

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

# Mémoire

Présenté par



**BOUGUETTAIA Lamia**  
**HABOUL Samia**

Pour l'obtention du diplôme de

## MASTER

Filière : Génie des Procédés

**Spécialité : Génie Chimique**

**LES PROCEDES DE DEFLUORURATION DES EAUX DE  
BOISSONS**

Déposé le 07/11/2021

Le jury est composé de :

M. AOUDJIT F.	MCA	UAMO, Bouira	Examineur
Mme SOUALILI A.	MAA	UAMO, Bouira	Examinatrice
Mme MANSOURI L.	MAA	UAMO, Bouira	Encadrant
Mme ZAABAR A.	MCA	UAMO, Bouira	Co-Encadrant

Année Universitaire : 2020/2021

## *Remerciements*

*Avant tout, nous remercions Dieu tout puissant de nous avoir donné la force, la patience, le courage et la volonté pour accomplir ce travail.*

*Nous tenons à remercier chaleureusement notre promotrice **Mme MANSOURI L.** et notre Co-promotrice **Mme ZAABAR A.**, pour leurs soutiens, leurs qualités humaines, leurs disponibilités tout au long de la réalisation de ce mémoire, leurs encouragements et leurs orientations vers le chemin de la recherche scientifique.*

*Nous exprimons nos vifs remerciements à **Mme SOUALILI A.** et **M. AOUDJIT F.** d'avoir accepté d'évaluer notre mémoire avec enthousiasme et de faire partie de ce jury.*

*Nous remercierons tous les enseignants du département de Génie de Procédés qui ont contribué à notre formation.*

*Enfin, A toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin, d'une manière directe ou indirecte, à l'élaboration de ce travail de fin d'études.*

# *Table des Matières*

**Nomenclature & Abréviation**

**Introduction générale**.....1

**Chapitre I : Généralité sur le fluor**

I. Généralité sur le fluor .....3

    I .1. Introduction .....3

    I.2. Définition.....3

    I.3. Caractéristiques physico-chimique du fluor .....4

    I.4. Les composés naturels principaux.....6

I.5. Découverte du fluor.....7

    I.5.1. De l'antiquité jusqu'à Henri Moissan.....7

    I.5.2. L'application et les produits fluorés au 20<sup>ème</sup> siècle.....9

I.6. Sources et teneurs environnementales des fluorures.....10

    I.6.1. Source naturelle.....10

        I.6.2. Sources anthropique des fluorures.....13

    I.6.3. Sources thérapeutique.....15

I.7. L'apport de fluor chez l'homme et sa présence au niveau de différent tissus.....15

I.8. Comportement des fluorures dans les écosystèmes aquatiques.....16

    I.8.1. Les fluorures dans les eaux de surface et les sédiments.....17

    I.8.2. Comportement des fluorures dans les eaux souterraines et les sols.....17

I.9. Le fluore dans le monde.....19

I.10. Fluor en Afrique.....20

I.11. Fluor en Algérie.....21

I.12.Effets biologiques du fluor.....22

    I.12.1. Effets bénéfique du fluor.....22

    I.12.2. Effets toxiques.....22

I.13. La fluorose dentai.....24

    I.13.1. Définition.....24

    I.13.2. Classification.....24

I.14. La fluorose osseuse.....25

I.15. Norme de teneurs limites en fluor dans les eaux de boisson.....27

    I.15.1/ Norme de L'organisation Mondiale de la Santé (OMS).....27

    I.15.2. Norme de la Communauté Européenne (CE).....28

    I.15.3. Norme USA.....28

I.15.4. Norme Canadiennes.....	29
I.15.5. Norme Françaises.....	29
I.15.6. Normes Algériennes.....	29
II. Conclusion.....	30

**Chapitre II : Procédés de défluoruration des eaux**

II.1. Introduction.....	31
II.2. Fluoruration et défluoruration.....	31
II.3. Les procédés de défluoruration et leurs applications.....	32
II.3.1. Coagulation-Floculation.....	33
II.3.2. Précipitation.....	34
II.3.3. Echange d'ions.....	35
II.3.4. L'adsorption.....	36
II.3.5. Procédés membranaires pour la défluoruration des eaux.....	39
II.3.6. Les procédés électromembranaires.....	42
II.3.7. Procédé électrochimie.....	44
II.4. Méthode de dosage.....	47
II.4.1. Méthode Spectrophotométrie.....	47
II.4.2. Méthode au Zirconium et ériochrome-cyanine R.....	47
II.4.3. Méthode à l'alizarine et au nitrate de lanthane.....	48
II.4.4. Méthode par flux continu.....	48
II.4.5. Méthode potentiométriques.....	48
II.4.6. Méthode par chromatographie ionique.....	48

<b>Chapitre III: Synthèse bibliographique.....</b>	<b>49</b>
--	-----------

<b>Conclusion générale.....</b>	<b>81</b>
---------------------------------	-----------

**Références bibliographique**

*Nomenclature*  
&  
*Abréviations*

## Nomenclature

<i>Symbole</i>	<i>Signification</i>	<i>Unité</i>
$q_e$	Quantité adsorbée par gramme du solide	[mg/g]
$q_m$	Capacité de rétention mono moléculaire	[mg/g]
$b$	la constante de Langmuir	[Sans unité]
$C_e$	Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption	[mg/L]
$R_L$	le facteur de séparation	[Sans unité]
$K_L$	la constante de Langmuir	[L/mg]
$C_0$	Concentration initiale	[mg/L]
$T$	Température	[°C]
$A$	Constante de l'isotherme de Temkin	[L/g]
$B_T$	Constante de Temkin liée à la chaleur d'adsorption	[J/mol]
$C$	Concentration au temps	[mg/L]
$R^2$	Coefficient de corrélation	[Sans unité]
$K_1$	Constante de vitesse du premier ordre	[min <sup>-1</sup> ]
$K_2$	Constante de vitesse du pseudo seconde ordre	[L/mol.min]
$n$	Paramètre reflétant l'intensité de l'adsorption	[Sans unité]

## Abréviations

**BET** : Brunauer\_Emmett\_Taller

**DRX** : Diffraction des rayons X

**FTIR** : Transformée de Fourier

**FX** : Fluorescence X

**NF** : Nanofiltration

**NT** : Norme Tunisiennes

**OMS** : Organisation Mondiale de la Santé

**OI** Osmose inverse

**pm** Picomètre (1pm = 10<sup>-12</sup> mètre )

**ppm** Partie par million (mg/L)

# *Introduction Générale*



L'eau est la vie pour tous les êtres vivants, elle couvre les trois quart (3/4) de la surface terrestre, et environ les deux tiers (2/3) du corps humain [01]. Les origines des eaux de consommation sont multiples telles que les eaux de surface et les eaux souterraines. Ces dernières sont considérées comme la seule ressource dans la plus plupart des pays dans le monde. Le Maroc, l'Algérie et le Sénégal, sont confrontés à un excès de fluorure dans l'eau potable [02].

Les maladies liées à la contamination de l'eau de boisson représentent une charge considérable pour l'humanité. Les interventions visant à améliorer la qualité de l'eau de boisson apportent des bénéfices notables en matière de santé.

Depuis longtemps, le Fluor est connu pour avoir un effet bénéfique sur la santé dentaire par son action carioprotectrice ; dès les années quarante, il fut utilisé avec succès pour la prévention carieuse au sein de la population de divers pays.

On connaît également ses effets indésirables et toxiques chez l'homme : s'il est absorbé en excès, il provoque tout d'abord des fluoroses dentaires, de sévérité variable suivant la dose ingérée, puis des fluoroses osseuses, et enfin pour des doses beaucoup plus élevées, des effets toxiques graves pouvant aller jusqu'au décès.

Plusieurs techniques ont été utilisées pour l'élimination des ions fluorures de l'eau potable comme l'adsorption, la coagulation-floculation, la précipitation, l'échange d'ions et la séparation membranaire [03]. Aujourd'hui, les besoins des populations concernés sont de deux ordres :

- ✚ **À l'échelle domestique**, par la mise en œuvre des systèmes rustiques d'adsorption employant des matériaux locaux à bon marché et suffisants pour la production de faibles volumes d'eau.
- ✚ **À l'échelle industrielle**, pour des besoins plus importants (populations urbaines) pour lesquels l'osmose inverse s'avère à l'heure actuelle être le seul traitement efficace pour réaliser une défluoruration sélective des eaux saumâtres hyper fluorées.

Ainsi, l'objectif de notre travail consisterait à présenter une synthèse bibliographique des travaux qui ont été réalisés au cours de ces dernières années sur l'élimination du fluor des eaux naturelles par différents procédés.

Notre travail est subdivisé en trois chapitres :

- **Le chapitre I** présente les propriétés, les sources et les effets du fluorure,
- **Le chapitre II** présente, brièvement, les différents procédés d'élimination du fluor décrits dans la littérature ;
- **Le chapitre III** est consacré à une synthèse bibliographique où quelques travaux réalisés sur la défluoruration par différents procédés sont exposés.

Ce mémoire est achevé par une conclusion générale, qui résume l'essentiel du travail établi.

*Chapitre I*  
*Généralités sur le fluor*

### I. Généralités sur le fluor

#### I.1.Introduction

La gestion de la ressource en eau est de nos jours l'un des principaux enjeux mondiaux, aussi bien au niveau des activités agricoles et industrielles que pour la consommation directe de la population. En effet, la croissance régulière de la demande, depuis plusieurs décennies, pose d'ores et déjà, divers problèmes à la fois d'ordre qualitatif et quantitatif. Parmi eux, celui de la salinité de l'eau souterraine illustre parfaitement le besoin de gestion en tenant compte des conséquences sur la qualité de l'eau [4].

D'un point de vue biologique, le fluor est classé avec les éléments présents en quantité de traces ; en effet, les fluorures sont actifs biologiquement à de très petites doses, et les concentrations trouvées dans les échantillons de tissus sont de l'ordre du ppm ou moins (1 ppm : 1 part per million = 1 mg/l).

Cependant, le fluor sous forme de fluorure est présent dans l'environnement d'une manière beaucoup plus importante, puisqu'il occupe le 17<sup>ème</sup> rang parmi les éléments constituant l'écorce terrestre.

#### I.2. Définition

La fluorine, aussi appelée fluorite, est une espèce minérale composée de fluorure de calcium, de formule idéale  $\text{CaF}_2$ . Il s'agit de la première source de fluor. Son nom vient du latin « fluor », signifiant écoulement, du fait que dès le XV<sup>ème</sup> siècle elle était utilisée pour faciliter la fusion des minerais en réduisant la température nécessaire (et donc l'énergie), permettant ainsi un traitement ultérieur.

Le fluor peut également être retrouvé dans les eaux (qui se chargent en fluor au contact des roches environnantes), chez les animaux (surtout au niveau des os et des dents où il est associé au phosphore et au calcium) mais aussi chez les végétaux (notamment en quantité importante dans le thé).



*Figure I-1 : Fluorite à la lumière puis dans l'obscurité.*

### I.3. Caractéristiques physico-chimiques du fluor

Le fluor est le premier élément de la famille des halogènes de symbole F, dans la classification de Mendeleïev. Comme pour les halogènes la molécule de fluor est diatomique  $F_2$  [5]. Par sa grande réactivité (plus électronégatif) et de l'absence d'un électron sur une orbitale proche du noyau, lui procurant un niveau énergétique élevé et des propriétés chimique et biologiques très remarquables. Il oxyde tous les métaux sauf l'or, le platine et l'iridium [6].

À cause de sa forte réactivité, le fluor n'est pas présent à l'état élémentaire dans la nature. On le trouve rarement sous sa forme de gaz verdâtre très toxique et sous forme de fluorures inorganiques (F), qui existe à l'état libre ou lié à des matrices minérales, ou dans des liaisons covalentes dans des composés inorganiques comme dans le fluorure d'hydrogène ou sous forme de fluorures organiques [7].

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

(Z = 10). La stéréochimie de l'ion fluorure ressemble à celui de  $O^{2-}$  et  $OH^-$  et les rayons ioniques sont similaires ( $F^-$  133 pm ;  $O^{2-}$  et  $OH^-$  140 pm ; rayon atomique de fluor est 0,71 pm) [8].

**Tableau I-1 : Propriétés physico-chimiques du fluor [8].**

Propriété physicochimique de F	valeur	Unité
Etat physique (à 25 °C)	gaz	
Etat alimentaire	F, gaz	
Masse molaire	18,9984032	g/mole
Nombre atomique	9	
Pois spécifique	1,5127 à 188,13	C (liq.)
Densité	1,696	kJ/mole
Point d'ébullition	-188,23	
Point de fusion	-219,61	
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	$1,67 \cdot 10^5$ j/Kg = 30,8 cal/g	J/kg ou cal/g
Couleur	Jaune pâle, jaune verdâtre	
Odeur	Fort, intense, étouffer	
Seuil d'odeur	0,035	$\mu\text{g } F^-/\text{g}$
Toxicité par inhalation	1	$\mu\text{g } F^-/\text{g}$ (seuil limite)
Limite de l'inhalation de courte durée	0,5	$\mu\text{g } F^-/\text{g}$ par min
Pression critique	55	Atm
E (1/2F/ $F^-$ )	2,866	V
Configuration électronique Z	$1s^2 2s^2 2p^5$ ou [He] $(2s)^2 (2p)^5$	
Structure électronique	$(K)^2(L)^7$	
Structure cristalline	Cubique	

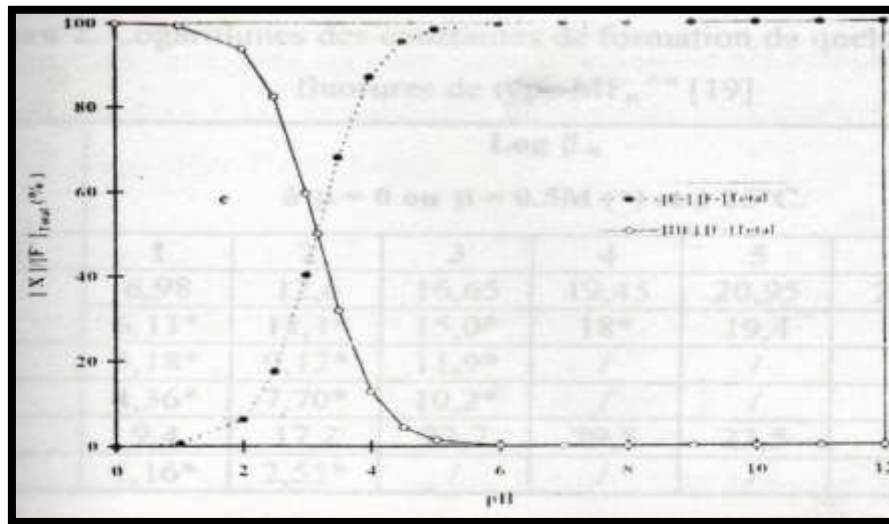
L'ion fluorure est particulièrement stable, il n'est pas oxydable dans les milieux aquatiques. Ils donnent de nombreux complexes et des composés insolubles. Parmi les ions courants : le zirconium et l'aluminium, alizarine, lanthane qui donnent les complexes les plus stables [9].

Ces propriétés pourront être mises à profit pour les traitements chimiques des fluorures ainsi pour l'adsorption sur alumine. Les fluorures donnent des composés insolubles avec les ions alcalino-terreux en particulier avec le calcium [10].

**Tableau I-2 : Solubilité de quelques composés fluorés dans l'eau [10].**

Composé	MgF <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>	CrF <sub>2</sub>	BaF <sub>2</sub>	LiF	NaF	BeF <sub>2</sub>	RbF	KF	CsF
Solubilité (mole/l)	1,9.10 <sup>-4</sup>	3,1.10 <sup>-4</sup>	9,3.10 <sup>-4</sup>	1,2.10 <sup>-2</sup>	0,05	1	5,5	12	17	24

L'ion fluorure possède des propriétés basiques faibles, il est capable de fixer un proton pour donner l'acide fluorhydrique de **pKa = 3,17** à force ionique nulle. En milieu concentré et acide, il s'associe à l'acide fluorhydrique pour donner un complexe peu stable HF<sub>2</sub>. Présentant les proportions de chaque espèce fluorurée en fonction du pH, permet d'affirmer que le fluor sera sous forme basique ionisée (F<sup>-</sup>) dans la plupart des eaux naturelles ayant souvent un **pH** entre **6** et **8,5** [11].



**Figure I-2 : Proportions des différentes espèces fluorurées en fonction du pH [12].**

#### I.4. Les composés naturels principaux

Plus de 50 minéraux contenant des fluorures ont été identifiés, dont la plupart sont des silicates.

- ❖ la fluorine (spath fluor), CaF<sub>2</sub>, présente dans les roches granitiques ou sédimentaires.
- ❖ la cryolithe, NaAlF<sub>6</sub>, utilisée dans l'industrie de l'aluminium.
- ❖ la fluoroapatite, CaF(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.



*Figure I-3 : Les principaux minéraux.*

## I.5. Découverte du fluor

### I.5.1. De l'antiquité jusqu'à Henri Moissan

#### I.5.1.1. Les premières utilisations

L'histoire de l'utilisation du fluor commence dès l'antiquité avec l'utilisation de la « murrhine impériale » : vase de luxe à base de fluorine qui donnait un aspect opaque et de couleur variable (en fonction de la région d'extraction).

C'est aussi à cette époque que les premières utilisations thérapeutiques du fluor sont apparues : en effet, les romains pensaient que boire dans des récipients en fluorine protégeait de l'ivresse.

Les roches riches en fluor ont ensuite été comme pigment, puis comme fondant : les mineurs ont l'habitude de les ajouter dans l'extraction des métaux au feu, car elles rendent la masse en fusion plus fluide. C'est d'ailleurs de cette propriété que vient l'appellation fluor [13].

#### I.5.1.2. Les premières recherches

En 1771, Carl Wilhelm Scheele, un pharmacien suédois, détermina en premier la composition des minerais de fluorine, la mise en solution des fumées après addition d'acide sulfurique sur les roches conduisait à une solution acide qu'il nomma « flusspatsaure », soit acide fluorique en français, ajouté à de l'eau carbonatée, un précipité blanc  $\text{CaF}_2$  fut isolé. Rien cependant n'était connu à l'époque de la nature chimique des constituants en question.

C'est en 19<sup>ème</sup> siècle que la véritable nature de l'acide fluorique fut découverte. Tout commença par la découverte du chlore dans l'acide muriatique (acide chlorhydrique). Par



comparaison, l'acide fluorique fut considéré comme formé d'hydrogène et d'un autre élément aux propriétés proches de celles du chlore. Une des premières étapes dans la recherche de ce nouvel élément fut la préparation de l'acide fluorhydrique anhydre par Thénard et Gay-Lussac, puis la préparation de  $\text{KHF}_2$  par Frémy dans la première moitié du 19<sup>ème</sup> siècle.

En 1869, le chimiste russe D.I Mendeleïev positionna le fluor dans le tableau périodique qu'il venait de concevoir.

### *1.5.1.3. L'isolement par Henri*

Le 28 juin 1886, le fluor gazeux  $\text{F}_2$  fut isolé par Henri Moissan, Après beaucoup d'essais infructueux et après quatre interruptions causées par de sérieux empoisonnements, Moissan envisage de produire le fluor par l'électrolyse de HF convenablement préparé et utilisé aussitôt.

Finalement, il utilise comme électrolyte une solution de fluorure de potassium sec et de HF anhydre, KF et HF.

