L.

D'ailleurs la valeur de 1 mg/L en ions fluorures c'est celle que nous avons affecté à la valeur correspondante aux temps de percée T_P et aux temps de saturation T_S , nous avons adopté les valeurs correspondantes ou les teneurs résiduelles atteignent des valeurs correspondantes à 90% des valeurs initiales, exemple pour la teneur en ions fluorures 10 mg/L, le temps de saturation correspondant à 9 mg/L.

Sur la Figure IV.3, nous avons reportés les différentes valeurs du temps de percée et du temps de saturation, calculées graphiquement sur le graphe précédent en fonction de la charge en ions fluorures.

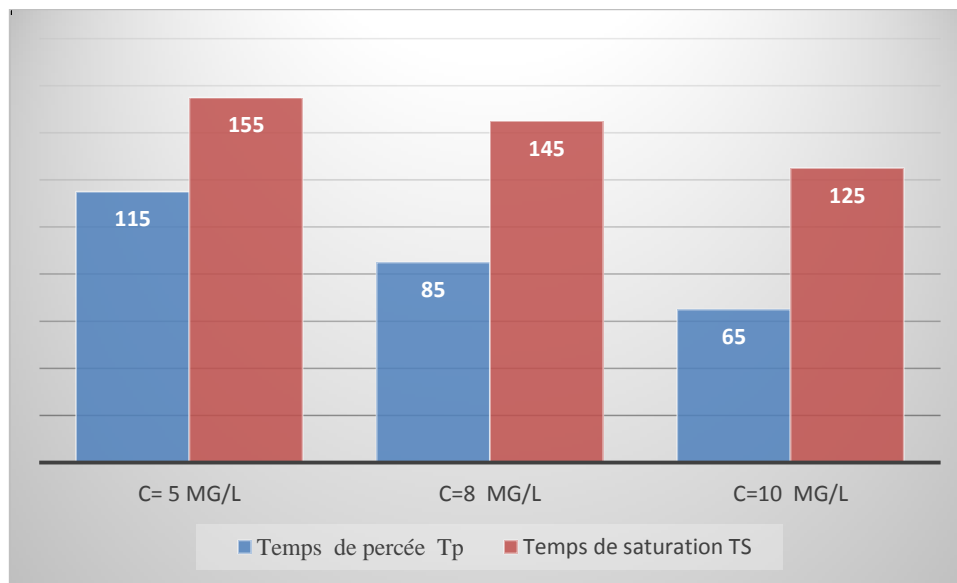


Figure IV.3 : Evolution du temps de percée en fonction de la concentration initiale du fluor

Les résultats obtenus sur la Figure IV.3 sont assez intéressants et leur profil d'évolution est conforme à ceux obtenus dans la bibliographie, pour des lits à forte porosité et pour les temps de saturation, on obtient des profils légèrement élargis dénotant que le lit pourrait jouer un rôle filtrant. Nous avons mesuré les volumes traités aux temps de percée et de saturation et nous les avons reproduits ci-dessus.

Tableau IV.2 : Volumes de percée V_P et de saturation V_S

Charge initiale en ions fluorures	Volume de percée V_P	Volume de saturation V_S
C = 10 mg/L	396.5 mL	76.2.5 mL
	79.3 Bed volume (m^3/m^3)	152.5 Bed volume (m^3/m^3)
C = 8 mg/L	518.5 mL	884.5 mL
	103.7 Bed volume (m^3/m^3)	176.9 Bed volume (m^3/m^3)
C = 5 mg/L	701.5 mL	945.5 mL
	140.3 Bed volume (m^3/m^3)	189.1 Bed volume (m^3/m^3)

Nous pouvons constater que les valeurs obtenues, exprimées en Bed Volume (on rappelle que le Bed Volume est défini comme étant le volume du lit et nous avons choisi de l'exprimer ainsi car il est adopté universellement), sont très encourageantes. Nous pouvons constater, par exemple qu'avec un volume de lit en marbre de $1 m^3$, nous pouvons traiter un volume de $140 m^3$ d'eau fluorurée à une charge de 5 mg/L.

IV.2.2 Effet du pH

Le pH est un facteur important. Il a une très grande influence, car il détermine la nature et la concentration de l'espèce « Fluor » dans le milieu.

Nous avons étudié l'influence du pH sur la cinétique d'adsorption des fluorures en fonction du temps, pour une concentration de fluorure de 10 mg/L. Nous avons travaillé avec des valeurs du pH bien déterminées à savoir : 4, 5.6 et 8 et les autres paramètres sont maintenus constants.

Les résultats expérimentaux, d'après la Figure IV.4 rapportée à l'évolution des quantités résiduelle du fluor par la poudre de marbre, en fonction des pH initiaux du milieu allant de 4 jusqu'à 8, signalent une faible adsorption des ions fluorures aux pH très élevés (pH= 8) ou très faibles (pH = 4). En effet, une meilleure rétention a été enregistrée à pH = 5.6 avec une valeur de 0.89 mg/L.

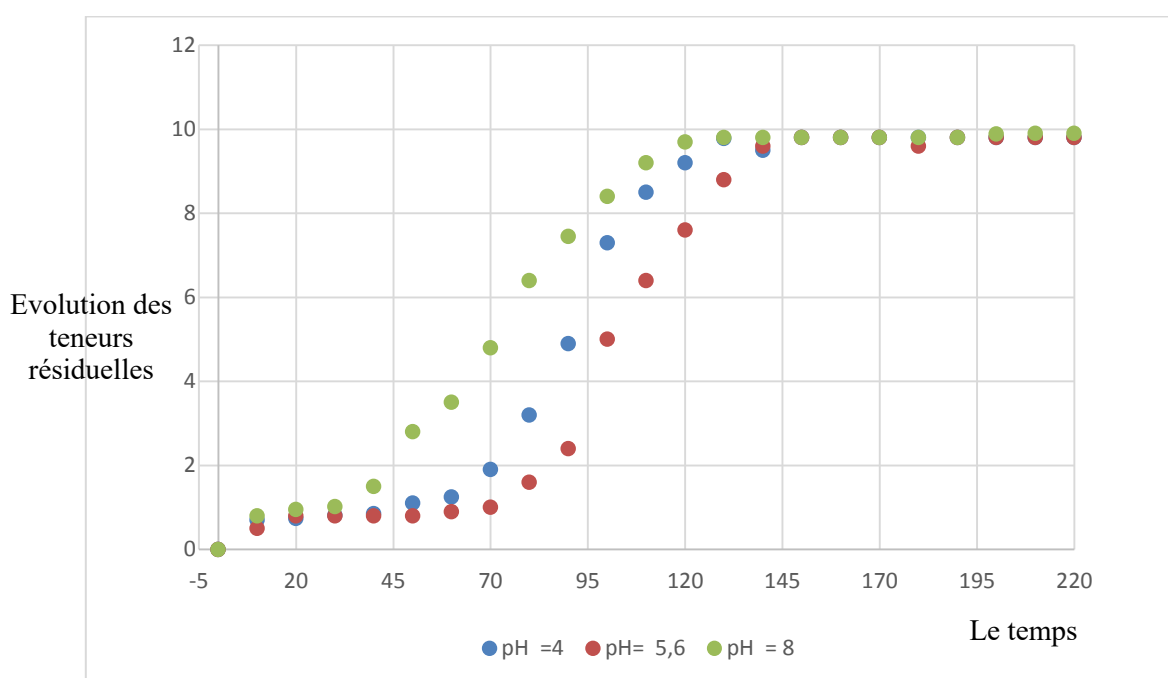


Figure IV.4 : Evolution de la teneur résiduelle en ions fluorures en fonction du temps à des différentes valeurs du pH

(Débit = 6.1 mL/min, $C_0 = 10$ mg/L, $T = 25^\circ\text{C}$, hauteur du lit = 5 cm)

Pour les valeurs du pH acide, on remarque qu'il y a une augmentation de la teneur résiduelle en ions fluorures (diminution de la quantité retenue) cela peut être expliqué par le fait qu'à des faibles valeurs du pH, la surface de l'adsorbant serait entourée par les ions H^+ , ce qui diminue l'interaction des ions fluorures (polluant) avec les sites de l'adsorbant et empêche

la formation de liaisons entre le fluor et le site actif, en raison de la répulsion électrostatique et la compétition entre les ions H^+ et le fluor pour les sites d'adsorption. Par contre, lorsque le pH augmente, la concentration en H^+ diminue ce qui engendre une bonne interaction entre les ions fluorures et les sites de la surface. Une observation similaire a été précédemment rapportée pour l'adsorption du fluor sur la poudre de marbre [79]. Et que les valeurs du pH basique entraînent une forte diminution des quantités adsorbées de l'adsorbat. Ceci peut s'expliquer par l'existence des ions hydroxydes (OH^-) en excès dans la solution en compétition avec les molécules de fluorure, vis-à-vis de l'adsorption sur la poudre de marbre [80].

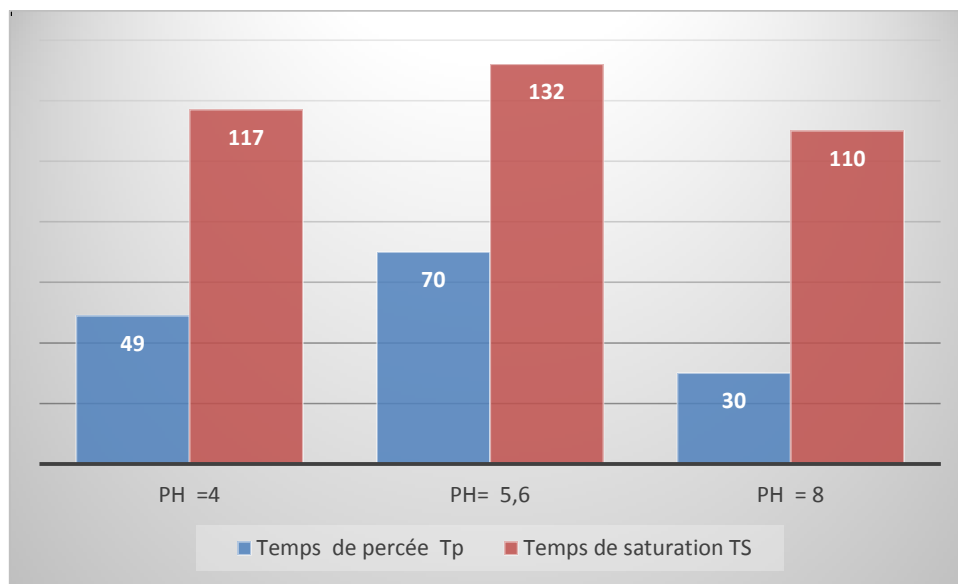


Figure IV.5 : Evolution du temps de percée en fonction du pH

D'après les résultats de cet histogramme nous pouvons conclure que, pour une valeur du pH légèrement acide le temps de percée est meilleur pour avoir une rétention efficace d'où une meilleur défluoruration.

IV.2.3 Effet de l'alcalinité

Souvent les eaux fluorurées présentent une alcalinité non négligeable, ce qui nous a emmené à nous intéresser à l'investigation de ce paramètre. Et Souvent, ce paramètre influe négativement sur les performances des procédés d'épuration, en général.

Nous avons opté d'exprimer l'alcalinité en équivalent de $CaCO_3$ pour des raisons de clarifications. Nous avons étudiée l'influence de l'élément de $CaCO_3$ sur la cinétique de rétention des fluorures en fonction du temps, pour une concentration initiale en ions fluorures de 10 mg/L. Nous avons travaillé à différentes concentrations de $CaCO_3$ (50, 100 et 200 mg/L) et les autres paramètres sont maintenus constants.

Les résultats expérimentaux, d'après la Figure IV.6 rapportée à l'évolution des teneurs résiduelles du fluor par la poudre de marbre à différentes concentrations initiales de CaCO_3 en fonction du temps, montrent que la défluoruration est mieux dans le cas d'une solution fluorée en l'absence de carbonate de calcium (sans CaCO_3), par contre lorsque la concentration de CaCO_3 augmente, les performances de notre système de traitement se trouvent amoindries.