Son appareil consiste en deux électrodes de platine iridié scellées dans un tube en U en platine fermé par des bouchons de spath fluor recouverts de laque gommée. Deux tubes abducteurs en platine soudés à chaque branche du tube en U sont destinés à évacuer les gaz attendus : l'hydrogène à la cathode et le fluor à l'anode. Le tube en U est plongé dans un vase contenant du chlorure de méthyle à  $-230\text{ }^\circ\text{C}$ . L'ensemble se trouve sous une hotte pourvue d'un bon tirage et dans une pièce suffisamment aérée. En juin 1886, un gaz apparaît à l'anode qu'il teste aussitôt avec du silicium selon la réaction prévue :



*Figure I-4 : Electrolyseur utilisé par Henri Moissan.*

### I.5.2. L'application et les produits fluorés au 20<sup>ème</sup> siècle

On compte à l'heure actuelle plus de 600 000 composés contenant au moins un atome de fluor [14]. Les propriétés du fluor (réactivité, pouvoir oxydant et électronégativité élevés) ont donné naissance à beaucoup d'avancées dans les domaines suivants [15] :

*Tableau I-3 : Différents domaines d'application du fluor.*

DOMAINE	CRÉATION	UTILITÉ	EXEMPLES
<b>CHIMIE</b>	Polymères fluorés.	Résistance à la corrosion, permettant le conditionnement de produits très réactifs, récipients culinaires « n'attachant pas », matériaux pour implantations cardio-vasculaires, membranes échangeuses d'ions et traitement de surface de tissus.	Teflon® Tefal® GoreTex®
	Molécules à propriétés hautement sélectives.	Utilisées comme stéroïdes, dérivés de l'acide trifluoré, sucres et vitamines.	Composés fluoro-sulfurés
	Milieux super-acides.	Permettant la production de carburants à haut indice d'octane.	
	Tensioactifs.	Employés pour la protection des surfaces (tissus, moquettes, cuir) et la lutte contre l'incendie.	
	Nanocomposites à base de silanes fluorés et de silice, de métal et polymères fluorés.	Ultra hydrophobes, propriétés de membranes sélectives pour filtration de gaz.	
	Traitements de surface.	Protection, couches anti-graffiti et anti-reflets, absorbeurs d'UV et protection automobile.	
	Chlorofluorométhanes.	Fluides réfrigérants dans les machines frigorifiques, gaz propulseurs et aérosols.	Freons® ou Foranes®
	Matériaux fluorés à propriétés spécifiques.	Catalyseurs, pigments colorés, capteurs chimiques et biomatériaux.	
	Armes chimiques.	Homicides.	Gaz Sarin
<b>BIOLOGIE ET MEDECINE</b>	Molécules fluorées.	Propriétés anticancéreuses, anti-inflammatoires, antibiotiques, neuroleptiques ou antihypertenseurs.	
	Matériaux biomimétiques.	Utilisent les propriétés de la fluoroapatite, l'un des principaux constituants de notre squelette.	
	Substituts fluorés du sang.	Transfusion d'urgence.	
	Perfluorocarbures.	Chirurgie vitréorétinienne lors d'opérations du décollement de la rétine.	
	Radio-isotope du fluor, le <sup>18</sup> F.	La tomographie à émission de positrons (TEP), permet l'obtention d'images de très haute qualité du	

		fonctionnement des organes, tissus ou cellules et la détection précoce des cancers.	
<b>AGRO-CHIMIE</b>	Molécules fluorées.	Herbicides, fongicides ou insecticides.	
<b>MICROELE C-TRONIQUE</b>	Fluor et les gaz fluorés.	Participent à la production des composants en silicium, car ils permettent l'élimination de toutes traces d'impuretés à la surface du semi-conducteur.	
	Les verres fluorés à base de métaux lourds.	Entrent dans la composition de fibres lasers, d'amplificateurs optiques ou de guides d'ondes pour micro-lasers en télécommunications.	
<b>STOCKAGE ET CONVERSION DE L'ENERGIE</b>	Hexafluorure d'uranium (UF <sub>6</sub> ).	Permet l'enrichissement isotopique en <sup>235</sup> U.	
	BF <sub>3</sub> .	Raffinage du pétrole.	
	Membranes perfluorées.	Constituent le cœur des piles à combustible les plus performantes.	Nafion®
	Piles lithium-fluorure decarbonate.	Composantes de batteries, piles à combustible, électrolytes solides à base de conducteurs ioniques.	

### I.6. Sources et teneurs environnementales des fluorures

#### I.6.1. Source naturelle

Les fluorures entrent dans l'atmosphère par l'action volcanique et par l'entraînement des particules du sol et de l'eau provoqué par le vent. Le retour à la surface terrestre s'effectue par dépôt de poussières, par la pluie, la neige ou le brouillard. Les fluorures pénètrent dans l'hydrosphère au niveau des eaux souterraines au contact des sols et des minéraux, et aussi par entrée directe avec la surface de l'eau. Les fluorures s'intègrent dans la végétation par absorption du sol et de l'eau, mais aussi par absorption provenant de l'air, et dépôt de l'atmosphère et des pluies. Ils retournent à la terre par le catabolisme des plantes, ou peuvent entrer dans la chaîne alimentaire, et retourner au sol par les déjections animales. Parallèlement, il y a un circuit des fluorures dans l'environnement dû à l'activité industrielle (notamment la production d'aluminium, d'acier, de fertilisants phosphates et d'acide phosphorique, la manufacture du verre, de la céramique et les produits de briques) [16].

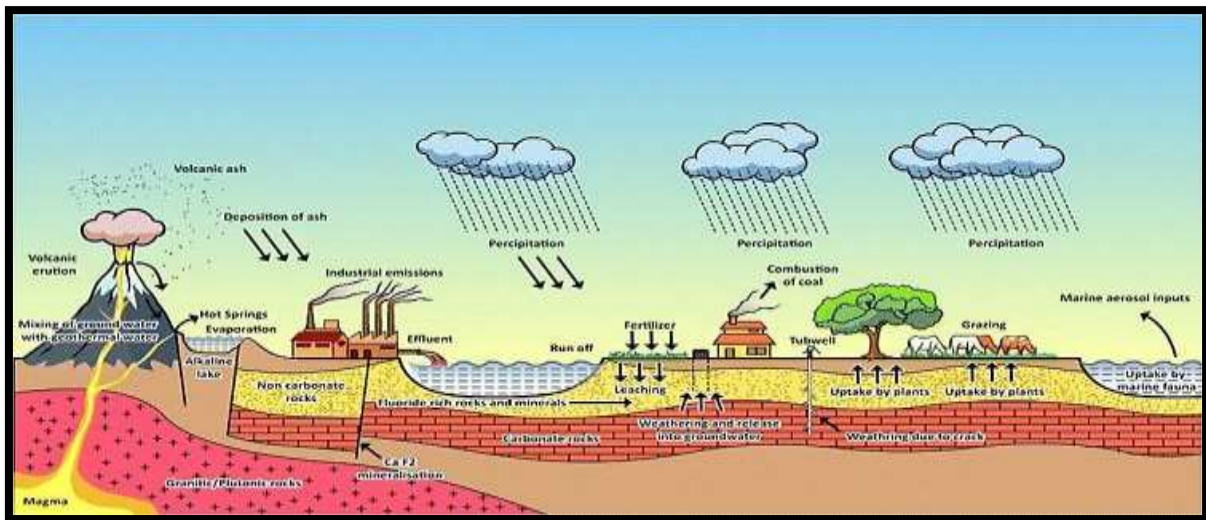


Figure I-5 : Représentation du cycle hydrogéochimique du fluor [16].

Tableau I-4 : Concentrations naturelle dans l'environnement [17].

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

### I.6.1.1. Sources minérales

La plus grande source naturelle est l'altération des minéraux riches en fluorures telles que la fluorapatite ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ), la fluorite/fluorine ( $\text{CaF}_2$ ) et la cryolite ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) Le tableau 1-5 montre les différents minéraux de fluorures parmi les plus fréquemment rencontrés dans la croûte terrestre [18].

**Tableau I-5 : Minéraux de fluorures les plus fréquents dans la croûte terrestre [18].**

Nom	Formule chimique
Fluorapatite	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$
Fluorite	$\text{CaF}_2$
Cryolite	$\text{Na}_3\text{AlF}_6$
Biotite	$\text{K}_2(\text{Mg,Fe})_4(\text{Fe,Al})_2[\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{20}](\text{OH})_2(\text{F,Cl})_2$
Amphiboles	$(\text{Ca,Na,K})_{0-1}(\text{Ca,Fe,Li,Mg,Mn,Na})_2(\text{Al,Cr,Fe,Mg,Mn,Ti})_5(\text{Al,Si,Ti})_8\text{O}_{22}(\text{OH,F,Cl})_2$
Micas	$(\text{K,Na,Ca,Ba})(\text{Al,Cr,Fe,Li,Mg,Mn,V,Zn})_{2-3}(\text{Al,Be,Fe,Si})_4\text{O}_{10}(\text{OH,F})_2$
Topaze	$\text{Al}_2(\text{F,OH})\text{SiO}_4$
Cryolite	$\text{Na}_3\text{AlF}_6$

La présence de fluorures 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 [19].

En raison du grand nombre de variables, les concentrations de fluorure dans les eaux souterraines peuvent varier de moins de  $1 \text{ mg.L}^{-1}$  à plus de  $35 \text{ mg.L}^{-1}$  [18, 20-21]. 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 [18].

#### ***1.6.1.2. Sources volcanique***

Les volcans constituent la deuxième source naturelle de fluorures dans les eaux naturelles. Les panaches volcaniques sont constitués d'un mélange turbulent de gaz, de particules solides et de gouttelettes de solutions acides émis à haute température pendant les épisodes éruptifs.

Le fluor magmatique est alors libéré sous forme de fluorure d'hydrogène (HF) gazeux. Toutefois le fluorure d'hydrogène (gazeux) étant très soluble dans les magmas, seulement ~20 % du HF gazeux serait libéré dans l'atmosphère. En outre, la concentration décroît rapidement avec la distance en s'éloignant des points d'émission. Selon des données citées par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), la concentration en fluorure inorganique total dans l'atmosphère (gaz et particules) est très souvent inférieure à  $0,05 \text{ } \mu\text{g.m}^{-3}$  [22]. On estime en effet à 60-6000 kilotonnes les émissions globales annuelles de fluorures inorganiques par les volcans, ce qui est du même ordre de grandeur que les émissions anthropiques [18, 19]. En outre, les sites géothermiques constituent d'excellentes sources de fluorures dans les eaux naturelles.

Dans de telles conditions, la solubilité du fluorure augmente avec la température et les fluorures peuvent également être ajoutés à l'eau souterraine par dissolution du fluorure d'hydrogène gazeux [23].

### *I.6.1.3. Les aérosols marins*

La troisième source naturelle de fluorure vers les continents est celle des aérosols marins, estimée à environ 20 kilotonnes de fluorures inorganiques chaque année [18, 19].

**Tableau I-6 :** *Les formes habituelles de fluorures observées dans l'environnement.*

Ion fluorure	F <sup>-</sup>
Acide hydrofluorique	HF
Fluorite ou Fluorspar	CaF <sub>2</sub>
Fluorapatite	Ca <sub>5</sub> F(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
Fluorure de sodium	NaF
Acide fluorosilicique (Fluosilicique ; Hydrofluosilicique ; Hydrofluorosilicique)	2H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>
Fluosilicate de sodium	Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>
Cryolite (Fluorure d'aluminium et de sodium)	Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>
Fluorure d'aluminium	AlF <sub>3</sub>

### **I.6.2. Sources anthropiques des fluorures**

Les fluorures sont également libérés dans l'environnement (air, sol et eau) par diverses activités humaines conduisant à une augmentation au-delà du bruit de fond naturel des fluorures dans les eaux. Leurs concentrations peuvent atteindre plus de 100 fois la teneur naturelle en fluorures inorganiques dans les eaux de surface et souterraines, créant un risque écologique pour les organismes aquatiques [24].

**Tableau I-7:** Proportions de différentes espèces de matière particulaire fluorée produite par les alumineries [18].

Espèces particulaires	Formules chimiques	Proportions (%)
Alumine	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2-3
Cryolite	Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>	82
Fluorure d'aluminium	AlF <sub>3</sub>	10
Fluorspar (ou fluorite)	CaF <sub>2</sub>	6-7

❖ **Industrie De L'aluminium** : La fabrication de l'aluminium exige diverses matières premières telles que l'alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), la cryolithe (Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>) et le carbone (C) : la réaction se fait de la manière suivante :



La cryolithe agit comme fondant et permet d'abaisser la Température de fusion de l'alumine qui est de 2000 °C à 950-1000 °C. Une partie du fluor de la cryolithe est libérée avec les poussières de cryolithe, d'acide fluorhydrique (HF), de fluorure de silicium (SiF) et de fluorure d'aluminium (AlF<sub>3</sub>).

❖ **Industrie des phosphates** : Préparation de l'acide et les engrais phosphatés (phosphate d'ammonium, superphosphate) à partir de minerais contenant 3,5 à 4 % de fluorures exprimés en ion F<sup>-</sup>. Lors de la fabrication de l'acide phosphorique et des super phosphates, l'attaque de l'apatite fluorée ((3Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>),CaF<sub>2</sub>) entraîne un dégagement d'environ 33 à 50 % de fluorure sous forme :

- Acide fluorhydrique (HF),
- Tétra fluorure de silicium (SiF<sub>4</sub>),
- Acide fluosilicique (H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>),

Le fluorure de sodium a été utilisé comme insecticide, particulièrement contre les cafards ou comme raticide.

❖ **Gravures Du Verre** : Opérations de décapage, de clarification et de dépolissage pour aboutir à la production du verre opalin, le verre d'albâtre et le verre laiteux.

❖ **Sidérurgie** : Elle est la première consommatrice de spaths (CaF<sub>2</sub>).

❖ **Hydrocarbures** : Fréons : agents de réfrigération, vaporisateurs de produits cosmétiques :



- Trichloromonofluorométhane (CCl<sub>3</sub>F),
- Dichlorodifluorométhane (CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>),
- Monochlorotrifluorométhane.

### I.6.3. Sources Thérapeutiques

Les sources thérapeutiques, ayant pour but la prévention de la carie dentaire, sont de deux ordres : celles destinées à la voie buccale et celles qui ont une action topique.

❖ **Voie buccale :** Concernant la voie buccale, sont répertoriés les eaux de boissons, le sel fluoré et les comprimés fluorés (0,25-1 mg). Elle tient compte de l'âge de l'enfant, du poids corporel et de la dose du fluor présent dans l'environnement naturel (0,05 mg/kg/j sans dépasser 1 mg).

❖ **Voie topique :** Les produits utilisés directement dans le cadre de l'hygiène buccodentaire sont les dentifrices et les bains de bouche disponibles en pharmacie ou gels fluorés.

### I.7. L'apport de fluor chez l'homme et sa présence au niveau de différents tissus

La majorité de l'apport fluoré chez l'homme provient de l'alimentation et de la boisson quotidienne, la source majeure étant l'eau de boisson. Cependant, la consommation de certains aliments comme le poisson, les fruits de mer ou encore le thé contenant de grandes quantités de fluorures, peut faire varier la quantité absorbée de fluorures.

**Tableau I-8 :** Teneur en fluor des aliments d'origine végétale et animal (en mg/kg de matière sèche) [25].

Céréales	0,2 à 1,7	Ananas	0,9
Farine	0.3 à 1.3	bananes	0.6
Pain	0.5 à 1.0	Cerises	0.6
Riz	0.5 à 0.7	Châtaignes	1.4
Pâtes	0.8 à 0.111	Framboises	0.2
Carotte, épinards	1.0 à 8.0	Noisettes	0.3
Choux	1.2 à 3.4	Noix	7.8



Haricots	1.0 à 2.0	Raisin	0.6
Pomme de terre	0.8 à 1.3	Sucre	0.3
Tomates	1.0 à 2.4	Miel	1.3
Salade	5.6 à 6.7	Cacao	0.5 à 2.0
Champignons	0.2 à 1.0	Café	0.2 à 1.6
Pommes	2.0	<b>Thé sec dans 100g</b>	<b>120 à 190</b>
Veau (muscle)	0.8 à 0.9	Thon	0.6 à 1.0
Veau (foie)	2.3	Sardine	1.8
Bœuf (muscle)	1.2 à 2.0	Huitre	0.6 à 1.5
Bœuf (muscle)	0.8 à 5.8	Lait	0.1 à 0.7
Porc (muscle)	0.8	Beurre	1.5
Agneau	1.2	Fromage	1.6
Mouton (foie)	3.5	Œuf (blanc)	1.1 à 1.4
Morue salée	5.0	Œuf (jaune)	0.4 à 2.0
Saumon	19.3		

Le thé est un cas particulier : les feuilles contiennent en effet 120 à 190 mg de fluorures/kg de substance ; l'infusion entraîne une diminution importante de cette teneur, par dilution. Cependant, plus l'infusion est longue et plus la concentration en fluorures sera élevée. En moyenne, les valeurs de la teneur du thé en boisson varient de 0,02 à 5,2 mg/l [26].

### I.8. Comportement des fluorures dans les écosystèmes aquatiques

La présence, la distribution et la mobilité des fluorures dans les systèmes aquatiques dépendent de l'interaction d'un certain nombre de processus géochimiques qui déterminent le comportement des fluorures dans la solution. Les conditions environnementales, telles que le pH de l'eau, la composition chimique du système (par exemple, la composition chimique de l'eau, etc.).

### I.8.1. Les fluorures dans les eaux de surface et les sédiments

#### I.8.1.1 Eau de surface

Les niveaux de fluorure inorganique dans les eaux douces de surface sont généralement régulés par le système calcium-carbonate-phosphate-fluorure. Les concentrations naturelles en fluorures dans ces eaux peuvent excéder  $50 \text{ mg.L}^{-1}$ , mais elles sont généralement inférieures à  $1 \text{ mg.L}^{-1}$ , plus précisément entre  $0,1$  et  $0,2 \text{ mg.L}^{-1}$ . La principale forme de fluorure dissous dans les eaux douces est la forme ionique,  $\text{F}^-$ . L'ion fluorure est le plus petit des halogènes et donc le plus électronégatif. Il forme de très puissants liens hydrogènes avec l'eau (cinq molécules d'eau par ion), ce qui explique sa stabilité en solution aqueuse [27].

Les formes solides de fluorures qui sont les plus susceptibles de se trouver dans les eaux naturelles sont le fluorure de calcium ou fluorite ( $\text{CaF}_2$ ) et le fluorure de magnésium ( $\text{MgF}_2$ ).



#### I.8.1.2 Eau de mer

Dans l'eau de mer, malgré les apports constants de fluorures par les eaux continentales, les volcans sous-marins, etc., la concentration des fluorures reste constante soit environ  $1,3 \text{ mg.L}^{-1}$ . Dans la mer, la spéciation des fluorures est différente de celle des eaux douces en raison de la prédominance du magnésium dans l'eau de mer : environ 50 % sont sous forme libre  $\text{F}^-$ , 47 % sont complexés sous forme de  $\text{MgF}^+$ , 2 % sous forme de  $\text{CaF}^+$  et 1 % sous forme de  $\text{NaF}$  [28].

### I.8.2. Comportement des fluorures dans les eaux souterraines et les sols

#### I.8.2.1 Eaux souterraines

Le contrôle potentiel exercé par la solubilité de la fluorite sur les fluorures est particulièrement associé aux eaux souterraines [20]. Si l'eau est sous-saturée, la teneur en fluorures est généralement le reflet de la quantité disponible au sein de la roche lessivée. En revanche, dans le cas d'une eau saturée, la concentration de fluorures est alors limitée par la valeur de la constante de solubilité de la réaction de dissolution de la fluorite (équation I.4). On peut donc s'attendre à de fortes concentrations en fluorure dans les eaux souterraines des aquifères particulièrement pauvre en calcium et dans les endroits où les minéraux de fluorures (minéraux fluorosubstitués) sont répandus. La concentration en fluorures augmentera aussi dans les eaux souterraines où s'opèrent des échanges de Ca par du Na.



Une limite supérieure de la concentration du fluorure est alors sous le contrôle du produit de solubilité :

$$K_S = [Ca^{2+}][F^{-}] = 10^{-10,57} \text{ à } 25 \text{ °C} \quad (I.5)$$

### *I.8.2.2. Les sols*

Dans les sols, 90 % des fluorures sont insolubles ou étroitement liés à la phase particulaire. Plusieurs facteurs chimiques, tels que le pH, la force ionique, les constituants minéraux de l'argile, la matière organique, et les oxydes et hydroxydes d'aluminium, peuvent contrôler la solubilité des fluorures dans les sols. En surface, les sols ont tendance à être appauvris par rapport aux couches plus profondes, suggérant un lessivage par la pluie [29].

Les sols argileux retiennent mieux les fluorures que les sols sableux, et la présence de calcium dans le sol a tendance à augmenter la rétention. Les fluorures s'adsorbent aux argiles (gibbsite, kaolinite et halloysite) par des réactions d'échange d'ions entre les ions fluorures  $F^{-}$  et les ions hydroxydes  $OH^{-}$  [29], souligne également que cet échange entre  $F^{-}$  et  $OH^{-}$  dépend de la concentration des ions fluorures et du pH de l'eau du sol. Ainsi à des valeurs de pH acides, les fluorures s'adsorbent fortement à l'argile tandis qu'au pH basique ils s'en détachent. Cependant, la réaction d'échange privilégiée pour les faibles niveaux de fluorure semble être celle avec les hydroxydes d'aluminium amorphes ( $Al(OH)_3$ ). Des niveaux élevés de fluorure se traduiraient en effet par des échanges de  $F^{-}$  et  $OH^{-}$  au sein des minéraux argileux eux-mêmes [30].

Les facteurs qui peuvent influencer la concentration des fluorures dans le sol ont été examinés par Larsen et Widdowson et se résument comme suit :

- ❖ la nature du sol ;
- ❖ les électrolytes ( $KCl$ ,  $CaCl_2$  et  $AlCl_3$ ) ;
- ❖ le superphosphate ;
- ❖ la profondeur ;
- ❖ la fraction labile ;
- ❖ le pH.

### I.9. Le fluor dans le monde

Une grande proportion de pays, connaît une présence de concentration en fluorures supérieure à 1,5 mg/l (norme OMS) dans les eaux souterraines. Dans les années 80, une estimation montrait déjà que près de 260 millions de personnes dans le monde consommaient une eau contenant plus de 1 mg/l de fluor. Une étude récente effectuée sur la cinquantaine de pays possédant une référence concernant la présence de fluorures dans leurs eaux, montre que le problème de la fluorose endémique concernerait à l'heure actuelle, divers pays répartis à travers les cinq continents atteintes de fluorose excéderait les 70 millions de la population mondiale.

**Au Mexique :** la fluorose endémique affecterait autour de 5 millions d'habitants [31].

**En Inde :** les mêmes travaux ont montré que des teneurs en fluorures supérieures à 1 mg/l se rencontreraient fréquemment Sur le territoire avec des maxima de 20 mg/l et que la fluorose affecterait autour de 25 millions de personnes dont 1 million de fluorose osseuse et invalidante.

**En Russie :** des eaux fortement chargées se rencontreraient dans les bassins artésiens de la plate-forme russe, le bassin artésien de Yatkysty, les bassins du Sud de l'Oural ainsi que dans les formations granitiques du Kazakhtan et la « région des eaux thermales ».

**En France :** ce sont les bassins sédimentaires (bassin parisien et bassin d'Aquitaine) qui sont les plus chargés en fluorures.

**Aux Etats-Unis :** les limites déterminées à partir des plus fortes valeurs rencontrées montrent que le seuil de 1,5 mg/l est franchi dans de nombreuses régions. La valeur maximum rencontrée est de 28 mg/l [31].

**En Tchécoslovaquie :** les fortes teneurs en fluorures sont très nettement liées aux granites de cristallisation tardive (greisens). Dans les roches métamorphiques et magmatiques acides, les concentrations restent comprises entre 0,2 et 0,7 mg/l [31].

**En Afrique du Sud :** les teneurs supérieures à 1 mg/l se regroupent dans des massifs granitiques bien déterminés. Deux valeurs exceptionnelles entre environ 67,2 et 35,2 mg/l y sont signalées. Des concentrations fortes (12 mg/l) mais plus isolées sont présentes dans les formations sédimentaires [31].

**Au Japon :** la fluorose a été identifiée depuis longtemps dans le Nord-Est de la région des «Rokko Mountains ». Les eaux de surface contiennent entre 0,1 et 3 mg/l, les eaux souterraines 2 à 6 mg/l. Les eaux les plus riches en fluorures se localisent sur le substratum granitique où les teneurs de l'eau et de la roche varient parallèlement [31].

**En Italie :** les valeurs sont généralement faibles  $\ll 0,3$  mg/l), excepté sur les terrains volcaniques près de Rome (maximum 4 mg/l).

**En Irlande du Nord :** une vingtaine de mesures dépassent 1 mg/l (maximum 5 mg/l).

**En Pologne :** sur l'ensemble du territoire, presque entièrement occupé par le bassin sédimentaire oligo-miocène, 6 eaux de consommation sur les 304 analysés contiennent plus de 1 mg/l de fluorures.



*Figure I-6 : Distribution du fluor dans le monde.*

### I.10. Fluor en Afrique

En Afrique, des niveaux élevés de fluorure ont été signalés principalement dans la vallée du grand rift Est-Africain qui s'étend de la vallée du Jordanie, en passant par le Soudan, l'Éthiopie, l'Ouganda, le Kenya et la Tanzanie, Le Ghana, le Malawi, le Nigeria, l'Algérie et la République d'Afrique du Sud présentent également des niveaux élevés de fluorure [32]. La répartition du fluorure dans les eaux de surface et souterraines par pays est présentée ci-dessous.

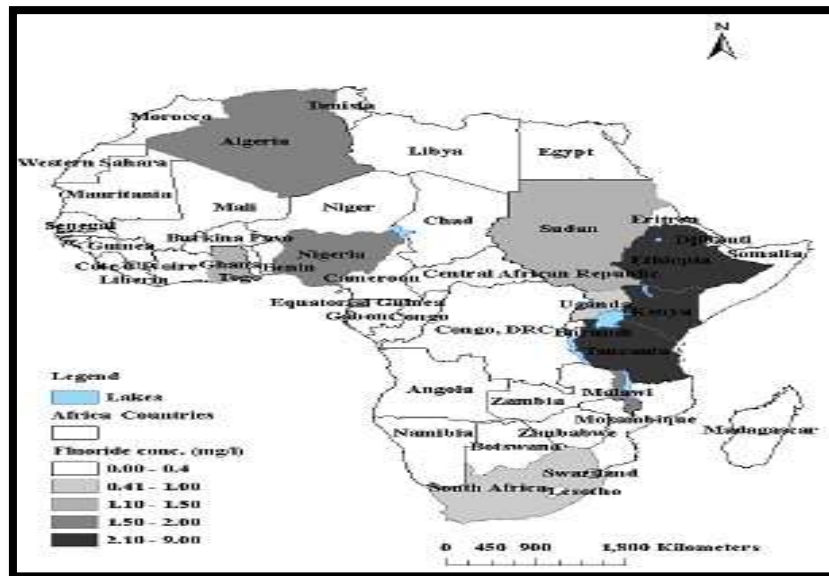


Figure I-7 : Carte de l'Afrique montrant les pays où la teneur en fluorure de l'eau est élevée.

### I.11. Fluor en Algérie

En Algérie, les eaux du Sahara septentrional sont caractérisées par des teneurs en fluorures très élevées et une minéralisation excessive [33]. Les sources en eau les plus importantes du Sahara septentrional sont constituées par la nappe phréatique et la nappe albiennne. Ces nappes représentent uneresource considérable d'eau potable et servent d'irrigation dans de nombreuses Oasis du sud. Le taux du fluor dans ces nappes est donné sur le tableau ci-dessous [34].

Tableau I-9 : Taux du fluor dans les nappes phréatiques et albiennes de diverses villes [35].

Villes	Nappe phréatique (Taux du fluor, en mg/l)	Nappe albiennne (Taux du fluor, en mg/l)
Ouargla	1.00 - 2.20	1.00 - 2.15
Touggourt	2.55 - 5.90	-
El Oued	1.90 - 4.55	1.00 - 2.15
Biskra	1.75 - 2.10	1.95 - 2.20
Ghardaïa	0.2 - 1.30	1.10 - 1.25



L'origine du fluor des eaux septentrionales peut être expliquée par divers phénomènes tels que [36] :

- La dissolution des roches détritiques (sable, argile et grés) ce qui est le cas des nappes de sable.
- La précipitation des substances naturelles présentes dans les sols.
- Les échanges anioniques rencontrés dans les intercalaires argileux.

Selon Mameri [36], la présence du fluor dans les eaux de sud algérien peut être aussi attribuée aux quantités élevées de phosphates contenus dans ces eaux.

### **I.12. Effets biologiques du fluor**

#### *I.12.1. Effets bénéfiques du fluor*

✚ **L'effet carioprotecteur** : Depuis des années, le fluor est utilisé en prévention de la carie dentaire. On a observé notamment depuis 30 ans une diminution de la prévalence de la carie dentaire chez l'enfant et chez le jeune adulte dans les pays industrialisés, qui correspondrait avec l'utilisation du dentifrice fluoré. On admet aujourd'hui que c'est l'action topique du fluor qui est la plus importante dans le mécanisme carioprotecteur. Cette conception s'oppose à l'idée ancienne qui supposait que c'était le fluor absorbé par voie systémique avant l'éruption dentaire qui était déterminant. Pour être efficace, il faut que le fluor soit présent régulièrement à de faibles concentrations (1 ppm) dans la cavité buccale.

✚ **Le traitement de l'ostéoporose** : pour des doses thérapeutiques supérieures à celles utilisées en prévention dentaire.

#### *I.12.2. Effets toxiques*

Le fluor présente une toxicité s'il est absorbé en excès ; à de forte dose, il peut causer la mort ; à des doses moindres, il entraîne des malformations qualitatives des tissus calcifiés.

##### *I.12.2.1. Intoxication au fluor*

###### **a- Intoxication aiguë**

L'ingestion d'une grande quantité de fluor durant une courte durée peut être à l'origine d'intoxication aiguë [37]. Cette intoxication se traduit par une nausée, des vomissements, une

sudation interne, des convulsions, des troubles respiratoires et cardiaques, des douleurs abdominales, une perte de connaissance et de rares cas de décès [38].

### **b- 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 [37] :

- ✚ Altération au niveau du squelette,
- ✚ Troubles nerveux,
- ✚ Altération de la fonction rénale,
- ✚ Manifestation 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 [38] :**

- ❖ Ostéosclérose avec fractures spontanées et déformations,
- ❖ Augmentation de la densité osseuse (côtes, os pelviens),
- ❖ Calcification des insertions des ligaments,
- ❖ Structure anarchique des trabéculations osseuses,
- ❖ Retentissement des espaces médullaires et épaissement des corticales,
- ❖ Diminution de la production des éléments figurés du sang par la moelle osseuse [17, 18].

- **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 [39].
- **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.

### I.13. La fluorose dentai

#### I.13.1. Définition

La fluorose dentaire est un trouble spécifique de la formation des dents qui résulte d'un apport excessif de fluorures durant la période de développement dentaire. Il est généralement admis que le risque de fluorose dentaire apparaît au-delà de 4 mg par jour [39]. Sur le plan clinique, la fluorose dentaire se caractérise par la présence de tâches opaques et ternes sur l'émail qui peut être strié, moucheté ou piqueté ou prendre une coloration jaune à marron foncé. Les dents atteintes peuvent présenter une nette accentuation des périkymaties de dent et dans les cas les plus graves, des fosses isolées et des zones plus étendues d'hypoplasie de l'émail, si bien que la morphologie normale de la dent disparaît [40, 41].

Selon Horowitz [43], la fluorose est une hypoplasie ou une hypominéralisation de l'émail ou de la dentine de la dent produite par l'ingestion chronique en quantité excessive de fluor durant la période de développement dentaire [44, 45].

#### I.13.2. Classification

Il existe de nombreux indices différents auxquels certains chercheurs ont apporté des modifications. Les indices les plus utilisés sont :

- ❖ Indice de Dean : appréciation de la surface humide de l'émail (effets cosmétiques dans des conditions « real life »). Cet indice a été repris par l'OMS en 1950 [38].
- ❖ Indice de Thylstrup-Fejerskov (TFI) : appréciation de la surface sèche de l'émail, établie après comparaison entre les données histologiques et cliniques.
- ❖ Tooth Surface Index of Fluorosis (TSIF).
- ❖ Community Fluorosis Index (Indice communautaire de fluorose) (CFI) : établie dès 1942 par Dean.

L'indice prend en compte le degré de fluorose le plus élevé en bouche (figure I.8):

- ❖ Normal = 0

- ❖ Douteuse = 0,5
- ❖ Très léger = 1
- ❖ Moyen = 2
- ❖ Sévère = 3

**Developmental Defects in Enamel (DDE)** : cet indice est également utilisé pour d'autres modifications de l'émail, par exemple en cas de traumatismes.

### **La fluorose osseuse**

La fluorose osseuse résulte d'une intoxication prolongée par de fortes quantités de fluor. L'origine de l'exposition on fait distinguer plusieurs types de fluorose osseuse :

- ❖ **La fluorose hydrique endémique** : ingestion prolongée d'une eau riche en fluor dans des pays où le sol est riche en fluor.
- ❖ **La fluorose hydrique sporadique** : consommation prolongée d'une eau minérale riche en fluor.
- ❖ **La fluorose tellurique** : inhalation de poussières contenant de grandes quantités de fluor.
- ❖ **La fluorose industrielle** : inhalation de gaz fluorés (usines utilisant ou manufacturant des produits riches en fluor).
- ❖ **La fluorose iatrogène** : administration prolongée de médicaments riches en fluor.

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. La figure I.8 montre une personne atteinte de fluorose osseuse.



Figure I-8 : Effet toxique du fluor sur la santé humain.

**I.15. Normes de teneurs limites en fluor dans les eaux de boisson**

*I.15.1. Normes de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS)*

L'OMS fixa en 1972 la valeur tolérée en fluorure dans les eaux destinées à la consommation à 0,8 mg/l pour les pays chauds et à 1,5 mg/l pour les pays à climat tempéré. Cette différence correspondant au fait que la consommation d'eau pour un individu donné augmente avec la température. Ces normes ont été établies en tenant compte de la température moyenne de l'eau et de l'air. Le taux admissible étant très faible que la température moyenne annuelle est plus élevé (tableau I.10) [46].

**Tableau I-10 :** Normes de la teneur en ions fluorures dans les eaux de consommation humaine en fonction de la température moyenne annuelle de l'eau [46].

Température moyenne annuelle de l'eau (°C)	Teneur optimal en fluorures (mg/l)	Teneur maximale admissible en fluorures (mg/l)	Teneur limite en fluorures (mg/l)
10	1.000	1.074	1.640
10.55	0.956	1.024	1.548
11.11	0.916	0.979	1.465
11.67	0.888	0.940	1.393
12.22	0.848	0.905	1.329
12.78	0.821	0.873	1.270
13.33	0.796	0.844	1.218
13.89	0.773	0.819	1.170
14.45	0.752	0.795	1.127
15	0.733	0.774	1.088
15.55	0.714	0.752	1.048
16.11	0.698	0.734	1.015
16.67	0.682	0.716	0.983
17.22	0.667	0.700	0.953
17.78	0.654	0.685	0.925
18.33	0.640	0.670	0.897
18.89	0.629	0.657	0.874
19.45	0.618	0.644	0.850
20	0.600	0.632	0.828
20.55	0.597	0.621	0.807

21.11	0.587	0.610	/
21.66 à 27.77	/	/	0.800
28.33 à 32.22	/	/	0.700

**Tableau I-11 :** Normes OMS de composition de l'eau de boisson en ion fluorure en fonction de la moyenne annuelle des températures maximales quotidiennes de l'air [47].

Température moyenne annuelle de l'eau (C°)	Concentration limites recommandées pour les fluorures en mg/l	
	Limite inférieure	Limite supérieur
10.0 à 12.0	0.9	1.7
12.1 à 14.6	0.8	1.5
14.7 à 17.6	0.7	1.3
17.7 à 21.4	0.7	1.2
21.5 à 26.2	0.7	1.0
26.3 à 32.6	0.6	0.8

### ***I.15.2. Normes de la communauté Européenne (CE)***

La communauté européenne considérée les fluorures comme un élément à contrôler. Les normes européennes applicables à l'eau de boisson concernant les fluorures sont de 1,5 mg/l pour une température moyenne de l'air ambiant comprise entre 8 et 12 °C, et de 0,7 mg/l pour une température moyenne de l'air ambiant comprise entre 25 et 30 °C [48].

### ***I.15.3. Normes USA***

Les recommandations de PHS pour l'usage du fluorure incluent une concentration optimale ajustée de fluorures dans l'eau potable pour maximiser la prévention de la carie et limiter la fluorose de l'émail. Cette concentration varie de 0,7 à 1,2 mg/l selon la température quotidienne maximale moyenne de l'air [49].

**Tableau I-12 :** Concentration en ion fluorure dans les eaux de boisson en fonction de la moyenne annuelle des températures maximales quotidiennes de l'air. Norme USA [50].

Intervalle de variation de la moyenne annuelle des températures maximale Quotidiennes (°C)	Concentration en ion fluorure dans l'eau potable (mg/l)			
	Minimal	Optimal	Maximale	Limite
10 à 12	0.9	1.2	1.7	2.4
12.2 à 15.6	0.8	1.1	1.5	2.2
14.7 à 17.7	0.8	1.0	1.3	2.0
17.8 à 21.4	0.7	0.9	1.2	1.8
21.5 à 26.2	0.7	0.8	1.0	1.6
26.3 à 32.5	0.6	0.7	0.8	1.4

#### ***I.15.4. Normes Canadiennes***

Au Canada, la concentration maximale de fluorures permise en vertu du règlement de la qualité de l'eau potable est de 1,5 mg/l [46]. Les municipalités qui sont inscrites au programme de fluoruration artificielle des eaux de consommation doivent maintenir une concentration optimale en fluorures de 0,7 mg/l. La concentration maximale acceptable proposée par le ministère de la santé Canadienne en 2002 est de 1,5 mg/l.

#### ***I.15.5. Normes Françaises***

La norme Française, définies dans le décret du 3 janvier 1989, recommande une teneur en ions fluorures, dans l'eau potable inférieure à 1,5 mg/l pour une température moyenne de l'air ambiant comprise entre 8 et 12 °C, et de 0,7 mg/l pour une température moyenne de l'air ambiant comprise entre 25 et 30 °C. Pour une température moyenne comprise entre 12 et 25 °C, la teneur limite en ion fluorure est calculée par interpolation [51].

#### ***I.15.6. Normes Algériennes***

En Algérie la concentration maximale admissible en fluorures dans les eaux potable est de 2 mg/l en 20 °C et le niveau guide est 0.3 mg/l. Ces normes ont été établies en tenant compte de la température moyenne de l'eau et de l'air [52].

### II. Conclusion

Le fluor est un élément chimique présentant un grand intérêt dans la prévention de la carie dentaire. Cependant, à des doses élevées, le fluor peut être à l'origine d'intoxication aiguë mais qui reste rare ou chronique à manifestation osseuse, rénale, nerveuse et surtout dentaire.

La fluorose dentaire est une lésion des tissus durs due à un apport excessif de fluorures pendant la période de minéralisation des couronnes des dents, alors que la fluorose osseuse résulte d'une intoxication prolongée par de fortes teneurs en fluor.

L'élimination du fluorure a pour objectif de traiter l'eau contaminée de manière à ramener la concentration en fluorure à des limites acceptables. Plusieurs procédés sont utilisés pour éliminer l'excès de fluor dans l'eau. Ces techniques sont citées dans le deuxième chapitre

## *Chapitre II*

# **Procédés de défluoruration des eaux**



### II.1. Introduction

Plusieurs méthodes de traitement du fluor existent. Elles vont aussi bien dans le sens de la réduction que de l'augmentation de la teneur en fluorures dans les eaux. En effet, de nombreux pays tels que la Suisse, les Etats-Unis et le Japon ont adopté une attitude préventive face à la carie dentaire en effectuant la fluoruration de plusieurs produits de consommation tels que le sel, le lait, les comprimés mais aussi l'eau. Ces méthodes sont cependant très critiquées de nos jours. Nous exposerons plus particulièrement les méthodes relatives à la réduction du taux de fluorures dans les eaux de consommation. Elles sont essentiellement de trois sortes :

- dilution de la teneur en fluorures au niveau des nappes d'eau souterraines ;
- mélange des sources d'eaux hyperfluorées avec d'autres sources peu fluorées ;
- défluoruration des eaux fluorées par des méthodes chimiques ou physicochimiques.

Dans ce chapitre, nous nous étendrons plus particulièrement sur les méthodes de défluoruration des eaux.

### II.2. Fluoruration et défluoruration

Pour corriger les eaux de distribution, il importera dès qu'une législation aura été établie et promulguée de procéder à des opérations de fluoruration au défluoruration.

**La fluoruration de l'eau** : est l'ajustement contrôlé de fluor sous forme d'ions fluorure ( $F^-$ ) dans le système de distribution d'eau potable afin de réduire les cas de carie dentaire. Cette eau contient du fluor à un niveau qui est efficace pour prévenir les caries ; cela peut se produire naturellement ou en l'ajoutant, elle est couramment pratiquée au Etats-Unis et au Canada ou 60 millions d'habitants aux U.S.A (34,5 % de la population) et 4 millions au Canada utilise de l'eau corrigée [53].

**La défluoruration** : est l'ajustement à la baisse du niveau de fluorure dans l'eau potable. Dans le monde entier, le fluorure est l'un des anions les plus abondants présents dans les eaux souterraines. La défluoruration est nécessaire lorsque le niveau naturel dépasse les limites recommandées. En 2011, l'Organisation Mondiale de la Santé suggère un niveau de fluorure entre 0,5 et 1,5 mg/L en fonction du climat, de l'environnement local et d'autres sources de fluorure. L'eau en bouteille présente en général des niveaux inconnus [54].

### II.3. Les procédés de de fluoruration et leurs applications

Elles se distinguent par leur capacité à enlever le fluor de l'eau, leur facilité d'application, leurs coûts et leur adaptabilité par rapport au contexte économique du pays (disponibilité des intrants, de la technologie, etc.). On distingue d'une part les procédés académiques de défluoruration et d'autre part les techniques mettant en œuvre une combinaison de ces procédés [55].