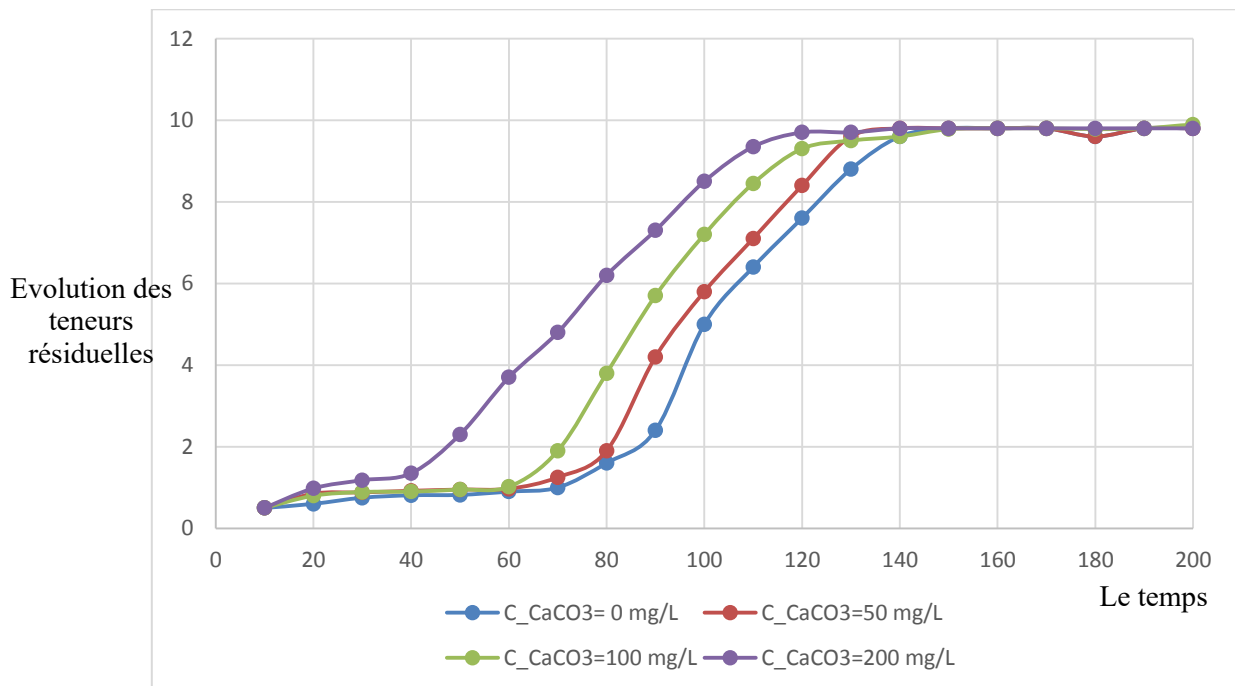


Figure IV.6 : Evolution de la teneur résiduelle en ions fluorures à différentes concentrations de CaCO_3 en fonction du temps (Débit = 6.1 mL/min, pH = 5.6, $C_0 = 10 \text{ mg/L}$, $T = 25^\circ\text{C}$, hauteur du lit = 5 cm)

Les résultats expérimentaux, d'après la Figure IV.7 rapportée à l'évolution du temps de percées en fonction de la concentration de CaCO_3 , indiquent que lorsque la concentration du carbonate de calcium CaCO_3 augmente, le temps de percée et le temps de saturation diminuent.

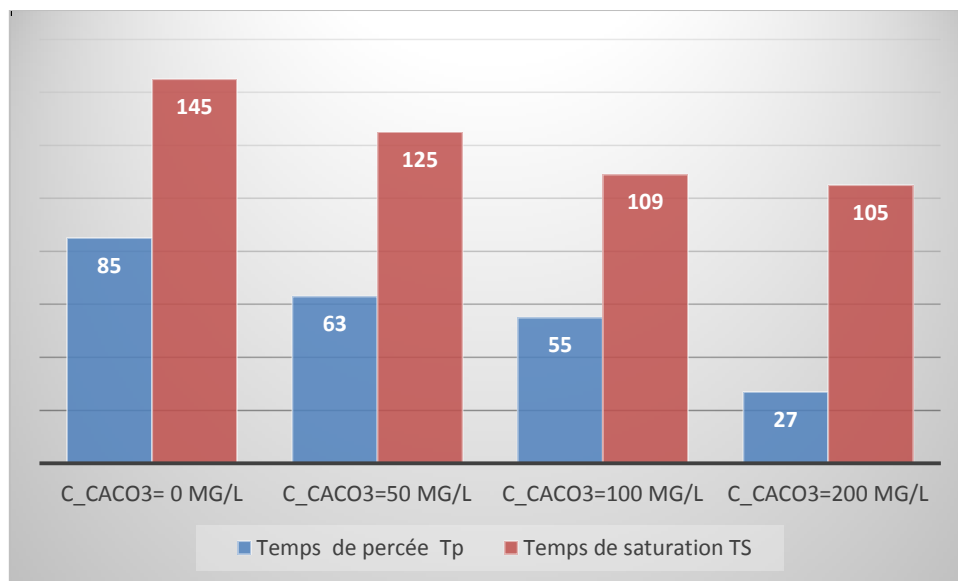


Figure IV.7 : Evolution des temps de percée et de saturation à différentes concentrations de CaCO₃

IV.2.4 Effet de la température

La température est une grandeur physique mesurée à l'aide d'un thermomètre, qui influe sur le phénomène d'adsorption.

Les résultats obtenus, rapportés sur la Figure IV.8, où nous avons reproduit la concentration résiduelle en ions fluorures en fonction du temps de contact adsorbant/adsorbant à différentes températures, à savoir : 15, 25 et 45°C, montrent que la teneur résiduelle en ions fluorures 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 25°C, pour une concentration finale des ions fluorures de 1.05 mg/L.

Au stade initial du contact solide - liquide, la rétention 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 de marbre (l'adsorbant) [81].

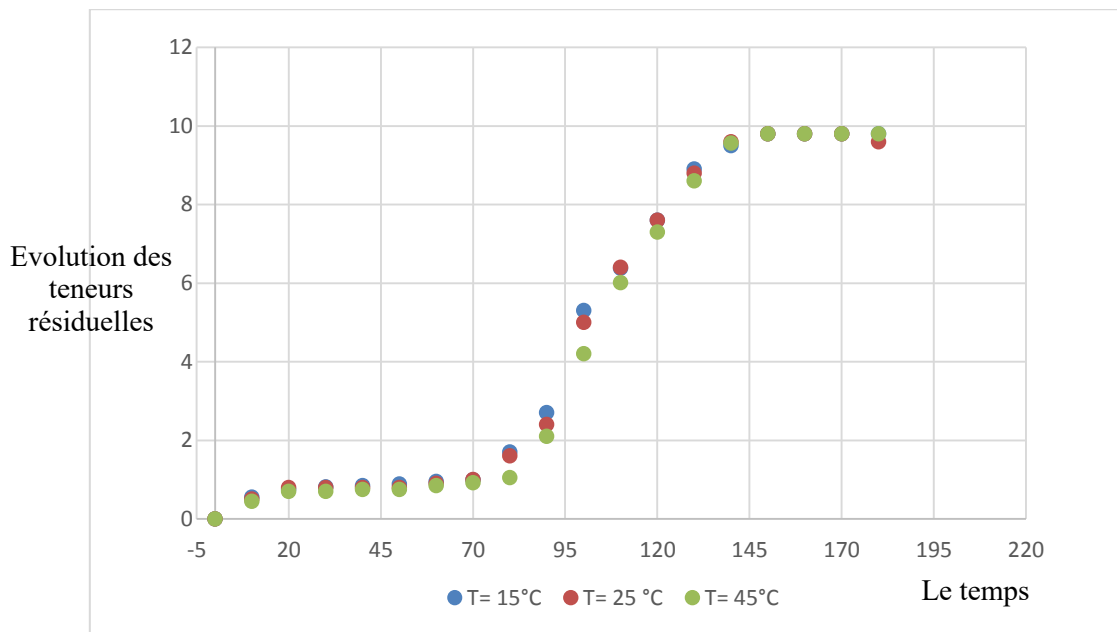


Figure IV.8 : Evolution de la teneur résiduelle en ions fluorures à différentes températures (Débit = 6.1 mL/min, pH = 5.6, C₀ = 10 mg/L, hauteur du lit = 5 cm)

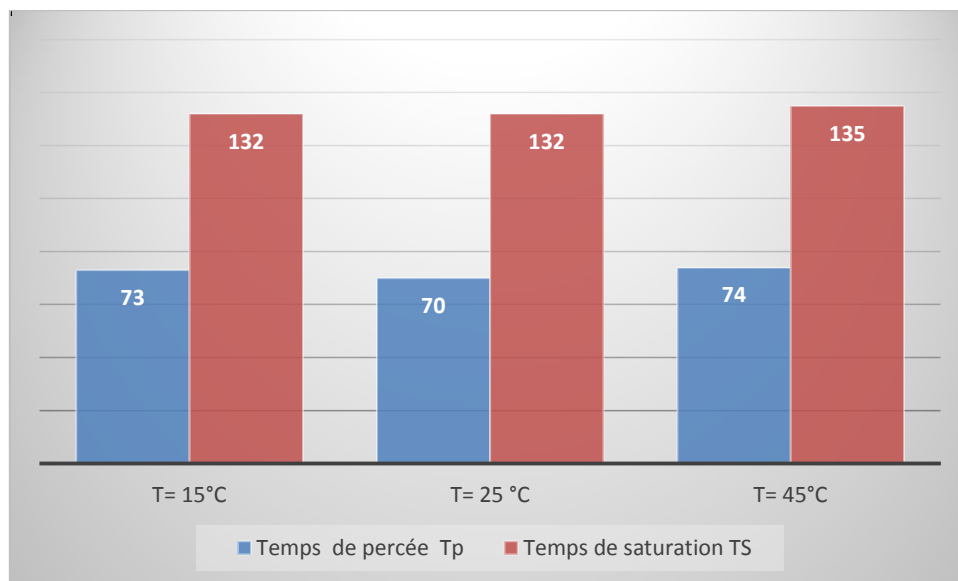


Figure IV.9 : Evolutions des temps de percée et de saturation à différentes températures

Nous remarquerons d’après les résultats de cette figure, que les valeurs des temps de percée et de saturation sont presque constantes et ce quel que soit la température de travail.

IV.2.5 Effet du débit

Le débit est la quantité d'une grandeur qui traverse une surface donnée par unité de temps, il permet de quantifier un déplacement de matière ou d'énergie.

Nous avons étudiée l'influence du débit sur la cinétique d'adsorption des fluorures en fonction du temps et pour cela, nous avons travaillé à différents débits (40, 80 et 120 tr/min) et les autres paramètres sont maintenus constants.

Les résultats expérimentaux, d'après la Figure IV.10 rapportée à l'évolution de la teneur résiduelle du fluor en fonction du temps à différents débits, révèlent que la défluoruration est meilleure lorsque le débit est moyen (80 tr/min), par contre lorsque la valeur du débit de la pompe est élevée ou faible, nous aurons une faible défluoruration.

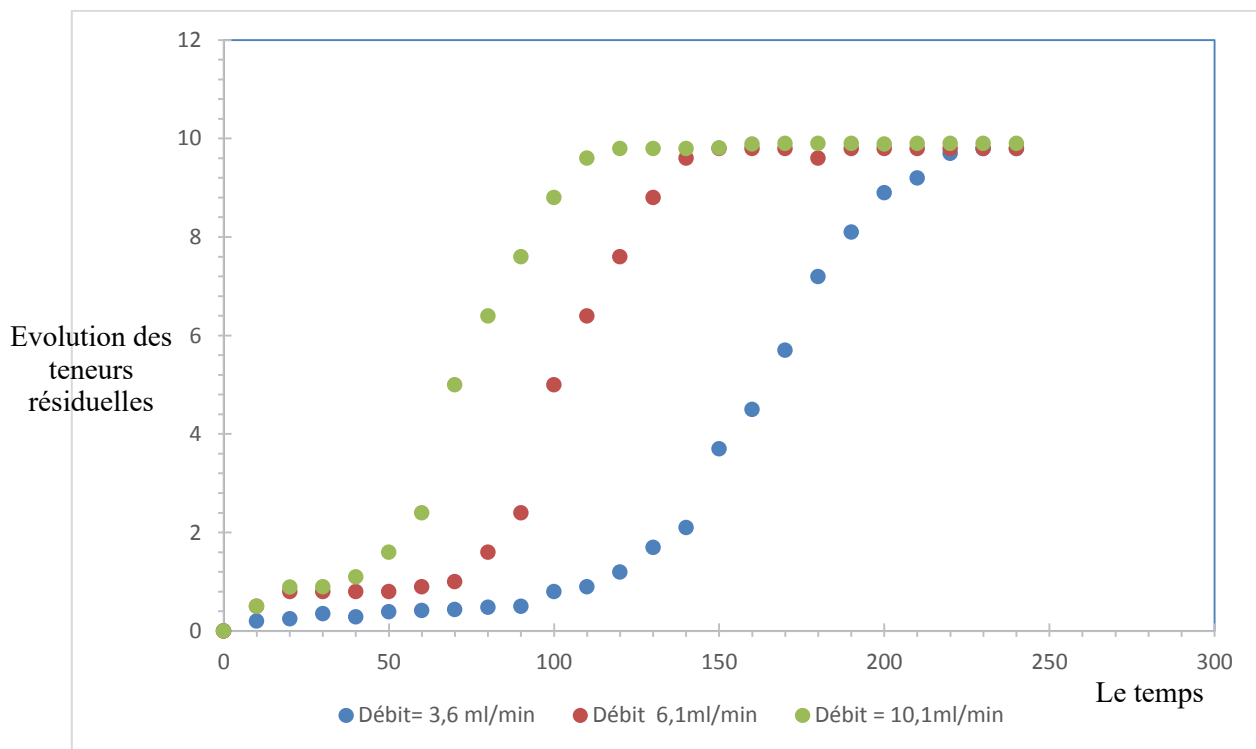


Figure IV.10 : Evolution de la teneur résiduelle en ions fluorures à différents débits (pH = 5.6, $C_0 = 10$ mg/L, $T = 25^\circ\text{C}$, hauteur du lit = 5 cm)