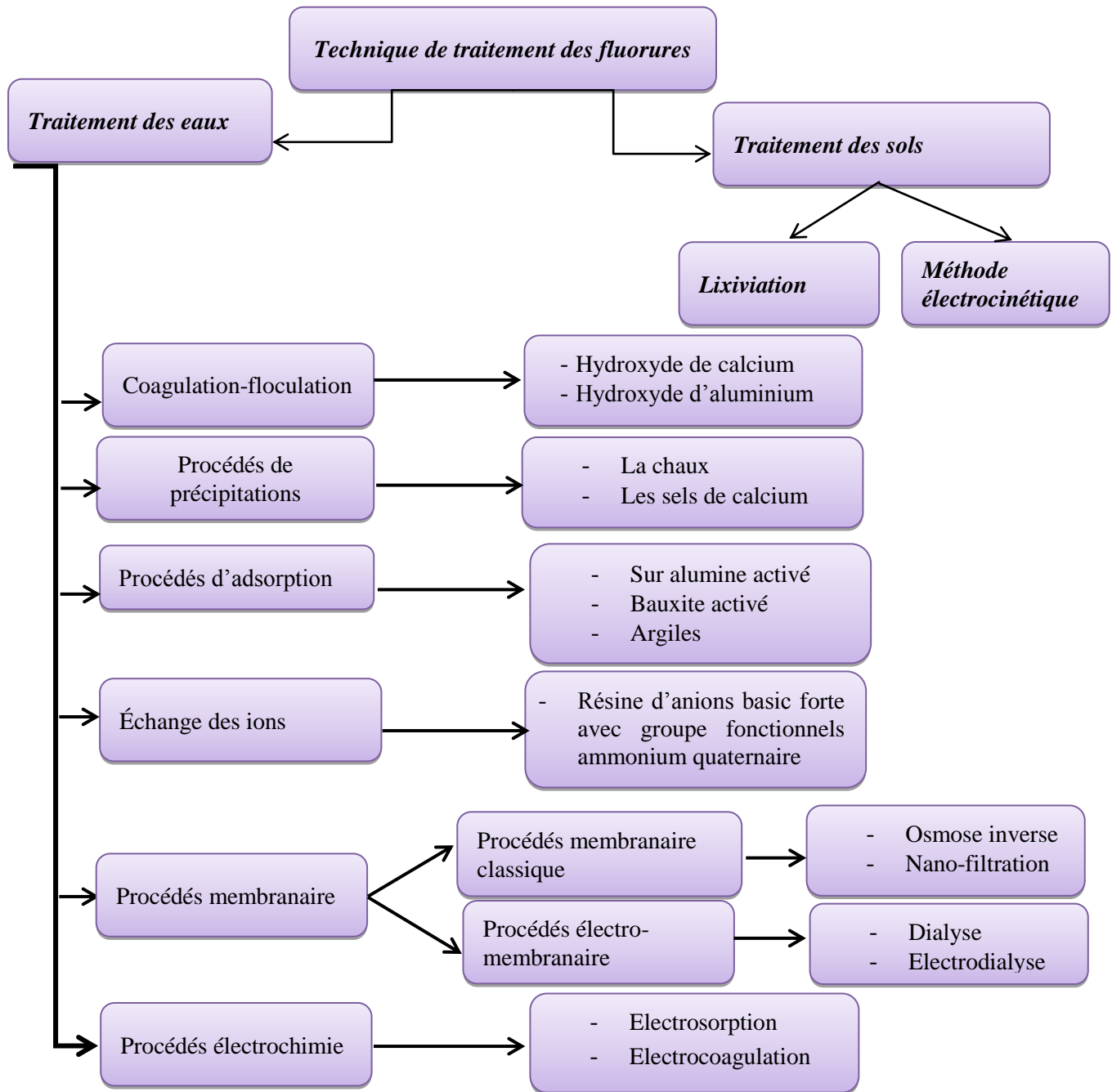
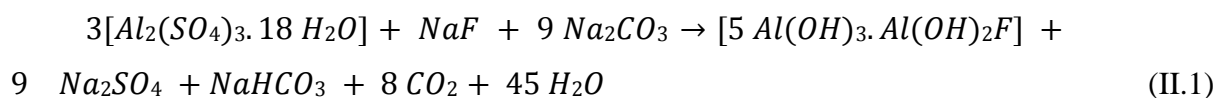


Figure II-1 : Schéma représentatif des Procédés de défluoruration de l'eau [55].

### II.3.1. Coagulation-floculation

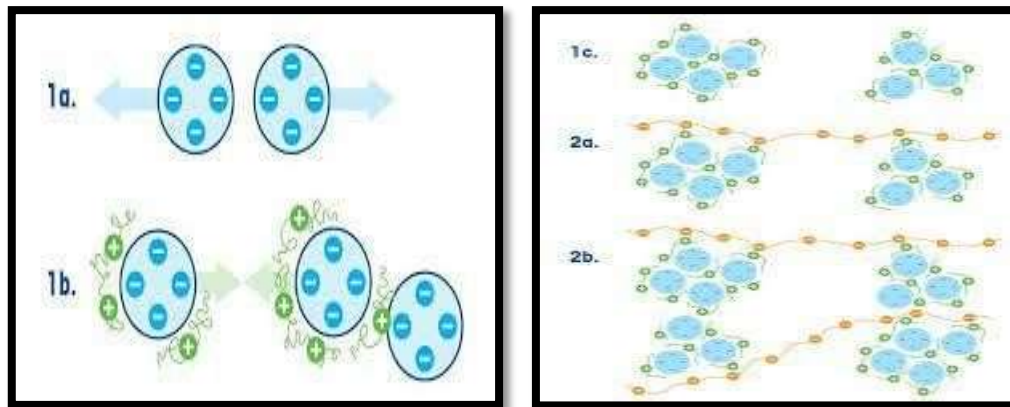
La coagulation-floculation est un procédé permettant, dans un premier temps, la coagulation, par un ajout de sels métalliques (généralement de fer ou d'aluminium), qui permet de supprimer les répulsions intercolloïdales : les cations métalliques ( $Al^{3+}$  et  $Fe^{3+}$ ) se lient aux colloïdes et les neutralisent. Les particules colloïdales peuvent désormais se rencontrer. Dans un second temps, la floculation par ajout de floculant, (généralement un polymère organique ou naturel) permet une agglomération des particules colloïdales. Par la suite, cet agglomérat de colloïdes appelé floc dispose d'une masse suffisante pour pouvoir se décantier [56].

L'affinité du fluor pour l'alumine peut être utilisée de façon avantageuse lors d'une clarification utilisant du sulfate d'alumine comme coagulant. Cependant, les quantités de réactif mises en jeu (entre 50 et 150 g par g de  $F^-$  à éliminer) étant très importantes, cette technique n'est utilisée que dans des cas d'eaux à faible teneur en ions fluorures [57].



#### *II.3.1.1. Application à l'élimination des ions fluorure*

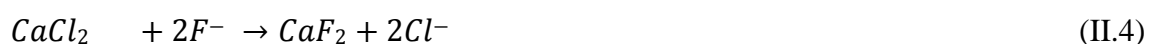
Parmi les techniques de coagulation-floculation, la plus reconnue est la technique Nalgonda, basée sur la fixation des fluorures sur des floes d'hydroxyde d'aluminium. Cette méthode est utilisée couramment dans de nombreux pays, par exemple, Inde, Kenya, Sénégal et Tanzanie [58]. Ce procédé n'élimine qu'une petite quantité du fluorure (18 à 33 %) sous forme de précipités et convertit une plus grande partie du fluorure ionique (67 à 82 %) en ions solubles du complexe  $Al_3 - F$  qui sont eux-mêmes toxiques. La concentration de l'ion  $SO_4^{2-}$  du coagulant sulfate d'aluminium atteint des teneurs élevées et dépasse parfois la concentration maximale admissible de 400 mg/L. L'aluminium résiduel est supérieur à 200 ppb dans l'eau traitée, est à l'origine de la démence et affecte également les systèmes musculo-squelettiques, respiratoires et cardiovasculaires [59].



*Figure II-2 : Principe de coagulation floculation.*

### II.3.2. Précipitation

La précipitation des hydroxydes métalliques est relativement simple à mettre en œuvre, cette méthode de traitement est généralement appliquée aux effluents fortement chargés en polluants métalliques. Ceux-ci sont généralement précipités sous forme d'hydroxydes, par augmentation du pH. Selon les procédés employés, la précipitation a lieu sous forme d'hydroxydes, par ajout de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , de carbonates, par ajout de  $\text{CaCO}_3$  ou de  $\text{MgCO}_3$ , ou, plus rarement, sous forme de sulfures [60]. Les ions fluorures sont précipités sous forme d'un produit insoluble  $\text{CaF}_2$  (fluorure) dans l'eau qui seront éliminés par décantation suivie d'une filtration. Les réactions mises en jeu sont les suivantes :



Compte tenu de la faible insolubilité des fluorures, il est difficile d'effectuer des traitements par précipitation de fluorure insoluble pour le traitement des eaux potables. Toutefois, le traitement à la chaux  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  peut être utilisé pour traiter des effluents industriels contenant de l'acide fluorhydrique ( $\text{HF}$ ) [61].

#### *II.3.2.1. Application à l'élimination des ions fluorure*

Il est à noter que pour la limite en  $\text{F}^-$  de 1 mg/L à 20 °C, cela correspond à une concentration en calcium de  $5 \cdot 10^{-5}$  mol/l. pour obtenir cette valeur, il faudrait une concentration

en calcium libre supérieure à 0,045 mol/l (soit 1,8 g/l). Pour un sujet consommant 1,5 l d'eau quotidiennement, cela correspondrait à une ingestion de 2,7 g de calcium par jour. Cette teneur est à ajouter aux 800 mg de normal, soit alors 3,5 g de calcium ingérés quotidiennement. On peut se demander si une ingestion de ces ordres peut avoir des effets toxiques sur l'organisme [62].

Lorsque l'on s'intéresse au métabolisme du calcium dans l'organisme, on apprend que pour un sujet adulte mâle de 70 kg, son organisme contient 1,2 kg de calcium réparti à 99 % dans le squelette. Au niveau des mécanismes d'assimilation du calcium par l'organisme, on sait que celui-ci peut s'adapter à des teneurs faibles (inférieures aux 800 mg ingérés quotidiennement, aliments + eau) en utilisant une proportion plus élevée du calcium ingéré. On sait aussi que la majeure partie du calcium non utilisé par l'organisme est éliminée dans les urines. On peut alors supposer que l'organisme mette en jeu ses systèmes d'élimination dans le cas d'une hypercalcémie [63].

### II.3.3. Echange 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 ;

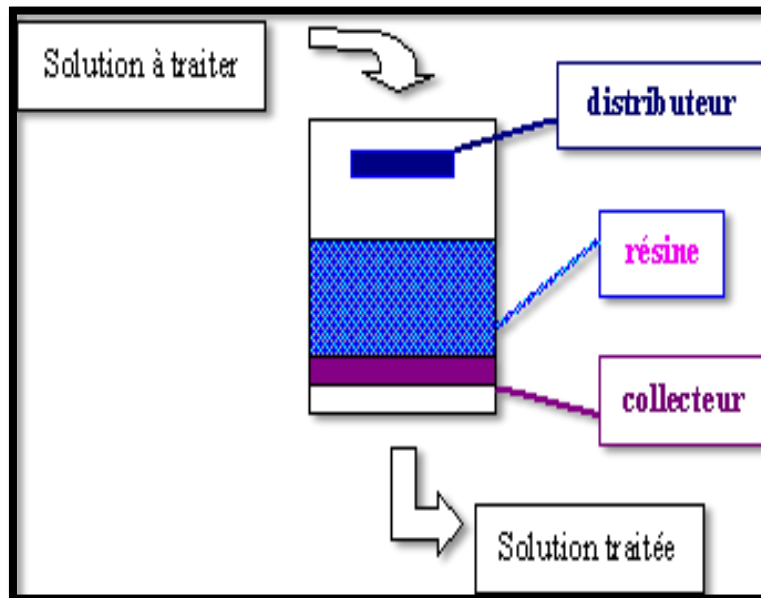
$S$  : représente un anion ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ , etc.).

#### II.3.3.1. Application à l'élimination des ions fluorure

Les résines actuelles sont malheureusement souvent peu spécifiques ; on fixera mieux les ions monovalents  $OH^-$ ,  $Cl^-$ ,  $HCO_3^-$  et les ions divalents  $SO_4^{2-}$  que les ions  $F^-$  [64]. Luo et Inoue [65] ont comparé les capacités d'élimination de fluorure par la résine chargée d'une gamme de cations métalliques trivalents. La capacité d'élimination des ions fluorure pour différentes résines chargées de métaux (III) 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 [66].



*Figure II Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document.-3 : Colonne échangeuse d'ions.*

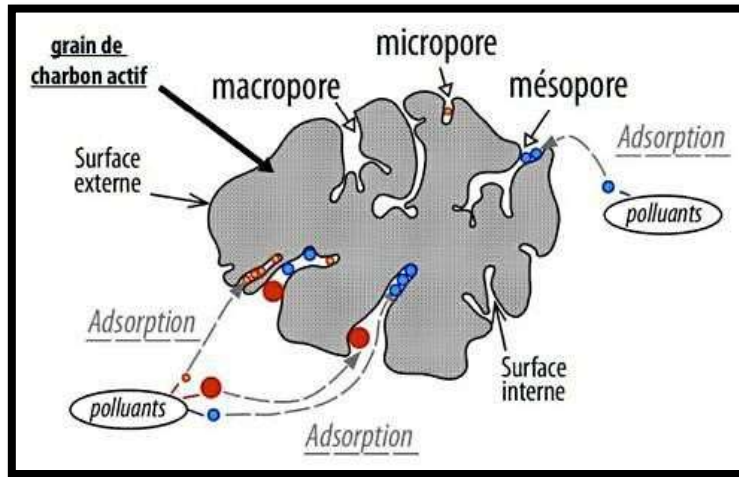
### II.3.4. L'adsorption

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 [67-68]. Il existe deux types d'adsorption :

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



**Figure II-4 :** Schéma de l'adsorption physique de polluants par un charbon actif.

### II.3.4.1. 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 [69]:

- ❖ 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'isotherme d'adsorption de Langmuir peut s'écrire sous la forme :

$$q = \frac{Q \cdot b \cdot C}{1 + b \cdot C} \quad (\text{II.6})$$

où  $C$  (en mg/L) est la concentration à l'équilibre,  $q$  est la quantité adsorbée à l'équilibre, et  $Q$  et  $b$  sont les constantes de Langmuir relatives à la capacité et l'énergie d'adsorption respectivement.

L'équation de Langmuir peut se mettre sous la forme :

$$\frac{C}{q} = \frac{1}{Q \cdot b} + \frac{C}{Q} \quad (\text{II.7})$$

### 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 [69]:

$$q = K \cdot C^n \quad (\text{II.8})$$

$K$  et  $n$  sont des constantes dépendent du système et de la température. On peut écrire la relation suivante :

$$\log q = \log K + n \log C \quad (\text{II.9})$$

#### *II.3.4.2. Application à l'élimination des ions fluorure*

**L'alumine activée (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou oxyde d'aluminium) :** Elle est obtenue par calcination à une température inférieure à 500 °C de l'alumine hydratée Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3H<sub>2</sub>O, 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 [70]. 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.

**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 [71]. 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.

**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 h, un pH de 7 et une dose d'adsorbant de 25 g/L [71].

**Autres matériaux :** Plusieurs autres matériaux ont été utilisés, dont certains sont présentés ci-dessous.

Chidambaram et al. [72] ont utilisé comme matériau adsorbant pour la défluoruration des eaux la Cendre, Red soil, 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 Red soil.

Kamble et al. [73] 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 h pour une eau qui contient 5 mg/L en ions fluorure. Le meilleur taux de rétention de 66,5 % est obtenu avec la composition 10 % La-bentonite.

Agarwal et al. [74] ont utilisé comme matériau adsorbant l'argile limoneuse (C), le sable (S) et le sol composite (200 mg Al/g C). 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 taux de rétention de 82 % correspondant à l'argile limoneuse (C). En analysant les taux de rétention présentés, on peut conclure que l'adsorption représente une méthode efficace pour la défluoruration des eaux.

### **II.3.5. Procédés membranaires pour la défluoruration des eaux**

Pour la défluoruration, les procédés de séparation sur membranes qui peuvent être utilisés sont la Nano-Filtration (NF), l'Osmose Inverse (OI) et l'électrodialyse. Dans les procédés de

NF et OI, les ions sont retenus par la membrane pendant que l'eau pure passe à travers la membrane pour donner une solution dénommée « perméat ». Au cours de l'ED, il y a transfert d'ions du compartiment de déminéralisation au compartiment de concentration. Les ions polyvalents sont mieux retenus que les ions monovalents à cause de leur taille et de l'interaction plus importante des charges.



*Figure II-5 : Membrane de Nano-Filtration.*

### *II.3.5.1. Nano-Filtration (NF)*

L'avancée des recherches dans le domaine de la filtration a permis le développement de membranes d'osmose inverse ayant une moindre rétention en sels avec des propriétés telles que celles-ci peuvent traiter des eaux faiblement minéralisées à des pressions relativement faibles et produisant une eau de minéralisation suffisante ne nécessitant pas de traitement ultérieur. Il s'agit de membranes dites de Nano-Filtration qui permettent d'arrêter toutes les espèces présentes en solution de diamètre moyen voisin du nanomètre. Ces membranes permettent de réaliser une rétention sélective de certains sels. La Nano-Filtration a été appliquée à l'élimination préférentielle des fluorures en gardant une minéralisation suffisante de l'eau pour qu'elle soit directement potable.

Des études de défluoruration des eaux ont été réalisées par plusieurs équipes de recherche en utilisant les membranes de Nano-Filtration. Des résultats très performants du point de vue taux de rétention et coût d'exploitation ont été obtenus.

Elazhar et al. [75] ont utilisé pour les essais de défluoruration des eaux des membranes (NF90 8040) de type spirale, en polyamide de surface membranaire  $6,7 \text{ m}^2$  fournis par film-Tec (Dow, USA), la pression transmembranaire appliquée est de 10 bars et la concentration initiale en ions fluorure est de 2,32 mg/l. Le taux de rétention final est de 97,8 %.

Bannoud et Darwich [76] ont utilisé une membrane de type (DK-5) de type spiral, de seuil de coupure compris entre 150 et 300 Daltons et de surface membranaire  $2,51 \text{ m}^2$  fourni par Osmonics. La pression transmembranaire appliquée est de 7 bars et la concentration initiale en ions fluorure est de 3 mg/L. Le taux de rétention finale est de 60 %.

Pontié et al. [77] ont utilisé une membrane (NF45) en polyamide, de seuil de coupure 200 Daltons et de surface membranaire  $2,1 \text{ m}^2$  fournie par Film-Tec (Dow, USA), la concentration initiale en ions fluorure est 0,02 M. Le taux de rétention finale est de 91 % pour une solution de NaF avec un taux de conversion de 30 %. En analysant les résultats obtenus, on peut conclure que la Nano-Filtration seule représente un procédé adéquat pour l'élimination des ions fluorure.

### *II.3.5.2. L'Osmose Inverse (OI)*

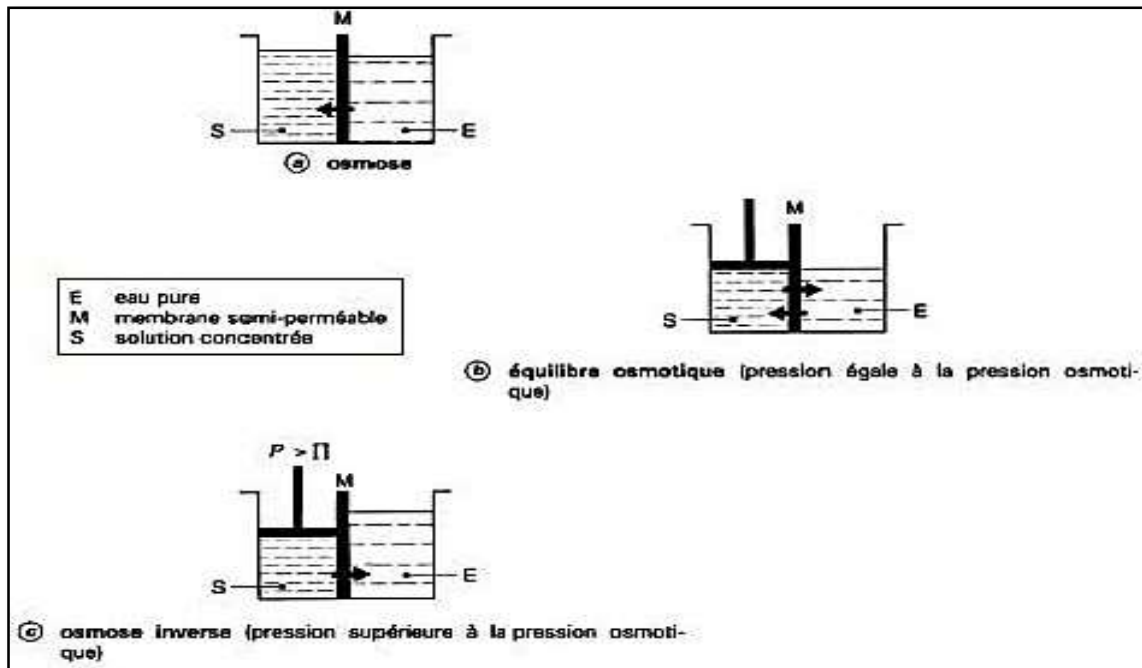
Son principe est que le transfert ne s'effectue plus au travers des pores mais par dissolution des composants de la solution dans la membrane puis diffusion au travers de celle-ci. Cette méthode est la moins onéreuse pour éliminer de 90 à 99 % des contaminants d'un fluide [78]. La figure II-6 montre les différents phénomènes impliqués (osmose, pression osmotique et osmose inverse)

- **Osmose** : Considérons un système à deux compartiments séparés par une membrane perméable et contenant deux solutions de concentrations différentes. Le phénomène d'osmose va se traduire par un flux d'eau dirigé de la solution diluée vers la solution concentrée jusqu'à un équilibre de pression appelé pression osmotique.