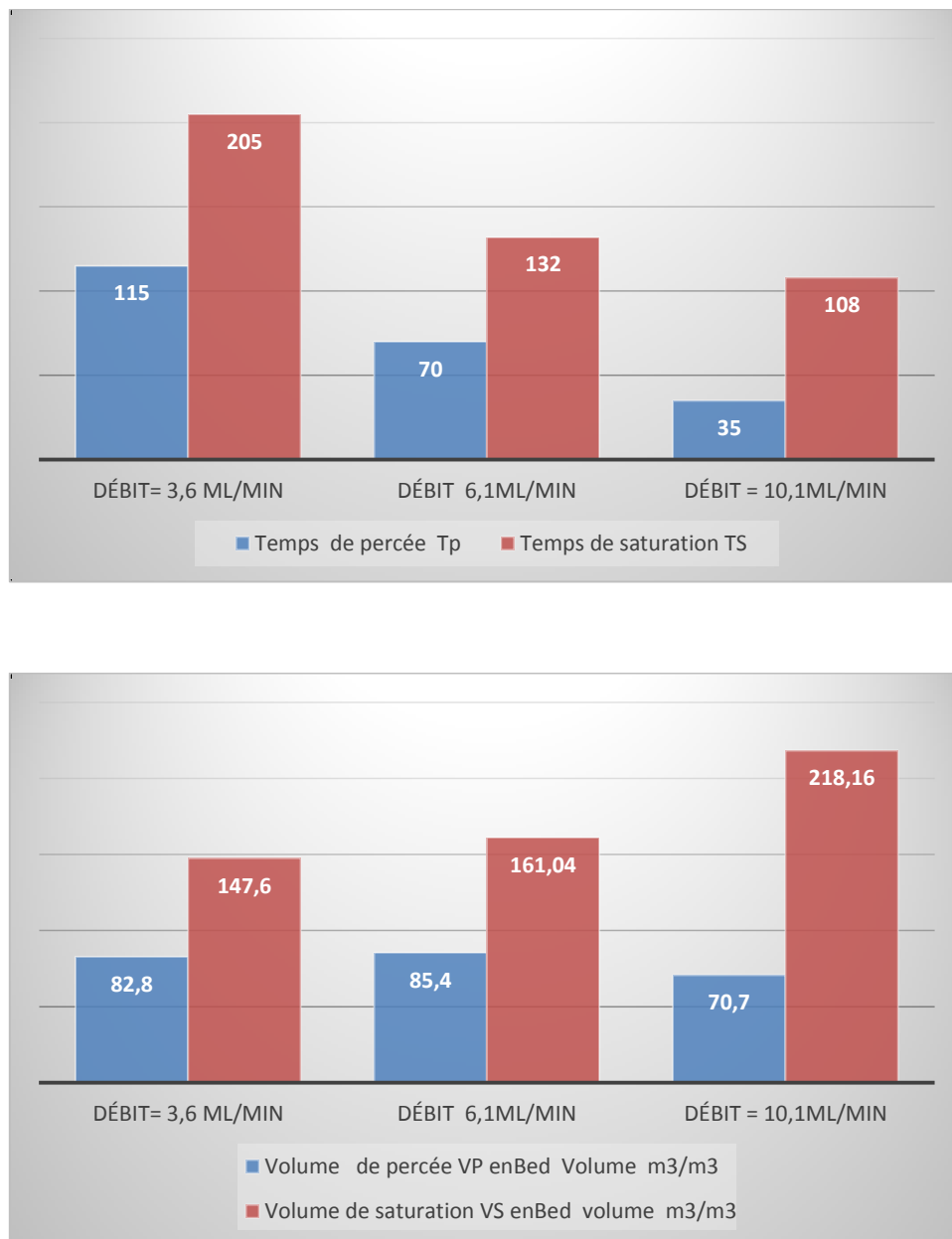


Figure IV.11 : Evolution de T_P , V_P , T_S et V_S à différents débits

Pour mieux voir les effets du débit sur les performances de notre système, nous avons préféré exprimer les valeurs obtenus en Beds Volumes. Nous pouvons constater que les performances de notre système ne sont pas affectés notablement par les valeurs des débits appliqués, donc nous pouvons travailler a des débits jusqu'à des valeurs proches de 6 mL/min et si nous augmentons les valeurs jusqu'à 10 mL/min, les performances seront affectées presque de 30%

Les résultats de cette figure n'expriment que le temps de percée diminue lorsque le débit augmente donc il y a une relation inverse.

IV.2.6 Effet de la quantité (hauteur) d'adsorbant

Une augmentation de la teneur résiduelle en ions fluorures avec diminution de la quantité de l'adsorbant, au cours du temps, a été constatée sur la Figure IV.12. Nous remarquons, également, que l'allure des courbes présente le même profil pour les différentes hauteurs de la poudre de marbre.

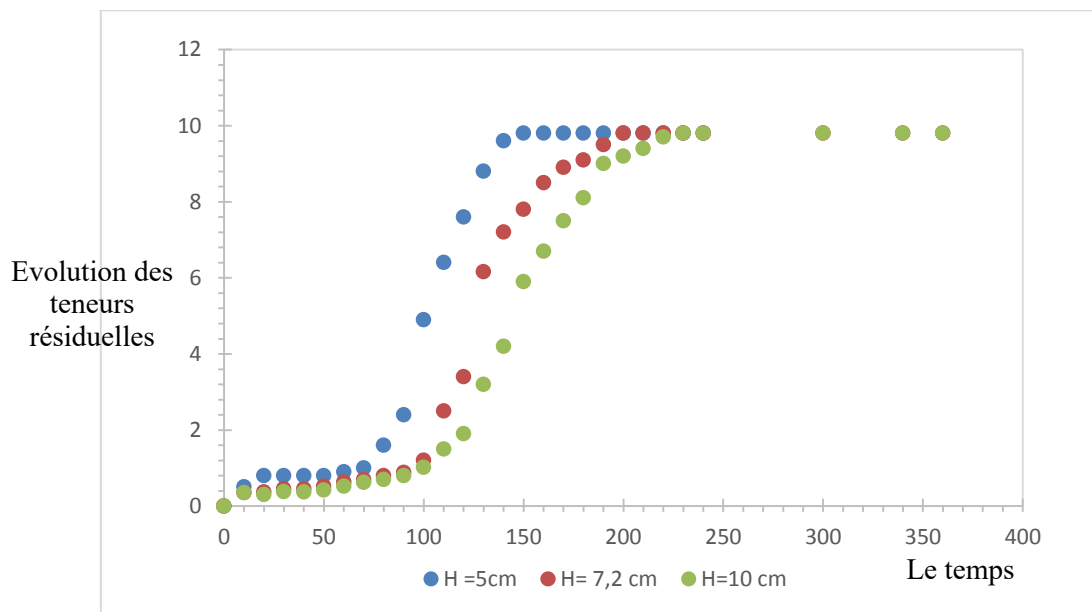


Figure IV.12 : Evolution de la teneur résiduelle en ions fluorures à différentes hauteurs d'adsorbant (Débit = 6.1 mL/min, pH = 5.6, $C_0 = 10$ mg/L, $T = 25^\circ\text{C}$)

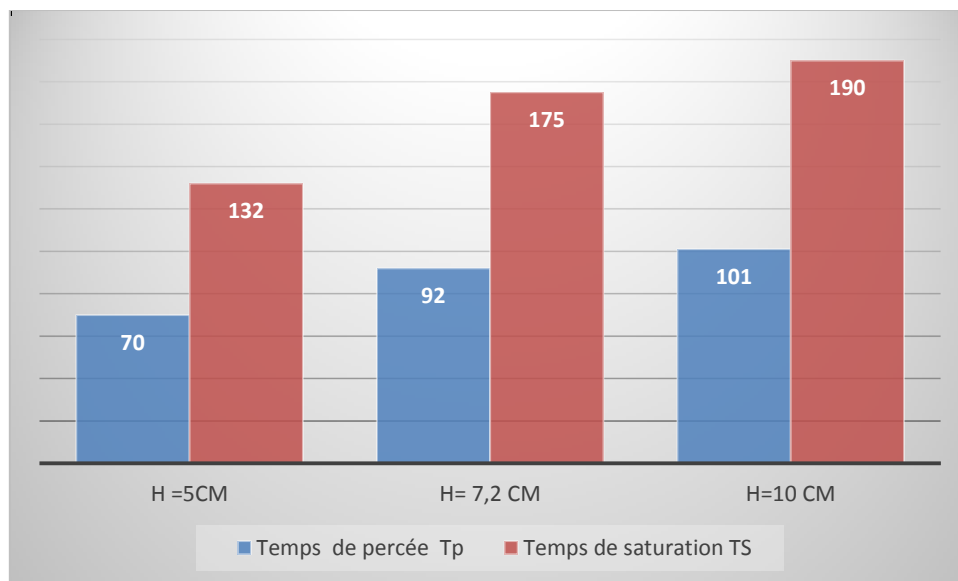


Figure IV.13 : Evolution des temps de percée et de saturation à différentes hauteurs d'adsorbant

D'après les résultats expérimentaux, rapportés à l'évolution des temps de percée et de saturation à différentes hauteurs de la poudre de marbre (Figure IV.13), nous constatons que lorsque la hauteur de l'adsorbant est grande, le temps de percée est élevé.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail, a pour objectif principal d'améliorer la technique d'adsorption par l'introduction de la poudre de marbre, appliquée au traitement des eaux de consommation chargées en fluorures. Pour ce faire, nous avons appliqué le procédé d'adsorption dans le traitement de solutions synthétiques préparées à partir de fluorure de sodium (NaF).

Les résultats obtenus au cours de cette étude ont permis de montrer que les possibilités de rétention du fluor par la poudre de marbre sont non négligeables. L'efficacité de l'adsorption semble également être fortement influencée par certains paramètres, tels que le pH, la concentration initiale du fluor, la hauteur d'adsorbant, le débit, la température, et la concentration de Ca CO_3 .

- Une faible adsorption des ions fluorures est signalée avec des pH très élevé (pH = 8) ou très faible (pH = 4). En effet, une meilleure défluoruration a été enregistrée à pH = 5,6 ;
- La teneur résiduelle en ions fluorures diminue au cours du temps avec l'augmentation de la température. L'adsorption du fluor est donc favorisée à haute température ;
- Pour l'effet de la teneur initiale du fluor, nous avons constaté que la plus faible teneur résiduelle en fluor est obtenue pour une concentration des ions fluorures de l'ordre de 10 mg/L ;
- La quantité du fluorure adsorbée est meilleure pour un débit de 6.1 mL/min ;
- La quantité d'adsorbant est efficace à une hauteur de 10 cm

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

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]- L.F. Colman-Dovonon, H.H. Soclo, M.A. Nonvignon-Graguidi et A. Youssao, «Utilisation des os calcinés dans la défluoruration des eaux contaminées : Détermination expérimentale de la température de calcination et de la granulométrie optimales des os », Ecole Polytechnique d'Abomey-Calavi, Afrique de l'ouest, 2009.
- [2]- M. Mourabet, « Modélisation et optimisation de l'adsorption des ions fluorure sur des phosphate de calcium », Thèse de Doctorat, Université Ibn-Tofail, Maroc, 2014.
- [3]- S.R Taylor, « Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table », *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 28(8) (1964) 1273-1285.
- [4]- R. Desjardins, « Le traitement des eaux », Edition de l'école polytechnique de Montréal, Canada, 1997.
- [5]- F. Maatouk, N. Douki, M.A. Chemli, H. Ghedira et B. Jmour, « Le point sur le fluor et la fluorose en afrique du nord», *Espérance médicale*, 10(96) (2003) 386-391.
- [6]- A. Gritli, « La fluorose: certitude et hypothèse», Thèse en Médecine Dentaire, Université de Monastir, Tunisie, 1988.
- [7]- Donald A. McQuarrie, Mr Ethan B. Gallogly et Peter A. Rock, *Livre de Chimie Générale*, (2012) p. 955.
- [8]- J. Defontaine, « La prévention de la carie : le fluor», *Orthop Dento Faciale*, (2002) 335-350.
- [9]- Organisation mondiale de la santé (OMS), « Fluorures et santé bucco-dentaire », Série de Rapports Techniques 846, Ed Genève, 1994.
- [10]- Environnement Canada, « Canada Water Quality, guidelines for the protection of aquatic life: Inorganic fluorides », National guidelines and standards office, Environmental quality branch, 2001.
- [11]- F. Maatouk, B. Jmour, K. Ghedira, K. Argoubi et A. Abid, « Dental fluorosis in Kairouan», *Tunisia Dental News*, (1998) 17-19.
- [12]- M. Triller, J. Sommermater et S. Clergeau-Gurithault, « Fluor et prévention de la carie dentaire», Ed. Masson, France, (1992) p. 118.
- [13]- C. Christophoridis, I. Pasiyas, E. Mitsika, S. Veloutsou et K. Fytianos, « Fluorides in different types of aquatic systems and their correlation with metals and metalloids», *Heavy Metals In Water: Presence, Removal and Safety*, 2015.
- [14]- L.H. Weinstein et A.W. Davison, « Fluorides in the environment: effects on plants and animals», *CABI BOOK*, Université de Cambridge, Angletter, (2004) p. 287.