- **Pression osmotique** : A concentration massique égale, la pression osmotique est d'autant plus élevée que la masse molaire du soluté est faible. A titre d'exemple, la pression osmotique d'une eau de mer à 35 g/L est de l'ordre de 25 bars. Pour un composé

macromoléculaire de masse molaire 50 000 daltons à la même concentration de 35 g/L, elle est par contre inférieure à 0,03 bar.

- **Osmose inverse** : Une augmentation de la pression au-delà de la pression osmotique conduira à un flux d'eau dirigé en sens inverse du flux osmotique, c'est-à-dire de la solution concentrée vers la solution diluée : c'est le phénomène d'osmose inverse.



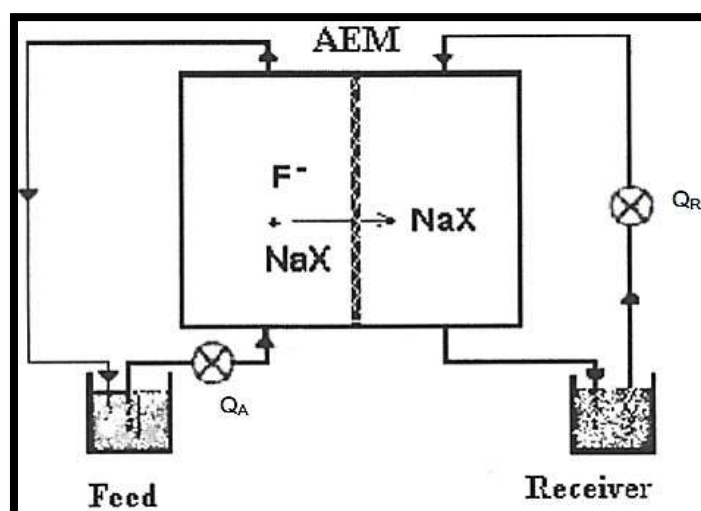
*Figure II-5 : Principes d'osmose et d'osmose inverse.*

### II.3.6. Les procédés électromembranaires

Les procédés électromembranaires concernent tous les transferts de matières contenues dans un fluide, effectués avec des membranes à perméabilité sélective aux entités chargées par apport d'énergie électrique. Nous nous intéressons à l'électrodialyse, technique la plus répandue industriellement. Cette technique utilise l'énergie électrique seulement pour le transfert des espèces, en aucun cas pour leur transformation chimique.

#### II.3.6.1. La dialyse

La dialyse par effet Donnan est un procédé fonctionnant en continu permettant, entre autres, de réduire la concentration d'espèces ioniques indésirables dans des solutions diluées. Le schéma suivant présente le montage le plus simple utilisé dans les expériences de dialyse par effet Donnan.



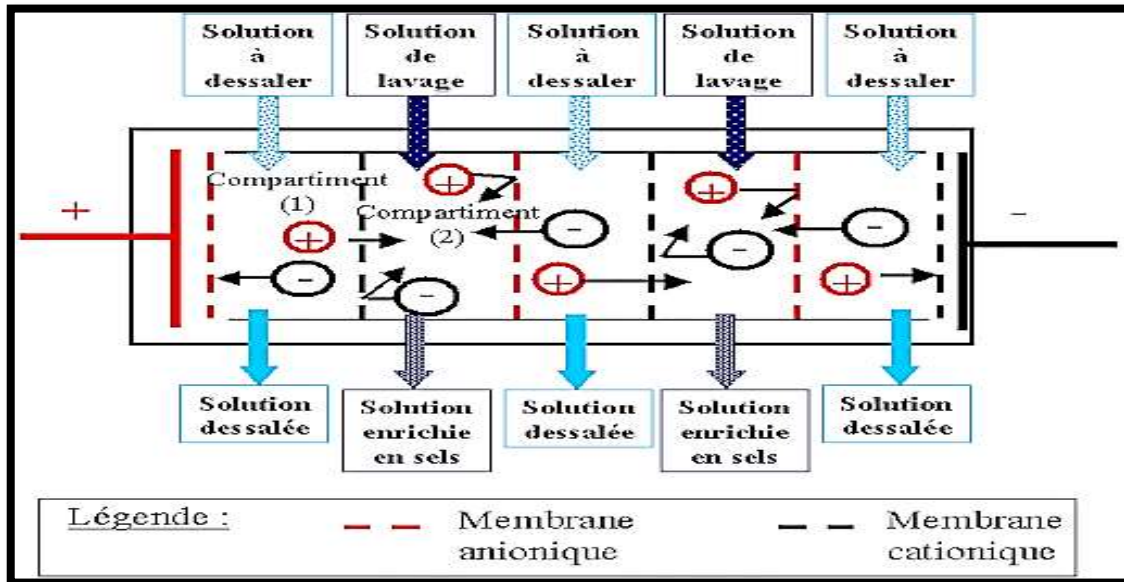
**Figure II-6** : Schéma de la dialyse par effet Donnan utilisé pour la défluoruration de solutions diluées, AEM : membrane échangeuse d'anions,  $Q_A$  : débit alimentation,  $Q_R$  : débit réception.

Une solution d'alimentation (Feed) et une solution réceptrice (Receiver) sont séparées par une membrane semi-perméable échangeuse d'ions, d'anions dans le cas des fluorures. Cela signifie que seuls les anions peuvent passer à travers cette membrane. La différence de potentiel électrochimique entre les deux solutions est la force motrice du système. Afin de conserver l'équilibre électrochimique du système, si un anion diffuse dans un sens à travers la membrane, un contre-anion diffusera dans le sens contraire. L'efficacité de la dialyse dans la défluoruration des solutions dépend de plusieurs paramètres tels que la concentration initiale en fluorures dans la solution à traiter, la coexistence d'anions, le débit d'alimentation, la température, le pH et la vitesse d'agitation. Cette technique présente plusieurs avantages. Elle est économique, utilise des technologies simples, consomme peu d'énergie, ne nécessite aucune étape de régénération (contrairement aux procédés d'échange d'ions par exemple) et fonctionne en continu. Néanmoins, elle a une cinétique lente et c'est principalement à cause de cela qu'aucune application à l'échelle industrielle n'a encore été développée.

### II.3.6.2. L'électrodialyse

L'électrodialyse est un processus similaire à la dialyse mais dont la force motrice réside dans l'application d'un champ électrique. En effet quand un courant est appliqué entre deux électrodes, les anions, comme les fluorures par exemple, chargés négativement vont se diriger

vers l'anode en passant à travers la membrane échangeuse d'anions et vont pouvoir être concentrés dans la solution réceptrice. C'est un procédé plus rapide que la dialyse par effet Donnan mais peu utilisé industriellement car économiquement peu rentable.



*Figure II-7 : Principe de fonctionnement d'un électrodialyseur.*

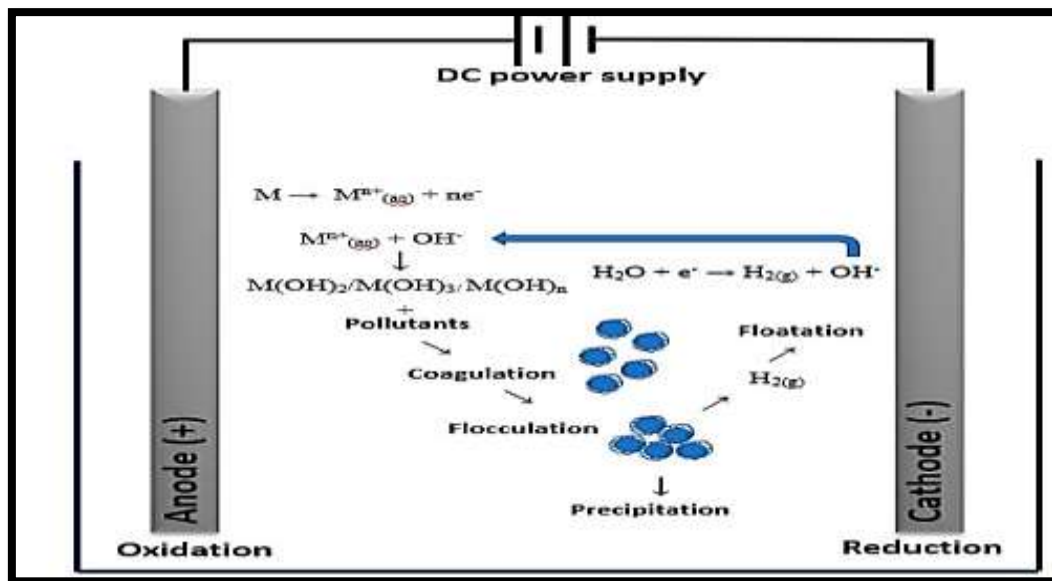
L'application de l'électrodialyse à l'élimination de fluorures dans les eaux permet d'abaisser les teneurs aux normes fixées [79], mais l'inconvénient est qu'il faut entièrement déminéraliser l'eau traitée avant de pouvoir éliminer les fluorures. L'effet Donnan en dialyse permet aussi, à faible débit, une bonne rétention des ions fluorures [80].

L'utilisation d'une membrane perméable aux anions pour séparer deux solutions d'électrolytes forts NaF et NaCl permet de transférer en quantité égale  $F^-$  et  $Cl^-$ . Cependant, la compétition avec les autres anions reste un inconvénient majeur.

### II.3.7. Procédés électrochimie

#### II.3.7.1. L'électrocoagulation

L'électrocoagulation est une technique électrochimique, au cours de laquelle les matières dissoutes et en suspension peuvent être efficacement éliminées d'une solution par électrolyse dont le principe est le même que celui de la coagulation mais ajoute l'effet du champ électrique. Elle consiste à générer in situ dans la cellule d'électrolyse des ions (coagulants) susceptible de provoquer la coagulation des particules colloïdales par dissolution électrochimique d'un métal sacrificiel.



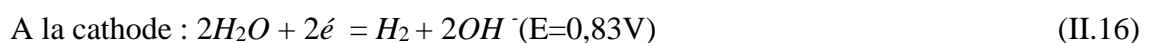
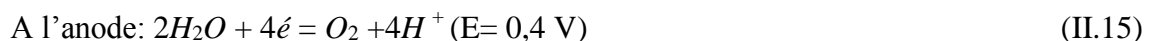
*Figure II-8 : Principe de l'électrocoagulation.*

Le processus d'électrocoagulation est résumé comme suit :

Une nouvelle méthode électrochimique utilisant des électrodes en aluminium, a été appliquée dans le Sud d'Algérie. Le mécanisme proposé était la dissolution de l'anode d'aluminium qui produit les ions  $Al^{3+}$ . Qui, au lieu pH sont transformées, dans une première étape à hydroxyde d'aluminium  $Al(OH)_3$ , et enfin à polymérisé à  $Al_n(OH)_{3n}$ . Celui-ci a composé une forte affinité pour fixer les ions fluorure. La seconde. hypothèse était que les ions  $Al^{3+}$  sous forte concentration de fluorure rencontré près de l'anode peut être poussé à la formation de  $Al(F)_6^{3-}$  qui pourrait être transformé en sel insoluble  $Na_3AlF_6$  par les ions de sodium.



Au cours du traitement des eaux fluorurées, des microbulles d'oxygène et d'hydrogène s'observent suivant les réactions :





En remontant à la surface, ces bulles finement divisées, ( $< 10 \mu\text{m}$ ) vont entraîner les matières en suspension, les hydrocarbures, les colloïdes, et arriver ainsi à une clarification totale des solutions. De plus, l'oxygène naissant, très réactionnel, fait office d'oxydant puissant et permet aux molécules organiques de se scinder plus facilement, favorisant un traitement biologique ultérieur éventuel. L'hydrogène produit à la cathode est utilisé comme réducteur et permet d'hydrogéner les molécules organiques, les rendant moins réfractaires. Ces réactions ayant lieu en milieu légèrement alcalin (pH compris entre 6,5 et 8), les cations se transforment immédiatement en leurs hydroxydes correspondants qui, de par leur réactivité, permettent une Co précipitation des hydroxydes des autres métaux. En résumé, le traitement des effluents très chargés en  $\text{F}^-$  ( $>100 \text{ mg/L}$ ) serait envisageable par les traitements chimiques, alors que pour le traitement des eaux potables, d'autres techniques sont recommandées, en particulier les techniques à membranes, et plus spécialement la Nano-Filtration.

### *II.3.7.2. Electrosorption*

La notion d'électrosorption est employée pour décrire les phénomènes électriques et d'adsorption intervenant à une interface liquide solide électrisée [81].

L'électrosorption est un phénomène de surface caractérisé par une adsorption en solutions dans lesquelles, la quantité de produits adsorbés dépend du potentiel électrochimique appliqué à l'adsorbant ou alors c'est une adsorption en présence d'une tension aux bornes des électrodes.

Les études d'électrosorption permettent de contrôler le potentiel à l'interface adsorbant/adsorbat, ainsi que d'élucider les phénomènes d'adsorption classique. Même en adsorption classique, un gradient de potentiel souvent existe à travers l'interface adsorbant/adsorbat ; cependant ce potentiel est généralement inconnu et est souvent contrôlé assez au hasard par des constituants variés d'un système [82].

Différents auteurs ont démontré que l'utilisation d'un potentiel peut se traduire par une croissance des capacités d'adsorption d'un adsorbant. Cette technique est communément appelée l'électrosorption. En effet, cette dernière consiste à appliquer, pendant l'adsorption, un potentiel électrique sur un adsorbant approprié. En général, c'est le charbon actif connu pour être un bon conducteur de courant afin de modifier sa capacité d'adsorption d'une part et sa régénération par la même occasion d'autre part.

Selon Woodard et al [82], l'électrosorption est promise surtout pour des applications pratiques telles que :



- ✓ La séparation des petites quantités d'espèces organiques, pour le but d'une récupération ou d'une élimination.
- ✓ La concentration d'une solution.
- ✓ La régénération d'un adsorbant.

### **II.4. Méthode de dosage**

L'arrêté du 17 septembre 2003, relatif aux méthodes d'analyses des échantillons d'eau et à leurs caractéristiques de performance, précise que dans le cas des fluorures, la justesse et la fidélité ne doivent pas dépasser 10% de la valeur paramétrique, et la limite de détection 3% de la valeur paramétrique (soit 45 µg/l). De plus, la limite de quantification doit être de 200 µg/l. Le prélèvement d'eau pour un dosage de fluorures doit être effectué dans un flacon en polyéthylène, compte tenu des risques de contamination de l'échantillon par les flacons en verre.

Les fluorures peuvent être recherchés dans les eaux par des méthodes spectrophotométrie mais surtout par des méthodes potentiométriques et par chromatographie ionique. Les méthodes normalisées pour le dosage des fluorures dans les eaux sont les suivantes :

- ✓ Dosage de l'ion fluorure : méthode spectrophotométrie.
- ✓ Dosage des ions fluorure, chlorure, nitrite, ortho phosphate, bromure, nitrate et sulfate dissous, par chromatographie des ions en phase liquide : partie 1 : méthode applicable pour les eaux faiblement contaminées.
- ✓ Dosage des fluorures : partie 2 : dosage des fluorures totaux liés inorganiquement après digestion et distillation.

#### **II.4.1. Méthodes spectrophotométrie**

Les méthodes spectrophotométrie sont applicables pour des teneurs de l'ordre de 100 µg/l. Possibilité d'interférence avec les chlorures, le fer, les phosphates, les sulfates, etc. il est préférable d'effectuer une distillation préalable comme dans le cas des eaux colorées ou troubles.

#### **II.4.2. Méthode au zirconium et ériochrome-cyanine R**

##### ***II.4.2.1. Technique sans distillation***

Les ions fluor forment avec le zirconium et en présence d'ériochrome-cyanine R, un complexe susceptible d'un dosage spectrophotométrie indirect.

### **II.4.2.2. Technique avec distillation**

Cette technique est appliquée en présence des ions gênants signalés plus haut. Une distillation en présence d'acide fort, à température d'ébullition élevée, permet de séparer le fluor transformé en acide hydrofluorique ou fluorosilicique des éléments non volatils. La distillation est effectuée à température contrôlée.

### **II.4.3. Méthode à l'alizarine et au nitrate de lanthane**

Le fluor donne avec l'alizarine complexes et le nitrate de lanthane un complexe ternaire susceptible d'un dosage spectrophotométrie.

### **II.4.4. Méthode par flux continu**

Les ions fluor séparés par distillation à 127 °C en présence d'un acide fort forment sur le chélate cérium - alizarine complexes en milieu tamponné pH 4,3 un complexe de coloration bleue susceptible d'un dosage spectrophotométrie.

### **II.4.5. Méthodes potentiométriques**

La méthode potentiométrique est d'une grande facilité d'emploi et autorise des mesures directes. Elle peut s'utiliser dans une échelle étendue de 0.1 à 1000 mg/l. Elle est basée sur le suivi de potentiel d'une électrode spécifique, en fonction de la concentration des ions fluorures. On effectue un étalonnage de la réponse de l'électrode (potentiel) avec des solutions contenant  $F^-$  à des concentrations connues puis on détermine directement la concentration des échantillons à partir de la courbe d'étalonnage. Le tracé de la courbe  $U = f\{\log(\text{concentration})\}$ , une droite en théorie, permet ensuite la détermination de la concentration des échantillons.

### **II.4.6. Méthode par chromatographie ionique**

Les principaux anions qui peuvent être déterminés simultanément par cette technique sont les fluorures, les chlorures, les bromures les nitrites, les nitrates, les orthophosphates et les sulfates. Effectuer l'analyse de préférence dans les 24 heures qui suivent le prélèvement, des évolutions rapides des concentrations en anions pouvant intervenir, en particulier pour les nitrites. Cette méthode permet de séparer les constituants ioniques d'un mélange par le jeu des différences entre les constantes.

*Chapitre III*  
*Synthèse Bibliographique*

Dans la littérature, plusieurs procédés ont été utilisés pour l'élimination du fluor. Nous citons ci-après quelques travaux effectués dans ce sens.

Les travaux réalisés par **T. BEN AMOR et al. [83]** ont eu pour objectif, d'étudier la capacité de deux types d'argiles brutes tunisiennes (A1 et A2), utilisés comme adsorbants dans un procédé discontinu, pour la défluoruration d'une eau potable, dans le but d'éviter les phénomènes de fluorose.

L'analyse minéralogique des argiles brutes a été réalisée par diffraction des rayons X (DRX), la composition chimique a été déterminée par fluorescence X (FX) et la surface spécifique a été mesurée par la méthode Brunauer - Emmett - Teller (BET). Les spectres infrarouges de transformée de Fourier (FTIR) des argiles avant et après adsorption ont été enregistrés.

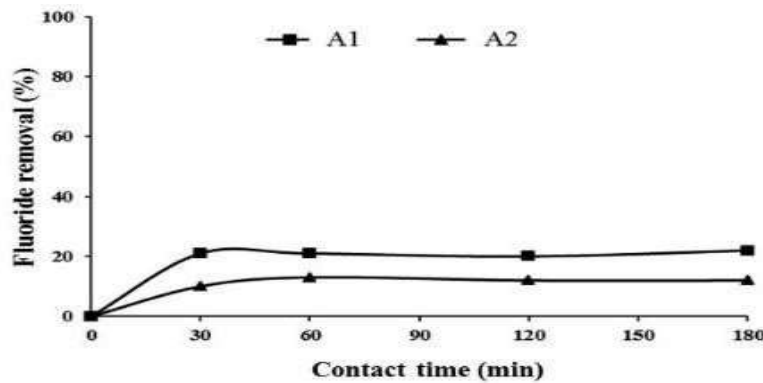
Des quantités connues d'argile brute ont été placées dans des bouteilles en polypropylène contenant des solutions fluorées avec des concentrations de 2 mg/L de fluorure. La température a été fixée à l'aide d'un bain thermostatique à 25°C. Pour étudier l'effet du temps de contact, des échantillons ont été prélevés à partir des solutions étudiées à des intervalles de temps de 30 à 180 min. La concentration de l'adsorbant a varié de 5 à 20 g/L et le pH initial de la solution a été ajusté à 3, 4, 5 ou 6.

Les résultats de quantification DRX et FX (tableau III.1) ont révélé que l'échantillon A1 est riche en kaolinite (57%), tandis que, A2 est principalement riche en smectite (74%). La différence se reflète dans l'analyse chimique avec plus de SiO<sub>2</sub> et d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mesurés pour A1. La surface spécifique était de 33 m<sup>2</sup>/g pour A1 et 86 m<sup>2</sup>/g pour A2.

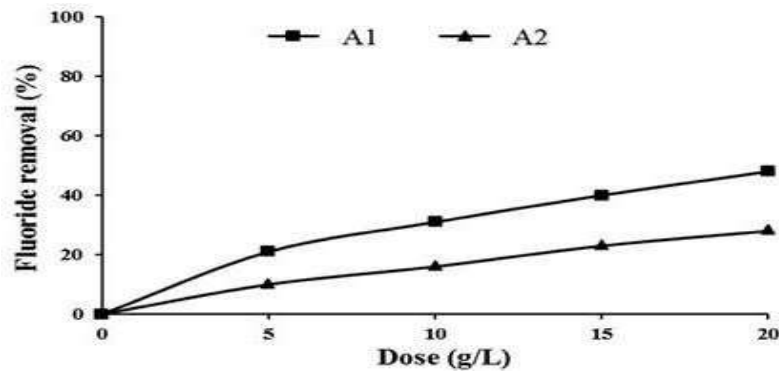
**Tableau III.1** : Minéralogie et composition chimique des échantillons A1 et A2 à partir de mesures XRD et XRF.

Minéralogie de A1 (%)		Minéralogie de A2 (%)		Composition chimique de A1 (% en poids)		Composition chimique de A2 (% en poids)	
<b>Kaolinite</b>	57	<b>Smectite</b>	74	SiO <sub>2</sub>	56.50	SiO <sub>2</sub>	47.74
<b>Illite</b>	8	<b>Kaolinite</b>	9	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28.03	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.59
<b>Quartz</b>	35	<b>Illite</b>	3	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.42	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.39
		<b>Calcite</b>	6	CaO	0.19	CaO	3.85
		<b>Quartz</b>	6	MgO	0.38	MgO	1.98
				Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.03	Na <sub>2</sub> O	1.94
				ZrO <sub>2</sub>	0.10	K <sub>2</sub> O	1.58
				P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.19	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.27
				LOI	9.75	LOI	15.3

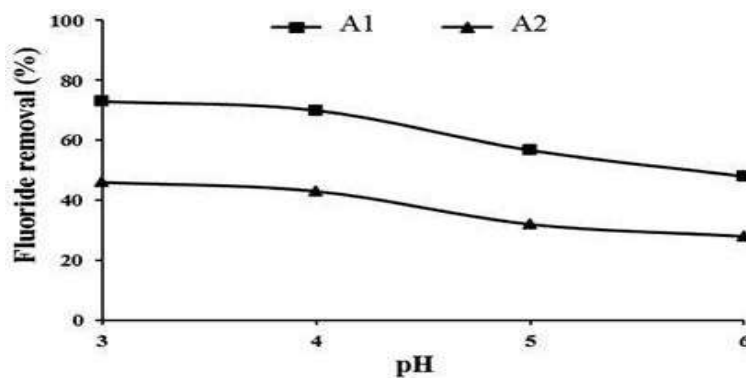
L'influence du temps de contact, de la quantité d'adsorbant et du pH sur le taux d'adsorption des deux argiles, a été étudiée et représentée, respectivement, sur les figures III.1, III.2 et III.3.



**Figure III.1** : Variation du pourcentage d'élimination des fluorures en fonction du temps de contact pour les échantillons A1 et A2 ( $C_0 = 2$  mg/L, quantité d'adsorbant = 5 g/L,  $pH_i = 6 \pm 0.5$ , température = 25°C)



**Figure III.2 :** Variation du pourcentage d'élimination des fluorures en fonction de la quantité d'argile pour les échantillons A1 et A2 ( $C_0 = 2 \text{ mg/L}$ , temps de contact = 30 min,  $\text{pHi} = 6 \pm 0,5$ , température =  $25^\circ\text{C}$ ).



**Figure III.3 :** Variation du pourcentage d'élimination du fluorure en fonction du pH pour les échantillons A1 et A2 ( $C_0 = 2 \text{ mg/L}$ , temps de contact = 30 min, quantité d'adsorbant =  $20 \text{ g/L}$ , température =  $25^\circ\text{C}$ ).

Les courbes d'adsorption (Figure III.1) ont révélé que, initialement, tous les sites adsorbants étaient vacants et le gradient de concentration en soluté était élevé. L'équilibre optimal a été atteint après 30 min. Plus tard, l'absorption de fluor a diminué de manière significative en raison de la diminution du nombre de sites d'adsorption disponibles. Pour les deux argiles, la capacité d'adsorption était faible ( $< 25\%$ ). Néanmoins, la kaolinite (A1) est un meilleur adsorbant du fluor que la smectite (A2), car elle présente plus de groupes hydroxyle sur l'un des plans basaux de l'argile, qui sont les sites de réaction d'adsorption des ions fluorures.

L'analyse des résultats de la Figure III.2 a montré que la capacité d'élimination de l'échantillon A1 est passée de 21 à 48% et celle de A2 de 10 à 28%, avec une augmentation de la quantité d'adsorbant de 5 à  $20 \text{ g/L}$ . Le pourcentage de fluorure éliminé augmentait avec l'augmentation de la quantité d'argile, en raison du nombre accru de sites actifs disponibles

pour l'adsorption des ions fluorure. Une quantité de 20 g/L a été considérée comme appropriée car, cela a réduit la quantité de fluorure au-dessous de la norme de potabilité.

Des études de défluoruration ont été réalisées, en utilisant à la fois A1 et A2 en milieu acide, avec un pH allant de 3 à 6. Le graphique présenté sur la Figure III.3, indique clairement que le pourcentage d'élimination de fluorure a été influencé par le pH du milieu, le pourcentage d'élimination de fluorure est passé de 48 à 73 % pour A1 et de 28 à 46 % pour A2, respectivement, sur la plage de pH de 6 à 3. Une plus grande adsorption, à des plages de pH inférieures, a conduit à supposer que la chimisorption domine dans cette plage et que la physisorption se produit à des plages de pH plus élevées. Avec l'augmentation de pH, les ions hydroxyle qui se forment à la surface de l'argile entrent en compétition avec les ions fluorures pour les sites d'échange, entraînant une réduction de la capacité d'adsorption.

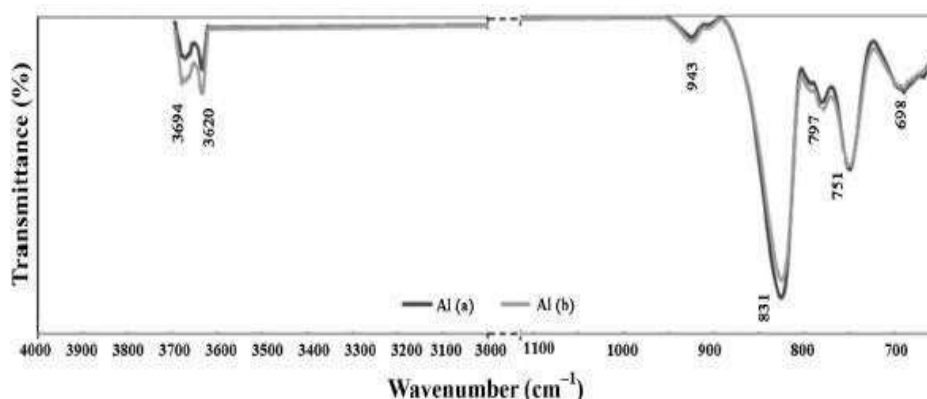
Les auteurs ont, également, étudié l'absorption des ions fluorure à partir des échantillons de terrain, prélevés dans la ville de Metlaoui (Gafsa, sud tunisien), par l'argile A1. Cette dernière a montré une plus grande capacité d'élimination de fluorures que l'argile A2. Les caractéristiques physico-chimiques détaillées de l'eau naturelle de Metlaoui avant et après l'absorption de fluorure par l'argile A1 (tableau III.2) ont révélé que cette eau avait une teneur en sel relativement élevée (2.4 g/L). La salinité et les teneurs en sulfate et fluorure étaient supérieures à celles permises par les normes tunisiennes de potabilité. Cependant, après le traitement avec de l'argile A1, les concentrations de la plupart des ions présents dans cette eau ont diminué et la teneur en ions fluorures est passée de 3.05 à 0.85 mg/L.

**Tableau III.2 :** Caractéristiques physico-chimiques de l'eau naturelle avant et après l'absorption de fluorure par l'échantillon A1.

L'eau de champs de Metlaoui	Avant le traitement	Après le traitement	Normes Tunisiennes de potabilité (NT 09.14)	Normes de l'OMS
pH	7.66	5.80	6.5 – 8	6.5 - 8
Conductivité ( $\mu\text{S/cm}$ ) à 25°C	2820	1670	300 – 2500	-
TDS (mg/L)	2349	1266	200 – 2000	1000
Ca <sup>2+</sup> (mg/L)	208.4	101	300	500
Mg <sup>2+</sup> (mg/L)	98.7	82	150	-
Na <sup>+</sup> (mg/L)	305.1	233.3	200	200
K <sup>+</sup> (mg/L)	12.43	12.80	-	-
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	366	15.2	-	-
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	1049.5	1040.5	600	250
Cl <sup>-</sup> (mg/L)	354.5	212.7	600	300
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	13	12.4	45	50
F <sup>-</sup> (mg/L)	3.05	0.85	0.8	1.5

Après traitement à l'argile A1, le pH de la solution est passé de 3 à 5.80, ce qui peut être dû à l'échange entre les ions fluorure et hydroxyde dans les argiles. La kaolinite, qui est un aluminosilicate hydraté, peut échanger ses ions OH<sup>-</sup> contre des ions F<sup>-</sup> en présence d'ions fluorure en solution. L'échange a été possible en raison des rayons ioniques similaires de F<sup>-</sup> et OH<sup>-</sup>, respectivement, 1.36 Å et 1.40 Å.

Pour comprendre le mécanisme d'adsorption de fluorure, une analyse FTIR a été réalisée sur des échantillons d'argile A1 avant et après adsorption (Figure III.4).



**Figure III.4 :** Spectres FTIR de l'échantillon A1 :  
(a) avant et (b) après absorption de fluorure.



La diminution de l'intensité des pics à 3694 et 3620  $\text{cm}^{-1}$ , représentant les pics d'élongation de OH de la kaolinite après traitement avec les fluorures, est une preuve directe que la réaction d'échange d'anions  $\text{F}^-$  par  $\text{OH}^-$  est mise en jeu, en plus du processus d'adsorption des fluorures.

A partir de ces résultats et en comparaison avec les résultats des autres travaux, les auteurs ont démontré que le mécanisme d'élimination des ions fluorures, peut se faire par un simple échange avec des ions  $\text{OH}^-$  et/ou par adsorption sur les sites chargés positivement à la surface de l'argile.

Ensuite, ils ont utilisé divers modèles empiriques d'isotherme pour examiner les données expérimentales d'adsorption de fluorure. Les deux isothermes les plus couramment utilisés sont les isothermes de Langmuir et de Freundlich.

Le graphique de  $\log q_e$  en fonction de  $\log C_e$  montre une bonne linéarité, donnant un coefficient de corrélation de  $R^2 = 1$ . Les paramètres des isothermes de Freundlich et de Langmuir sont résumés dans le tableau III.3.

**Tableau III.3** : Paramètres des isothermes de Freundlich et de Langmuir

Température (K)	Paramètres d'isotherme de Langmuir				Paramètres d'isotherme de Freundlich		
	$q_m$ (mg/g)	$b$ (L/mg)	$R_L$	$R^2$	$K$ (mg/g)	$n$	$R^2$
298	7.87	0.070	0.58	0.983	1.48	1.97	0.993
308	9.68	0.064	0.61	0.982	1	1	1
318	16.05	0.032	0.75	0.989	1.01	0.99	0.999

Les constantes  $K$  et  $n$  des isothermes de Freundlich (tableau III.3) sont indépendantes de la température, et le processus d'adsorption est favorisé lorsque la valeur de  $n$  est comprise entre 1 et 10, ce qui est le cas dans la présente étude. Et les valeurs de  $R_L$  obtenues étaient comprises entre 0 et 1, ce qui indique une adsorption favorable pour la plage de température étudiée.

Les isothermes d'adsorption ont révélé que les données expérimentales des isothermes d'adsorption de Langmuir et de Freundlich, confirmant à la fois, l'adsorption monocouche et multicouche et que le meilleur ajustement est observé avec le modèle de Freundlich.

Enfin, les auteurs ont conclu que la kaolinite tunisienne a un potentiel d'application dans la défluoruration de l'eau naturelle.

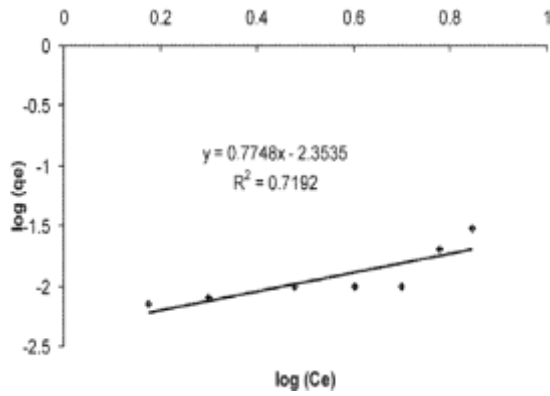
L'étude de **V. SUNITHA et al. [84]** porte sur la présentation des résultats d'une enquête sur l'utilisation de la poudre de feuilles de menthe (Pudina) pour la défluoruration de l'eau. Ils se sont intéressés dans leur travail à l'étude de l'effet de certains paramètres majeurs, tels que : le pH, le temps de contact, la quantité et la taille des particules d'adsorbant et la concentration des ions fluorure.

Les manipulations ont été réalisées en agitant, à 200 tours/minute, une quantité de 10 g/L d'adsorbant avec 50 mL de solution aqueuse contenant une concentration connue en ions fluorure. Les échantillons contenant les ions fluorure sont maintenus à un pH souhaité (5 - 6) en ajoutant 0,5 N de  $\text{HNO}_3$ /0,1 M de NaOH. Toutes les expériences sont conduites à température ambiante ( $29 \pm 0,5^\circ\text{C}$ ). Des études préliminaires sur l'absorption des ions fluorure sur le matériau adsorbant, à des valeurs de pH optimales, indiquent que les processus sont assez rapides. Pratiquement, 80 % de l'adsorption se produit dans la première heure de contact des ions fluorure avec une concentration initiale et une quantité d'adsorbant de 10 mg/L pour les biosorbants traités.

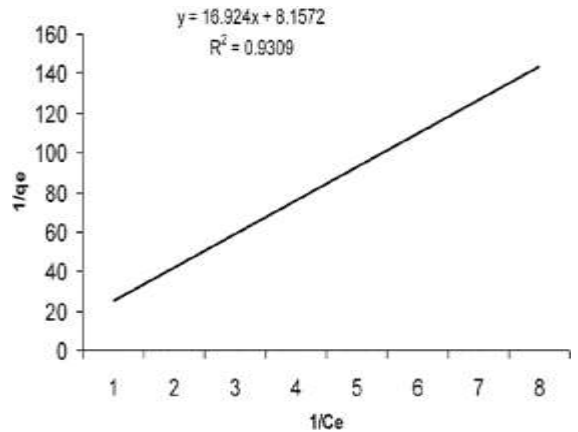
Des isothermes de Freundlich et Langmuir ont été réalisées, afin de savoir quelle est l'isotherme suivie par le processus de défluoruration. Les données d'adsorption pour l'élimination des ions fluorure ont été corrélées avec les modèles de Freundlich et Langmuir.

Des tracés linéaires du  $\log q_e$  (x/m) en fonction du  $\log C_e$ , à différentes quantités d'adsorbant, et  $1/q_e$  en fonction de  $1/C_e$  ont été réalisés, afin de savoir quelle modèle d'isotherme le processus de défluoruration suit.

A partir des figures III.5 et III.6, les auteurs ont constaté que la valeur du coefficient de corrélation ( $R^2$ ), pour le modèle de Langmuir, est proche de l'unité et donc le processus de défluoruration, utilisant le biosorbant traité, suit bien l'isotherme de Langmuir.



**Figure III.5 :** Modèle linéaire de l'isotherme de Freundlich.



**Figure III.6 :** Modèle linéaire de Langmuir

Les calculs du modèle de Freundlich et Langmuir pour l'élimination des ions fluorure et les diverses constantes de ces modèles sont présentés sur les tableaux III.4 et III.5, respectivement.

**Tableau III.4 :** Calcul de l'isotherme de Freundlich.

Quantité (mg/L)	C <sub>e</sub> (mg/L)	Q <sub>e</sub> (mg/g)	1/C <sub>e</sub>	1/q <sub>e</sub>
50	8	0.04	0.9031	1.4
100	7	0.03	0.8451	-1.6
200	6	0.02	0.7782	-1.7
500	5	0.01	0.699	-2
600	4	0.01	0.6021	-2
700	3	0.01	0.4771	-2
1000	2	0.008	0.301	-2.097
1200	1.5	0.0071	0.1761	-2.15

**Tableau III.5 :** Calcul de l'isotherme de Langmuir

Quantité (mg/L)	C <sub>e</sub> (mg/L)	Q <sub>e</sub> (mg/g)	1/C <sub>e</sub>	1/q <sub>e</sub>
50	8	0.04	0.125	25
100	7	0.03	0.1429	33.3
200	6	0.02	0.1667	50
500	5	0.01	0.2	100
600	4	0.01	0.25	100
700	3	0.01	0.3333	100
1000	2	0.008	0.5	125
1200	1.5	0.0071	0.6667	141

Les résultats démontrent que ces bioadsorbants pourraient être utilisés de manière productive pour l'élimination des ions fluorure. La défluoruration pour une taille donnée de bioadsorbant augmentait avec le temps, pour atteindre l'équilibre en moins d'une heure et demie.

Les auteurs ont observé que le taux d'élimination de fluorure s'étend avec le temps et la quantité d'adsorbant. Toutefois, une fixation initiale du soluté plus élevée réduira le temps et la quantité d'adsorbant.

La méthode d'absorption des biosorbants suit l'isotherme de Langmuir, qui comprend des données statistiques et empiriques estimées à partir de l'équation isotherme. La capacité d'adsorption des biosorbants traités est étudiée, en faisant varier la concentration initiale en ions fluorure entre 2 et 15 mg/L et avec la plus grande taille de particule de 1,4 mm, la quantité des fluorures adsorbés est de 95 %. Avec la plus petite taille de particule de 600  $\mu$  pour une concentration initiale en ions fluorure de 10 mg/L, une adsorption de 90 % est observée. Une petite taille de particule fournit une surface spécifique plus active.

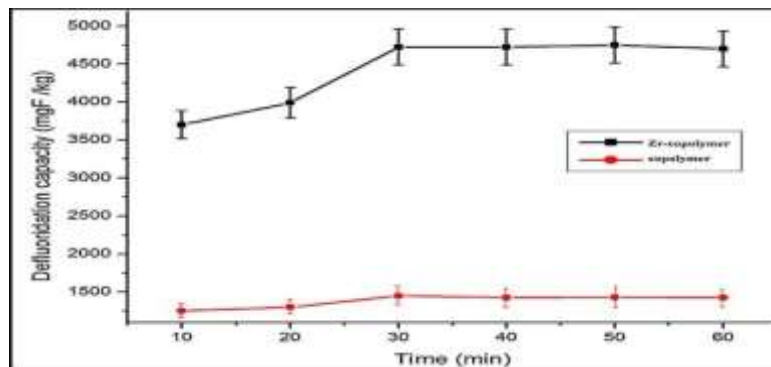
Les biosorbants traités peuvent être éliminés sans effort. Il n'y a aucune raison impérieuse de récupérer les biosorbants appauvris, car ils sont accessibles sans effort, économique et locale. Ce système est financièrement perspicace, respectueux de l'environnement, simple et peut être adopté de manière cohérente dans les fondations provinciales et urbaines.

Enfin, les auteurs ont arrivé à conclure que la technique développée, rapportée dans cette étude, présente plusieurs avantages, tels que : une capacité élevée d'élimination des ions fluorure, une facilité d'utilisation, économique, écologique et, par conséquent, cette approche est la plus souhaitable pour la population, en particulier dans les zones rurales où les eaux souterraines sont fortement contaminées par le fluor.

**R. M. RAJ et V. RAJ [85]** se sont intéressés dans leur étude à la fabrication d'une plaque d'aluminium (Al) revêtue de copolymères chargés de zirconium (Zr), par les techniques d'électropolymérisation et d'électrodéposition, pour la défluoruration de l'eau et de tester les performances de ce copolymère contre la corrosion de l'aluminium dans du NaCl à 3,5%. Cette plaque a été utilisée comme nouvel adsorbant pour l'élimination de fluorure sans aucune filtration.

Les expériences de défluoruration ont été effectuées pour divers paramètres influençant comme le temps de contact, le pH et les anions concurrents pour l'optimisation. La capacité d'adsorption a été établie à 4950 mg F<sup>-</sup>/kg à pH 7.