Références bibliographiques

- [15]- O.M.S, « Fluor et santé, série de monographie », Genève, Suisse, 2002.
- [16]- D. D. A. S. S, « Service santé environnement, France, 2000.
- [17]- R. B. Symonds, W. I. Rose et M. H. Reed, « Contribution of C1- and F-bearing gases to the atmosphere by volcanoes », *Nature*, 334(6181) (1988) 415.
- [18]- W. D'Alessandro, « Human fluorosis related to volcanic activity: a review », *Environmental toxicology*, UK, (2006), 21-30.
- [19]- P. Sahu, « Fluoride Pollution in Groundwater », *Ground Water Development and Management*, (2019) 329- 350.
- [20]- T. Jayarathne, C.E. Stockwell, R. J. Yokelson, S. Nakao et E.A. Stone, « Emissions of Fine Particle Fluoride from Biomass Burning », *Environ. Sci. Technol.*, 48(21) (2014) 12636-12644.
- [21]- R.D. Cadle, « A comparison of volcanic with other fluxes of atmospheric trace gas constituents », *Rev. Geophys*, 18(4) (1980) 746-752.
- [22]- K. T. Semrau, « Emission of fluorides from industrial processes - A Review », *Journal of the Air Pollution Control Association*, 7 (1957) 92-108.
- [23]- R. Liteplo, « Fluorides », Geneva : World Health Organization, 2002.
- [24]- P. Loganathan, M.J. Hedley et N. D. Grace, « Pasture soils contaminated with fertilizer-derived cadmium and fluorine: lives tock effects », *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, 192 (2008) 29-66.
- [25]- E.H.M. Moors, K.F. Mulder et P.J. Vergragt, « Towards cleaner production: barriers and strategies in the base metals producing industry », *J. Clean. Prod.*, 13(7) (2005) 657-668.
- [26]- H. Kvande et P.A. Drabløs, « The Aluminum Smelting Process and Innovative Alternative Technologies », *J. Occup. Environ. Med.*, 56(5) (2014) 23-32.
- [27]- L.H. Weinstein et A. Davison, « Fluorides in the Environment: Effects on Plants and Animals », First edition, CABI BOOK, Université de Cambridge, Angletter, 2003.
- [28]- M. Debackere et F.T. Delbeke, « Fluoride pollution caused by a brickworks in the Flemish countryside of Belgium », *Int. J. Environ. Stud.*, 11(4) (1978) 245-252.
- [29]- Z.M. Xie, W.H. Wu et J.M. Xu, « Study on fluoride emission from soils at high temperature elated to brick-making process », *Chemosphere*, 50(6) (2003) 763-769.
- [30]- J. Weitkamp et Y. Traa, « Isobutane / butene alkylaton on solid catalysts. Where do we stand? », *Catal. Today*, 49(1) (1999) 193-199.
- [31]- H. Lounici, L. Adour, H. Grib, D. Belhocine et N. Mameri, « Le fluor dans l'eau potable et la fluorose », *Laboratoire des Biotechnologies Environnementales, Ecole Nationale Polytechnique d'El-Harrach, Algérie*, (2000).

Références bibliographiques

- [32]- J. Coni, J. Greffard, M. Leleu et L. Monition, « Le fluor dans l'eau de boisson », 73SGN429 AME, 1973.
- [33]- S. Achour, « La qualité des eaux du Sahara septentrional en Algérie : étude de l'excès en fluor, l'eau dans le monde », *tribune de l'eau*, 42(542) (1990) 53-57.
- [34]- D. Gupta, P. Sunita, J.P. Saharan, « Physiochemical Analysis of Ground Water of Selected Area of Kaithal », *City (Haryana) India. Researcher*, 1(2) (2009) 1-5.
- [35]- L. Valenzuela-Vásquez, J. Ramírez-Hernández, J. Reyes-López, A. Sol-Urbe et O. La'zaro-Mancilla, « The origin of fluoride in ground water supply to Hermosillo », *City Sonora Mexico, Environ Geol*, 51 (2006) 17–27.
- [36]- R.C. Meenakshi, « Mahesh wari, Fluoride in drinking water and its removal », *Journal of Hazardous Materials*, 137 (2006) 456–463.
- [37]- M. Srimurali, A. Pragathi et J. Karthikeyan, « A study on removal of fluorides from drinking water by adsorption onto low-cost materials », *Environmental Pollution*, 99 (1998) 285-289.
- [38]- M. Tahaikt, R. El Habbani, A. Ait Haddou, I. Achary, Z. Amor, M. Takya, A. Alami, A. Boughriba, M. Hafsi et A. Elmidaoui, « Fluoride removal from groundwater by nanofiltration », *Desalination Journal*, 212 (2007) 46–53.
- [39]- M. Pierre, « Les eaux souterraines riches en fluor dans le monde », *Maison de science de l'eau de Montpellier, France*, 2002.
- [40]- P. Maxime, R. Michel, N. Mariama et M. Codou, « 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.
- [41]- S.N. DIOP, « élimination partielle du fluor et de la salinité des eaux souterraines du bassin arachidier par nanofiltration et par adsorption sur argile », *Thèse de Doctorat, Université de Dakar, Sénégal*, 2010.
- [42]- A. Zoubidi, « Distribution des ions fluorures dans les eaux et les principaux aliments consommés dans la wilaya d'El-Oued », *Mémoire de Magister, Algérie*, 2010.
- [43]- C.K. Diawara, H. Essi-tome, A. Lhassani, M. Pontie et H. Buisson, « Filtrations membranaires et qualité de l'eau de boisson en Afrique : Cas du fluor au SENEGAL », 2004.
- [44]- C. H. Bismuth, F. Baud, F. Conso, S. Dally, J. P. Frejalle, R. Garnier et A. Jaeger, « *Toxicologie Clinique* », 5ème Edition Masson, France, (2000) 555-933.
- [45]- Gouvernement du Québec, « Fluoruration de l'eau questions et réponses », *Canada*, 2013.
- [46]- P. Roumeliotis, « Les faits avantages de la fluoruration », *Bureau de santé de l'est de l'Ontario, Canada*, 2011.

Références bibliographiques

- [47]- G. Gaële, « La Fluorose Dentaire : Données Actuelles Et Evaluation», Thèse de Master, Université de Nancy, France, 2002.
- [48]- E.J. Underwood, « Trace elements in human and animal nutrition », Food Agriculture Organization of the United Nations, fourth edition, 1977.
- [49]- N. Mannelle, P.J. Meunier et R. Dusan, « Beneficiation of sodium fluoride treatment in primer vertebra lost eoprosism », (1988) 364-400.
- [50]- J.J. Warren, M. Steven et D. Levy, « Systemic fluoride Sources, amounts and effects of ingestion », Dent Clin North Am, 43 (1999) 695-707.
- [51]- I. Mukherjee et U.K. Singh, « Ground water fluoride contamination, probable release, and containment mechanisms: are view on Indian context », Environ. Geochem. Health, 40(6) (2018) 2259-2301.
- [52]- American Academy of Pediatrics, « Fluoride supplementation for children: interim policy recommendations », American Academy of Pediatrics Committee on Nutrition, 95(5) (1995) 777-780.
- [53]- M.C. Fraysse , « Etude épidémiologique de la fluorose dentaire et de la carie en Jordanie», Thèse de Doctorat, Université de Nantes, France, 1989.
- [54]- A.A. Yam, C. RABIER, N.A. SOME et E. Paul BIAGUI, « Impact du fluor ingéré via les eaux de boisson sur la santé des populations de 5 communautés rurales des départements de Fatick », Enquête Epidémiologique de Dakar, Sénégal, 2009.
- [55]- G. Bovin, P.J. Meunier et D. Kuntz, « Fluorose squelettique, ed. Maladies métaboliques osseuses de l'adulte», Paris : Médecine Sciences Flammarion, France, (1996) 449-461.
- [56]- 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(6) (2007) 719-24.
- [57]- Groupe scientifique sur l'eau, « Fluoration de l'eau potable », Institut National de Santé Publique du Québec, Canada, 2004.
- [58]- D. Saoud, « Etude de l'effet des dérives organiques sur la formation de lithiase urinaire dans la région du Sud-Est Algérien», Thèse de Magister, Université de Ouargla, Algérie, 2009.
- [59]- M. Levy et F. Corbeil, « Fluoration de l'eau : analyse des bénéfiques et des risques pour la santé », Institut National de Santé Publique du Québec, Canada, 2007.
- [60]- M. Agarval, K. Rai, R. Shrivastav et S. Dass, « Defluoridation of water using amended clay », J. Cleaner Produc, 11(4) (2003) 439-444.