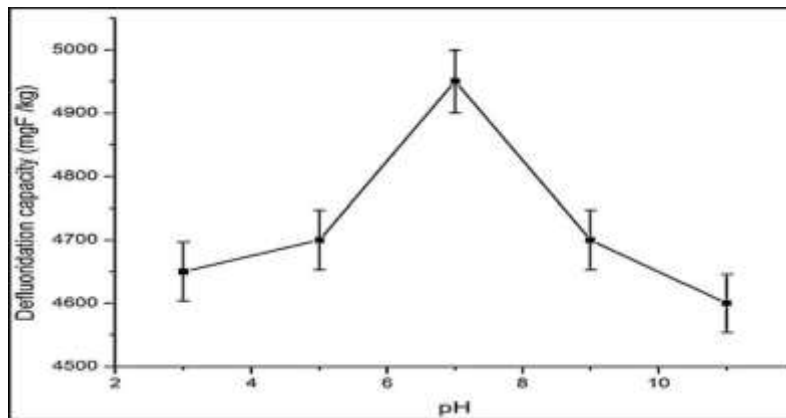
Ensuite, ils ont fait une étude de l'effet du temps de contact sur la capacité de défluoruration de la plaque d'aluminium revêtue de copolymère et de copolymère chargé de Zr, en utilisant une concentration initiale de 10 mg/L des ions fluorure avec un pH 7 à température ambiante. Il s'agit de déterminer le temps de contact minimal nécessaire pour atteindre l'adsorption maximale des ions fluorure, pour un temps sélectionné compris entre 10 et 60 minutes, comme le montre la figure III.7.



**Figure III.7 :** Effet de la capacité de défluoruration du copolymère et du copolymère chargé de Zr sur la plaque d'aluminium en fonction du temps de contact.

La figure III.7 montre que, la capacité de défluoruration des deux plaques revêtues augmente avec le temps et atteint finalement la saturation à un temps de 30 minutes. Donc, pour la suite des expériences, 30 minutes ont été fixé comme temps de contact de la plaque adsorbant. Mais, la plaque d'aluminium revêtue de copolymère chargé de Zr possède une capacité de défluoruration, notablement, élevée (4725 mg F<sup>-</sup>/kg) par rapport à celle de la plaque d'aluminium revêtue de copolymère (1450 mg F<sup>-</sup>/kg). Pour des études ultérieures de sorption, seule la plaque d'Al revêtue de copolymère chargé de Zr a été prise en considération, car elle présente une capacité de défluoruration plus élevée.

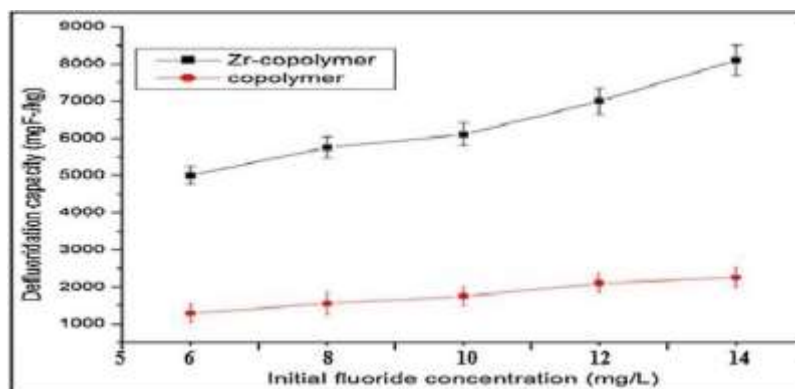
Ainsi, l'adsorption de fluorure sur l'adsorbant revêtu de copolymère chargé de Zr a été étudiée, en variant le pH (3, 5, 7, 9 et 11) et en maintenant les autres paramètres tels que, le temps de contact et la concentration initiale de fluorure comme constants à la température ambiante (figure III.8).



**Figure III.8 :** Influence du pH sur la capacité de défluoruration du copolymère et du copolymère chargé de Zr sur la plaque d'Al à 303 K.

Cependant, d'après la figure précédente, il n'y a pas de changement significatif de la capacité de défluoruration lors du changement du pH de la solution. La raison peut être expliquée par le fait que la surface de l'adsorbant revêtu de copolymère chargé en Zr acquiert une charge négative à un pH supérieur à 6,08 et la répulsion électrostatique entre cet adsorbant et le fluorure peut être écartée et la complexation joue un rôle dominant. Pour les autres expériences, le pH neutre a été fixé comme pH optimal.

Ils ont, également, étudié l'effet de la concentration d'ion  $F^-$  sur le courant continu de la plaque d'Al revêtu de copolymère chargé de Zr à différentes concentrations, allant de 6 à 14 mg/L. Les résultats sont présentés sur la figure III.9.

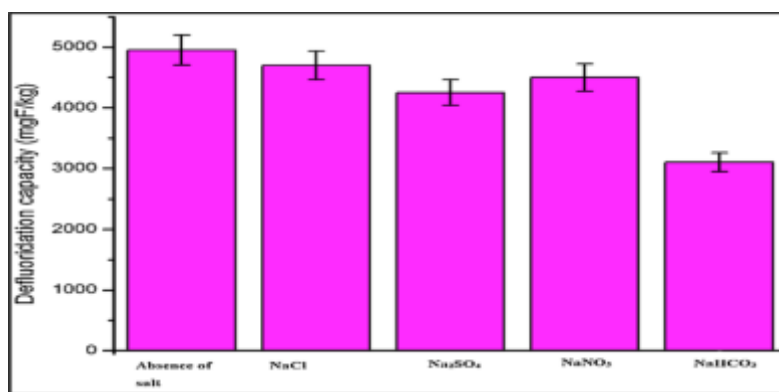


**Figure III.9 :** Effet de la concentration initiale de fluorure sur la capacité de défluoruration du copolymère et du copolymère chargé de Zr sur la plaque d'Al.

La figure III.9 montre que, la capacité de défluoruration des adsorbants augmente tout en augmentant la concentration initiale des ions fluorure et elle diminue lorsque la concentration initiale de fluorure augmente, ce qui peut s'expliquer par l'indisponibilité des

sites actifs sur l'adsorbant. L'élimination maximale de fluorure sur la plaque d'Al revêtue de copolymère Zr est observée à une concentration initiale de fluorure égale à 10 mg/L. Ainsi, pour les études ultérieures, la concentration initiale de fluorure de 10 mg/L a été fixée.

L'eau naturelle contient des ions coexistant comme le  $\text{SO}_4^{2-}$ , le  $\text{Cl}^-$ , le  $\text{NO}_3^-$  et le  $\text{HCO}_3^-$  qui sont également en concurrence avec le fluorure ( $\text{F}^-$ ) pour les sites actifs. Par conséquent, il est nécessaire de vérifier la performance d'un adsorbant en présence d'autres ions influençables. La plaque d'Al revêtue de copolymère chargé en Zr, a été immergée dans 50 mL de solution contenant 10 mg/L d'ion fluorure avec 200 mg/L de chaque ion interférent, tels que le  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , le  $\text{NaCl}$ , le  $\text{NaNO}_3$  et le  $\text{NaHCO}_3$ . Les résultats de la capacité de défluoruration sont illustrés sur la figure III.10.



**Figure III.10 :** Effet d'autres anions dans la capacité de défluoruration du copolymère chargé de Zr sur la plaque d'Al en tant qu'adsorbant.

D'après les résultats, les auteurs ont constaté que le  $\text{NO}_3^-$ , le  $\text{Cl}^-$  et le  $\text{HCO}_3^-$  ont des effets négligeables sur l'adsorption de fluorure. La capacité de défluoruration de l'adsorbant a été modifiée, en majeure partie, par la présence d'ions  $\text{SO}_4^{2-}$  que d'ions  $\text{HCO}_3^-$ , qui peut être due soit à la concurrence entre eux pour les sites actifs sur la surface de l'adsorbant, qui est déterminée par la concentration, la charge et la taille des anions. Les ions  $\text{SO}_4^{2-}$  ont une charge et une taille plus élevées que les ions  $\text{HCO}_3^-$  et, également, ils se lient facilement avec les ions  $\text{Zr}^{4+}$ . Soit à la grande affinité de Zr par rapport à une charge de  $\text{SO}_4^{2-}$  plus élevée que  $\text{F}^-$ .

Dans la présente étude, un nouvel adsorbant, à savoir un revêtement de copolymère chargé en Zr sur une plaque d'aluminium, a été préparé pour éliminer le fluorure de l'eau potable qui possède une capacité de défluoruration, sensiblement, plus élevée que le revêtement de copolymère sur l'Al. Les auteurs ont parvenu à conclure que, la capacité de

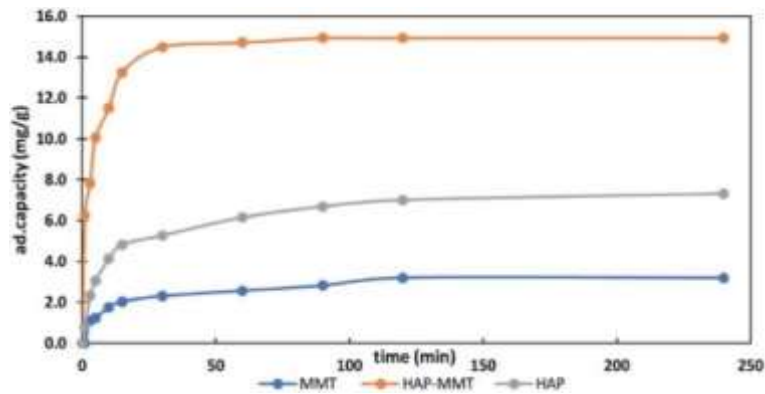
défluoruration est régie à la fois par le mécanisme d'adsorption et de complexations, qui est légèrement affectée en présence de co-anions. Les résultats des essais sur le terrain ont indiqué que le copolymère chargé en Zr pourrait fonctionner efficacement comme un agent défluorant prometteur. Le revêtement en copolymère chargé en Zr sur plaque d'Al est biocompatible, biodégradable, rentable et pratiquement facile à appliquer sur le terrain. En outre, ces revêtements possédant une anticorrosion, pourraient être facilement appliqués à des productions à grande échelle.

L'objectif des travaux de **M. SHANIKA FERNANDO et al. [86]** a été de synthétiser, à l'aide d'une simple méthode de précipitation chimique humide in situ, un nouveau système nanocomposite d'hydroxyapatite montmorillonite (HAP-MMT), pour améliorer les propriétés d'adsorption des fluorures, car elle peut faciliter la création de plus de sites d'adsorption pour interagir. De la nano hydroxyapatite (HAP) pure a, également, été synthétisée à des fins de comparaison.

Aussi, la combinaison de nano HAP et de MMT a été recommandée car, ce sont des matériaux relativement bon marché qui peuvent être transformés en un composite, en utilisant une méthode de synthèse en batch simple et économique, sans maintenir des températures élevées.

Les auteurs, en premier lieu, ont menés des études d'adsorption en batch et des études cinétiques sur l'adsorption de fluorure par le système HAP-MMT et pour un HAP pur. La représentation graphique des résultats de l'effet du temps de contact sur l'adsorption des ions  $F^-$ , pour trois composites, est montrée sur la figure III.11, en utilisant une concentration initiale en  $F^-$  de 30 ppm pendant 2 heures.





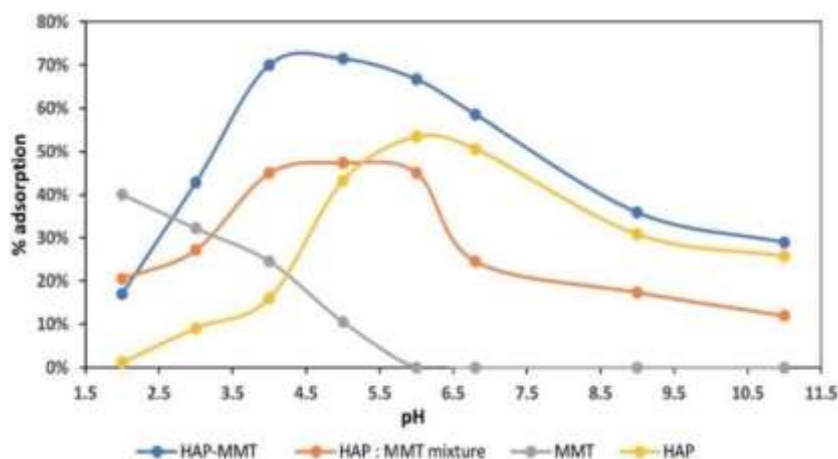
**Figure III.11** : Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption des ions fluorure.

Les résultats indiquent que le nanocomposite HAP-MMT montre une cinétique plus rapide et des propriétés d'adsorption améliorées que celle de HAP pur. Il atteint plus de 50 % de sa capacité d'adsorption maximale dans les 5 premières minutes et atteint le niveau maximum en 30 minutes.

En second lieu, les auteurs ont étudié l'effet des paramètres, tels que : le pH, la température, les grandeurs thermodynamiques et l'effet des ions coexistant sur l'adsorption de fluorure par le système HAP-MMT.

L'effet du pH a été testé à partir des pH allant de 2 à 11 pour le HAP pur, le MMT pur, le nanocomposite HAP-MMT et aussi pour le mélange de HAP pur et de MMT pur dans le même rapport que dans le composite HAP-MMT, en gardant tous les autres paramètres constant.

Selon les résultats illustrés sur la figure III.12, le nanocomposite HAP-MMT présente le pourcentage d'adsorption le plus élevé de 71 % à pH 5. Cependant, le mélange HAP/MMT a montré une capacité d'adsorption inférieure. Cela indiquait en effet le besoin d'une structure MMT exfoliée avec plus de sites d'adsorption pour l'adsorption des ions fluorure. Le MMT présente une très mauvaise adsorption du fluorure et la capacité d'adsorption la plus élevée (40 %) a été observée à un pH de 2. De plus, le HAP pur a montré une capacité d'adsorption inférieure par rapport au HAP-MMT pour toutes les valeurs du pH testées. De ces études, il est clair que seul le système HAP-MMT est adapté pour l'épuration de l'eau potable.



**Figure III.12** :L'effet du pH sur la capacité d'adsorption de F<sup>-</sup> et le pourcentage d'adsorption.

Les paramètres thermodynamiques d'un procédé d'adsorption peuvent être utilisés pour déterminer sa faisabilité. Les résultats obtenus pour l'étude d'adsorption à différentes températures montrent que les capacités d'adsorption du HAP et du HAP-MMT ont augmentées lorsque la température est augmentée de 27 °C à 60 °C, indiquant la nature endothermique du processus d'adsorption. Les résultats ont été utilisés pour calculer les paramètres thermodynamiques et les valeurs obtenues pour l'entropie standard ( $\Delta S^\circ$ ), l'enthalpie libre standard ( $\Delta G^\circ$ ) et l'enthalpie standard ( $\Delta H^\circ$ ) sont tabulées (Tableau III.6).

**Tableau III.6** : Paramètres thermodynamiques d'adsorption de fluorure pour HAP et HAP-MMT.

Temp (K)	HAP – MMT			HAP		
	$\Delta G^\circ$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (KJ.mol <sup>-1</sup> .k <sup>1</sup> )	$\Delta H^\circ$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\circ$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (KJ.mol <sup>-1</sup> .k <sup>1</sup> )	$\Delta H^\circ$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )
300	-0.92	0.16	47.42	0.85	0.20	61.85
308	-2.02			0.18		
313	-3.31			-1.31		
323	-3.94			-2.58		
333	-4.72			-3.04		

Selon les valeurs de  $\Delta G^\circ$ , l'adsorption de fluorure est favorable avec le système HAP-MMT. Une valeur de  $\Delta H^\circ$  positive indique que le processus d'adsorption est endothermique. Ces observations sont en accord avec la littérature.

D'après les auteurs, l'absorption de fluorure peut être affectée par d'autres ions communs présents dans l'eau, car ils peuvent agir comme des ions compétitifs dans le

processus d'adsorption des ions fluorure. Les résultats de l'expérience sont illustrés sur la figure III.13.

On peut voir qu'il y a une réduction significative de l'adsorption de fluorure lorsque les ions interférents sont présents à des concentrations élevées. L'interférence la plus élevée a été observée pour les ions  $\text{OH}^-$  aux deux concentrations testées, à savoir 20 et 200 ppm. La force d'interférence des ions est dans l'ordre  $\text{OH}^- > \text{HCO}_3^- > \text{NO}_2^- > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$ .

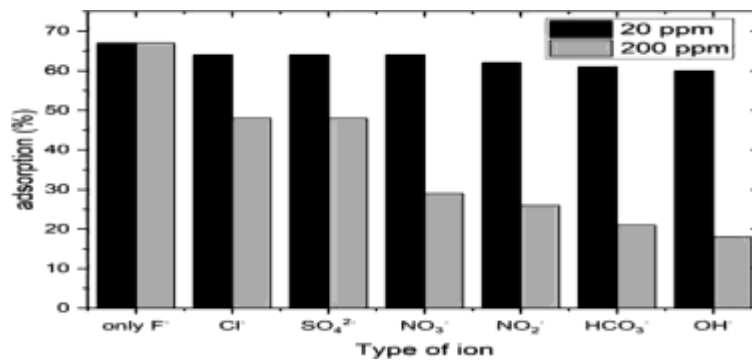


Figure III.13 : Capacité d'adsorption de fluorure en présence d'autres ions pendant 60 minutes.

Les isothermes d'adsorption sont importantes pour étudier les propriétés et le comportement du processus d'adsorption. Les données obtenues pour les études d'adsorption en batch ont été ajustées à quatre modèles d'isothermes, à savoir Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin Radushkevich.

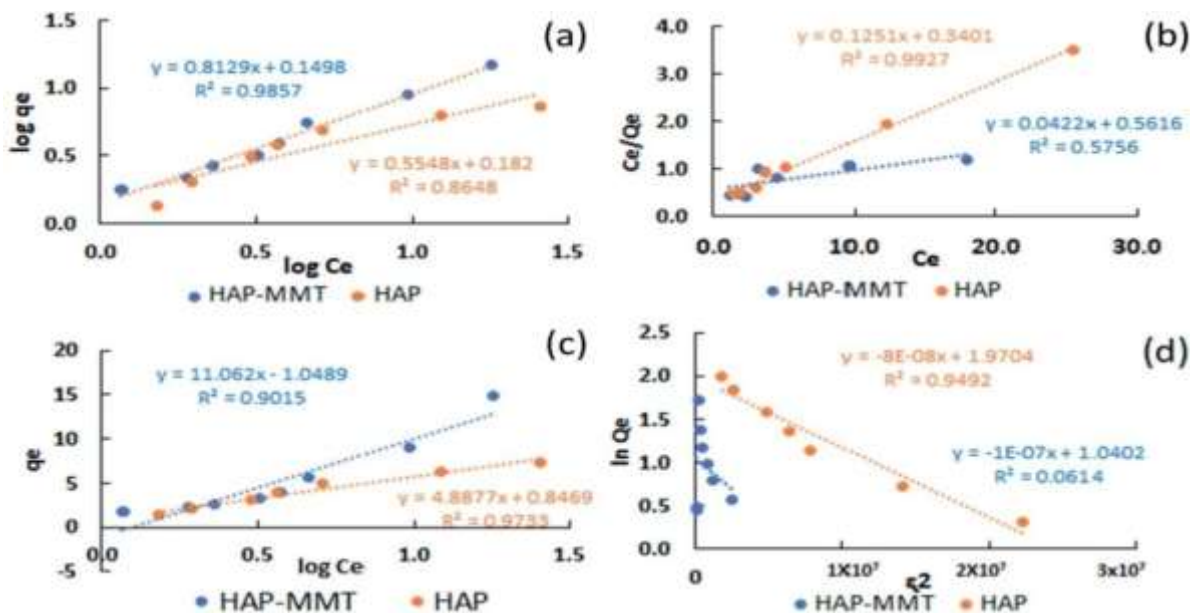


Figure III.14 : Les isothermes d'adsorption pour HAP-MMT et HAP : (a) Langmuir, (b) Freundlich, (c) Temkin et (d) Dubinin Radushkevich.

La figure III.14, illustre les tracés obtenus par les quatre modèles d'isothermes d'adsorption. Les constantes isothermes ont été calculées pour chaque modèle. La cinétique de l'adsorption a été analysée, en utilisant deux modèles cinétiques de réaction, le premier ordre et le pseudo second ordre. L'essentiel des résultats sont présentés dans les tableaux III.7 et III.8.

**Tableau III.7 :** Constantes des isothermes de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin Radushkevich pour l'adsorption de fluorure par HAP pur et HAP-MMT.