Références bibliographiques

- [61]- M.S. Ouali, « Cours de procédés unitaires biologiques et traitement des eaux », 2^{ème} Edition, Universitaire de Mostaganem, Algérie, 2008.
- [62]- D. Bekka, « Influence des traitements thermique et chimique sur l'adsorption des polluants organiques par des rejets de phosphates naturels de Djebel Onk », Mémoire de Magister, Université de Bejaia, Algérie, 2012.
- [63]- K.R. Bulusu et W.G. Nawlakhe, « Defluoridation of water with activated alumina: batch operations », Indian Journal of Environmental Health, 30 (1988) 262-299.
- [64]- K.W. Stephen, « Différentes méthodes de fluoruration (sels, lait, comprimés, bains de bouche et gels) », LQ.O.S, N°19,53 (1980).
- [65]- S. Chidambaram, A.L. Ramanathan et S. Vasudevan, « Fluoride removal studies in water using natural materials », Water SA, 29(3) (2003) 339-343.
- [66]- S.B. Kamble, P. Discit, S.S. Rayalu et N.K. Labhsetwar, « Defluoridation of drinking water using chemically modified bentonite clay », Desalination, 249 (2009) 687-693.
- [67]- 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.
- [68]- 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, 2006.
- [69]- M. Chikuma et M. Nishimura, « Selective sorption of fluoride ion by anion-exchange resin modified with alizarin fluorine blue- praseodymium (III) complex », Reactive Polymers, 13(1-2) (1990) 131-138.
- [70]- M. Chikuma, Y. Okabayashi, T. Nakagawa, A. Inoue et H. Tanaka, « Separation and determination of fluoride ion by using ion exchange resin loaded with alizarin fluoride blue », Chemical and Pharmaceutical Bulletin, 35(9) (1987) 3734-3739.
- [71]- C. Castel, M. Schweizer, M.O. Simonnot et M. Sardin, « Selective removal of fluoride ions by a two-way ion-exchange cyclic process », Chemical Engineering Science, 55 (2000) 3341-3352.
- [72]- H. Lounici, « Nouveaux procédés défluoruration des eaux potables : l'électrosorption et L'électrocoagulation », Thèse de doctorat, Ecole Nationale Polytechnique, d'Alger, Algérie, 2002.
- [73]- F.N. Kemmer, « Manuel de l'eau », Edition Technique et documentation, La voisier Paris, France, 1984.

Références bibliographiques

- [74]- D. N. H. W., « Water treatment principles applications », Guidelines for Canadian drinking water quality, (1993).
- [75]- D.G.M. Ahoulé, « Performances comparatives des techniques de nanofiltration et d'osmose inverse pour le traitement d'eau de consommation contaminée à l'arsenic au Burkina Faso », Thèse de Doctorat, Université de Montpellier, France, 2016.
- [76]- 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.
- [77]- H. Dach, « Comparison of nanofiltration and reverse osmosis processes for a selective desalination of brackish water feeds », Thèse de Doctorat, Université d'Fès, Maroc, 2008.
- [78]- A. Baghbana, M. AliAhmadi et B. H. Shahrakia, «Prediction carbon dioxide solubility in presence of various ionic liquids using computational intelligence approaches», The journal of Supercritical Fluids, 98 (2015) 50-64.
- [79]- 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.
- [80]- M. Laabd, A. El Jaouhari, H. Chafai, N. Aarab, M. Bazzaoui et A. Albourine, « Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants monoazoïques sur la polyaniline (Titel) », Journal of Materials and Environmental Science, 6(4) (2015) 1049-1059.
- [81] - 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, 7(6) (1990) 998-1007

Résumé

Ce travail a pour objectif de réduire la concentration des ions fluorures dans l'eau potable avec un adsorbant naturel qui est la poudre de marbre. Au tour de cette étude, plusieurs paramètres ont été optimisés tels que : la concentration initiale des ions fluorures, le pH de la solution, le débit, la hauteur d'adsorbant et la température.

Les processus d'adsorption sont, généralement, jugés intéressants en raison de leur efficacité, de leur commodité, facilitée d'utilisation, simplicité de conception et pour des raisons économiques et environnementales.

Cette étude nous confirme que la poudre de marbre est un adsorbant capable de donner de bons résultats qui sont conformes à la norme et il peut remplacer plusieurs adsorbants, grâce à son caractère naturel.

Mots clés : Fluor, défluoruration, adsorption.

Abstract

This work aims to reduce the concentration of fluoride ions in drinking water with a natural adsorbent which is marble powder. During this study, several parameters were optimized such as: the initial concentration of fluoride ions, the pH of the solution, the flow rate, the adsorbent height and the temperature. Adsorption processes are generally considered attractive due to their efficiency, convenience, ease of use, simplicity of design and for economic and environmental reasons. This study confirms that marble powder is an adsorbent capable of giving good results that comply with the standard and it can replace several adsorbents, thanks to its natural character.

Key words: fluoride, defluoridation, adsorption

المخلص

الهدف من هذا العمل هو تقليل تركيز ايونات الفلوريد في الماء الصالح للشرب باستعمال مسحوق الرخام الممتص الطبيعي. خلال هذه الدراسة تم تحسين العديد من الإعدادات مثل التركيز الأولي لايونات الفلوريد, درجة حموضة المحلول, ارتفاع الممتازات التدفق و درجة الحرارة .

تعتبر عملية الامتزاز مثيرة للاهتمام بشكل عام بسبب كفاءتها, و راحتها, و فعاليتها سهولة الاستخدام , بساطة التصميم ولأسباب اقتصادية و بيئية. تؤكد هذه الدراسة لنا أن مسحوق الرخام مادة ماصة قادرة على إعطاء نتائج جيدة تتوافق مع المعايير, و يمكن أن تحل محل العديد من الممتازات بفضل طبيعتها الطبيعية.

الكلمات المفتاحية الفلور ; نزع الفلورة ; الامتزاز .