		HAP -MMT	HAP
<b>Données expérimentales</b> <b>Constantes d'isotherme de Langmuir</b>	$q_e$ (mg.g <sup>-1</sup> )	14.90	7.32
	$Q_L$ (mg.g <sup>-1</sup> )	23.70	6.71
	$K_L$ (min <sup>-1</sup> )	14.15	3.43
	$R^2$	0.576	1.00
<b>Constantes d'isotherme de Freundlich</b>	$n$	1.230	1.98
	$Q_c$ (mg.g <sup>-1</sup> )	16.71	6.98
	$K_f$ (g.mg <sup>1</sup> .min <sup>-1</sup> )	1.41	1.60
	$R^2$	0.986	0.805
<b>Constantes d'isotherme de Temkin</b>	$K_t$ (L.g <sup>-1</sup> )	0.910	1.327
	$B_t \times 10^3$	11.062	4.157
	$R^2$	0.902	0.904
<b>Constantes d'isotherme de Dubinin Rarushkevish</b>	$K_{DR}$ (mol <sup>2</sup> .J <sup>-2</sup> )	$1 \times 10^{-7}$	$8 \times 10^{-8}$
	$Q_m$ (mg.g <sup>-1</sup> )	2.829	6.810
	$E$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )	1.414	0.000
	$R^2$	0.061	0.961

**Tableau III.8 :** Constantes cinétiques sur l'adsorption de fluorure pour HAP-MMT et HAP.

		HAP-MMT	HAP
<b>Données expérimentale de Pseudo premier ordre</b>	$Q_c$ (exp) (mg.g <sup>-1</sup> )	14.92	7.32
	$K_1$	-0.215	-0.208
	$Q_c$ (cal) (mg.g <sup>-1</sup> )	127.673	21.409
	$R^2$	0.8817	0.7922
<b>Pseudo seconde ordre</b>	$Q_c$ (cal) (mg.g <sup>-1</sup> )	15.08	7.51
	$K_2$	0.014	0.020
	$R^2$	0.999	0.997
<b>Diffusion intraparticulaire</b>	$K_p$ (mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1/2</sup> )	2.5042	1.5546
	$C$	0.322	0.367
	$R^2$	0.7465	0.6560

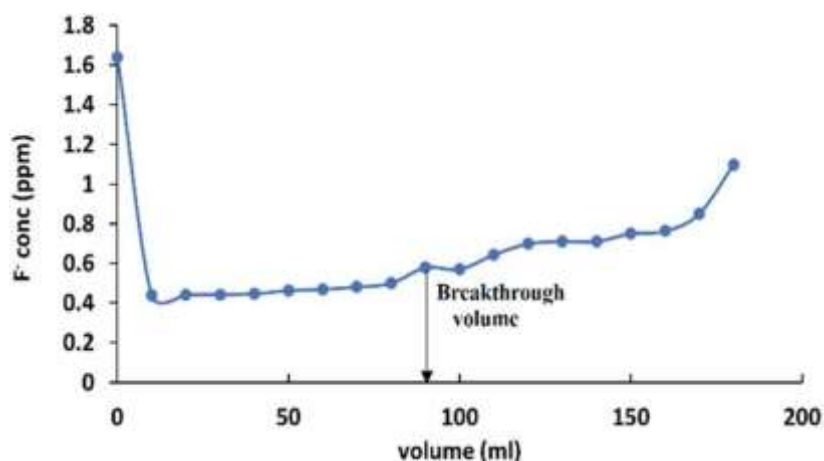
D'après ces résultats, les auteurs ont constaté que l'adsorption de fluorure sur HAP-MMT adaptée au modèle d'isotherme d'adsorption de Freundlich a montré une capacité d'adsorption plus de deux fois améliorée (16,7 mg/g) par rapport à l'HAP pur. Le modèle cinétique le mieux adapté pour les deux adsorbants s'est avéré être le pseudo second ordre.

Ensuite, des études de filtration par gravité ont été réalisées en utilisant 1,5 ppm de solutions de fluorure comme concentration initiale et 0,5 ppm a été considérées comme la limite de sécurité, pour les fluorures, dans le but d'identifier la faisabilité d'utilisation de nanocomposite HAP-MMT dans des applications sur le terrain

La capacité de rupture a été calculée, en utilisant le volume qui pourrait réduire la concentration d'une solution de fluorure de 1,5 ppm jusqu'à 0,5 ppm, lorsqu'elle est passée à travers une colonne de 1 cm de diamètre à un débit de 0,33 ml/s. La courbe de rupture est représentée sur la Figure III.15.

Le tableau III.9 illustre la comparaison des propriétés d'adsorption résultant des études d'adsorption en batch et de la filtration par gravité de certains nanocomposites, à base de HAP, préparés en utilisant des matériaux en vrac non toxiques, tels que des biopolymères.

Selon la littérature, de nombreux adsorbants ne sont pas capables d'adsorber le fluorure à des concentrations inférieures à 2 ppm dans la plage de pH de l'eau potable (5.5 à 7). Le nanocomposite HAP-MMT utilisé dans ce travail montre une capacité d'adsorption considérablement bonne et un temps de contact court. Cependant, dans la présente étude, les auteurs ont démontré que le nanocomposite HAP-MMT peut être utilisé pour abaisser la concentration de fluorure à 0,5 ppm.



**Figure III.15 :** Courbe de rupture pour l'adsorption de fluorure sur HAP-MMT.

**Tableau III.9** : Comparaison des propriétés d'adsorption de fluorure du nanocomposite HAP-MMT avec d'autres matériaux à base de HAP.

Adsorbant (mm)	plage de concentration ou concentration maximale utilisée (ppm)	Temps de contact (min)	Capacité d'adsorption (mg/g)	Etude de colonne à lit filtré			
				Concentration initiale	Débit	Diamètre, épaisseur de la colonne	Capacité de rupture
HAP modifié avec alumine activée.	10 – 200	480	14.4	3	Pas donné	11	400 L.g <sup>-1</sup>
Al-HAP	200	180	98.8	5	10 ml/min	2, 0.3	1568 L.m <sup>-2</sup>
HAP-MMT	30	30	16.7	1.5	10 ml/min	10, 0.2	1600 L.g <sup>-1</sup>
HAP-alginate	10	30	3.87	Non signalé			
HAP-Cellulose	10	360	4.2	Non signalé			
HAP-alginate Magnétique	10	30	4.05	Non signalé			
HAP-Crs	10	30	1.56	Non signalé			
CNT-HAP multiparois	3 -50	150	30.22	Non signalé			
HAP-gélation	8 – 14		4.157	Non signalé			
CNT-HAP	–	300	11.05	Non signalé			
HAP à substitution minérale	10	60	8.36	Non signalé			

A partir de cette étude, les auteurs ont conclu qu'un nouveau matériau pour l'adsorption de fluorure a été synthétisé, en incorporant de l'hydroxyapatite (HAP) dans de la montmorillonite (MMT). Les capacités d'adsorption de fluorure de MMT, HAP et HAP-MMT étaient de 2.44, 6.7 et 16.7 mg/g, respectivement. De plus, les études de filtration par gravité ont indiqué que le HAP-MMT est un matériau prometteur qui peut être utilisé dans des applications réelles.

Le présent travail de **A. JEYASEELAN et al. [87]** est centralisé sur le développement des systèmes métallo-organiques (MOF) à base d'acide fumarique, utilisant des ions métalliques  $Zr^{4+}$ ,  $La^{3+}$  et  $Fe^{3+}$ , c'est-à-dire des composites MOF  $Zr@Fu$ ,  $La@Fu$  et  $Fe@Fu$ , par la méthode hydrothermique pour les études de défluoruration dans l'eau. Cette dernière est étudiée et optimisée en mode batch. D'après les auteurs, le choix de ces matériaux est justifié par leur porosité ultra élevée, une grande stabilité thermique et chimique ainsi qu'ils possèdent une grande surface interne. Les matériaux utilisés durant cette étude sont résumés dans le tableau suivant.

**Tableau III.10 :** Nom systématique d'après l'IUPAC, formule moléculaire, poids moléculaire et pureté de l'échantillon des matériaux utilisés dans cette étude.

	Nom systématique d'après l'IUPAC	Formule moléculaire	Poids moléculaire (g/mol)	Pureté de l'échantillon (%)
1	Chlorure de zirconium octahydraté	$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$	322.25	98
2	Chlorure de lanthane (III) heptahydraté	$LaCl_3 \cdot 7H_2O$	245.26	99.9
3	N,N-diméthylformamide	$C_3H_7NO$	73.09	98.00
4	Chlorure ferrique	$FeCl_3$	162.20	97.00
5	Fluorure de sodium	$NaF$	41.99	99.99
6	Acide fumarique	$HOOCCHCHCOOH$	116.07	$\geq 99$
7	Alcool éthylique	$CH_3CH_2OH$	46.07	96
8	Chlorure de sodium	$NaCl$	58.44	$\geq 99$
9	Nitrate de sodium	$NaNO_3$	84.9	$\geq 99$
10	Bicarbonate de sodium	$NaHCO_3$	84.01	$\geq 99.7$
11	Sulfate de sodium	$Na_2SO_4$	142.04	$\geq 99.0$

Les matériaux à base de MOF sont synthétisés comme suit :

- L'oxychlorure de zirconium (1,22 g) et l'acide fumarique (0,87 g) ont été dissous dans du DMF (60 mL) à  $T = 25^\circ C$  ;
- La résultante a été transférée dans un autoclave de 100 mL recouvert de téflon, qui a été chauffé à la température de  $120^\circ C$  pendant 24 heures. Ensuite, il a été lentement refroidi à  $T=25^\circ C$ , le produit final a été recueilli par centrifugation et chauffé à  $100^\circ C$  pendant 2 heures ;
- ( $Zr@Fu$ ) a été placé dans de l'éthanol pendant une nuit puis le précipité filtré a été lavé avec de l'eau pour éliminer le chlorure et séché à  $150^\circ C$  dans un four à air chaud pendant 5 heures.



➤ A la fin, le produit séché a été broyé en une poudre fine par broyage à billes et utilisé pour le fluor.

Les études d'adsorption des fluorures est conduite par l'optimisation de l'effet de différents paramètres tels que, le temps de contact, la quantité d'adsorbant, pH, l'influence des ions concurrents et la température.

On premier lieu, les auteurs ont étudié l'effet du temps de contact sur les composites MOF. Ces expériences ont été réalisées dans une gamme de temps de 10 à 60 min, avec 0,1 g de composites MOF Zr@Fu, La@Fu, et Fe@Fu et 50 mL d'une solution du fluor à une concentration initiale de 10 mg/L, à des conditions de pH neutre. Ainsi, les composites MOF Zr@Fu, La@Fu et Fe@Fu ont atteint l'équilibre pour un temps de contact minimum de 30 min, comme le montre la Figure III.16-A. Le résultat obtenu indique que ces composites possèdent une capacité de défluoruration améliorée de 4920, 4925 et 4845 mgF<sup>-</sup>/Kg, respectivement. Par conséquent, les composites MOF La@Fu possédaient une capacité de défluoruration plus élevé de 4925 mgF<sup>-</sup>/Kg, avec un temps de contact minimal par rapport aux autres composites MOF tels que Zr@Fu et Fe@Fu. Pour cette raison, ils ont choisi un temps de 30 min comme temps de contact optimal pour les autres expériences d'adsorption du fluor.

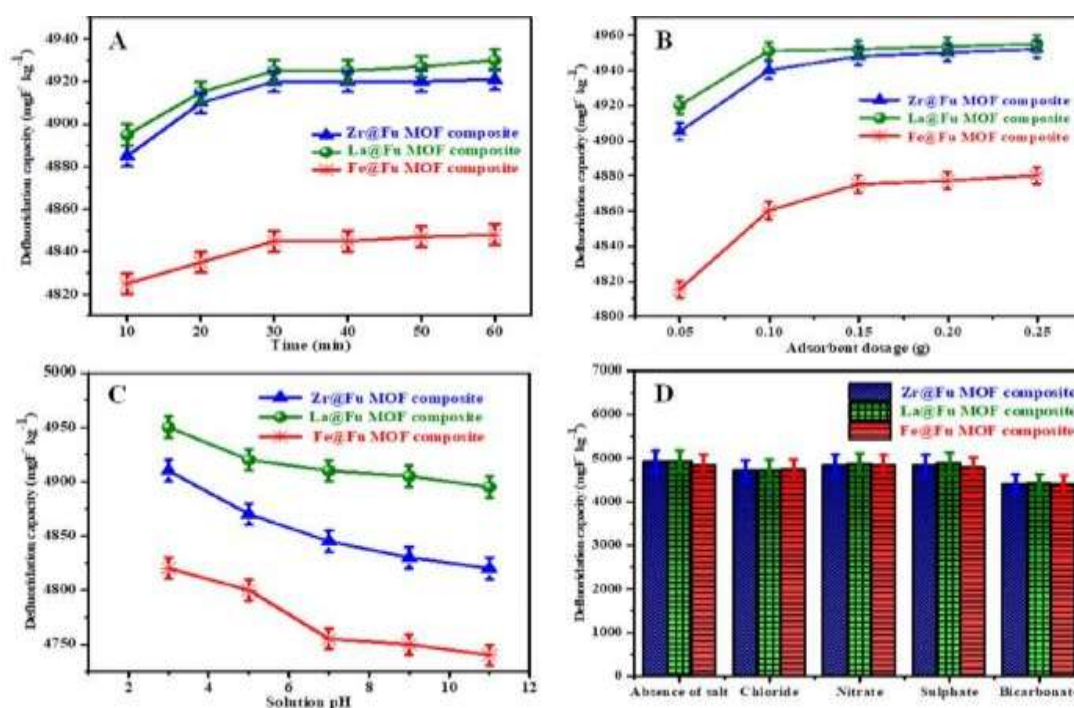
Ensuite, ils ont continué par l'étude de l'effet de la quantité de l'adsorbant. Cette expérience a été réalisée avec des quantités différentes dans la gamme de 0,05 à 0,25 g (figure III.16-B). Cette figure indique que la capacité de défluoruration des composites MOF Zr@Fu, La@Fu et Fe@Fu augmente avec l'augmentation de la quantité d'adsorbant, en raison de l'augmentation de la quantité de sites actifs de ces composites. De plus, leur capacité de défluoruration augmente rapidement de 0,05 à 0,1 g et il n'y a pas de changement énorme dans l'adsorption du fluor, au-dessus de 0,1 g. Par conséquent, la quantité des composites MOF Zr@Fu, La@Fu et Fe@Fu a été fixée à 0,1 g pour les essais ultérieurs d'adsorption du fluor.

Pour l'Influence du pH, l'adsorption des ions fluorure sur les composites MOF Zr@Fu, La@Fu, et Fe@Fu a été réalisée à cinq niveau 3, 5, 7, 9, et 11, en gardant les autres paramètres comme le temps de contact, la quantité d'adsorbant et la concentration initiale de la solution du fluor constants à 303 K, comme il est présenté sur la figure III.16-C. Le pH de la solution a été modifié, en ajoutant une solution diluée de HCl/NaOH. La figure indique que la capacité de défluoruration de ces composites étaient affecté par le pH du milieu. Les valeurs les plus élevés ont été observées à un pH acide et les valeurs les plus faibles ont été remarquées pour un pH alcalin. L'explication pourrait être que dans des conditions acides, la



surface de l'adsorbant chargée positivement attire plus d'ions fluorure, tandis que dans un milieu basique, les ions hydroxyle seront en compétition avec les fluorures sur les sites actifs de l'adsorbant pendant l'adsorption. Sur toute la gamme du pH considérée, les composites MOF La@Fu se sont avérés avoir une capacité plus élevée que celles des composites MOF Zr@Fu et Fe@Fu. Après traitement avec les composites MOF, le pH de la solution reste neutre, ce qui montre que ces derniers peuvent être utilisés dans différentes gammes de pH.

Pour l'effet des ions concurrents (figure III.16-D), dans tous les cas, en présence d'ions  $\text{HCO}_3^-$ , les capacités de défluoruration des composites MOF Zr@Fu, La@Fu et Fe@Fu ont diminué, ce qui est dû à l'augmentation du pH et les ions  $\text{OH}^-$  occupent les sites actifs ces composites pendant l'adsorption du fluor.



**Figure III.16 :** Effet de (A) temps de contact, (B) quantité d'adsorbant, (C) pH de l'adsorbant et (D) les ions concurrents sur les capacités de défluoruration des composites MOF à base de M@Fu.

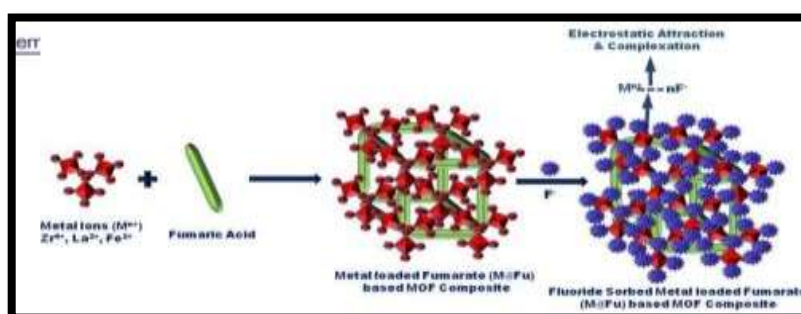
Les résultats montrent que les valeurs de la variation de l'énergie libre standard  $\Delta G^\circ$  sont négatives et augmentent avec la température d'adsorption pour les composites MOF Zr@Fu, La@Fu, et Fe@Fu, ce qui indique de manière significative la faisabilité et la spontanéité de l'adsorption du fluor. Les valeurs déterminées deviennent positives pour la variation d'entropie standard ( $\Delta S^\circ$ ) et la variation d'enthalpie standard ( $\Delta H^\circ$ ), ce qui montre que la sorption du fluor est endothermique et qu'une irrégularité se produit aux interfaces

solide-liquide dans les composites MOF Zr@Fu, La@Fu et Fe@Fu avec une solution d'adsorbat

**Tableau III.11** : Les paramètres thermodynamiques des différents composants

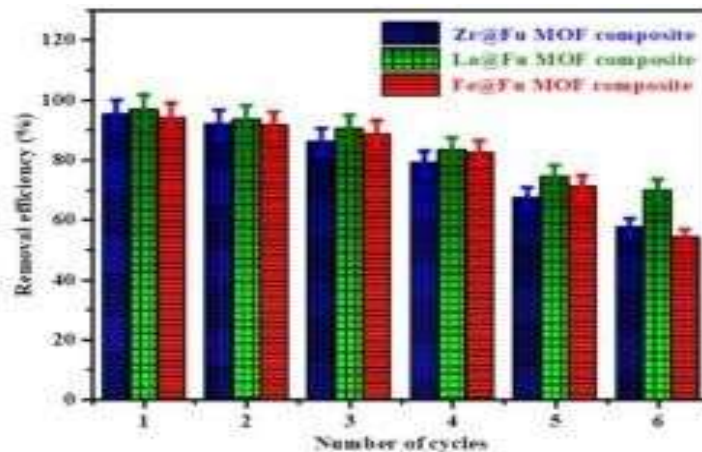
Paramètre thermodynamique		Zr@Fu	La@Fu	Fe@Fu
$\Delta G^\circ$ (KJ/mol)	T=313K	-10.89 /	-12.53 /	-9.04
	T=323K	-10.91	-12.54	-9.05
$\Delta S^\circ$ (J/mol.K)		4.12	3.58	4.65
$\Delta H^\circ$ (KJ/mol)		0.37	0.45	0.31

La défluoruration des composites MOF à base de M@Fu a été identifié par le mécanisme d'adsorption et de complexations électrostatique. Une augmentation des capacités de défluoruration a été observée dans les composites MOF à base de Zr@Fu, La@Fu et Fe@Fu, en raison des ions chargés positivement  $Zr^{4+}$ ,  $La^{3+}$  et  $Fe^{3+}$  présents dans les composites préparés, attirant les ions fluorures chargés négativement par attraction électrostatique et complexations.



**Figure III.17** : Mécanisme d'adsorption des fluorures dans les composites MOF à base de M@Fu

Et enfin, ils ont effectué des études de régénération et de réutilisation des sites MOF synthétisés à base de M@Fu, en utilisant 0,1 g des composites MOF absorbés par le fluor puis traité avec 50 mL de NaOH à 0,1 M, pendant 1 heure. La Figure III.18, montre que le NaOH est un éluant approprié pour la récupération des composites MOF Zr@Fu, La@Fu et Fe@Fu jusqu'à six cycles. Dans chaque cycle de régénération, la capacité d'adsorption des fluors par les composites MOF Zr@Fu, La@Fu, et Fe@Fu a diminué et l'efficacité d'élimination a également diminué.



**Figure III.18** : Recyclabilité des composites MOF Zr@Fu, La@Fu et Fe@Fu pour les études d'adsorption des fluorures.

Les auteurs ont conclu que les résultats des études sur le terrain démontrent que les composites MOF Zr@Fu, La@Fu et Fe@Fu pourraient être utilisés comme matériaux de défluoruration prometteurs pour fournir à l'eau des niveaux de fluorure sûrs.

L'objectif de l'étude de **E. KUSRINI et al. [88]** porte sur le développement des composites macroscopiques granulaires de chitosan - praséodymium (CHN-Pr) qui ont été préparés, en utilisant la méthode de précipitation et un moule en aluminium perforé, ensuite ils ont été utilisés comme adsorbants pour éliminer les fluorures d'une solution aqueuse.

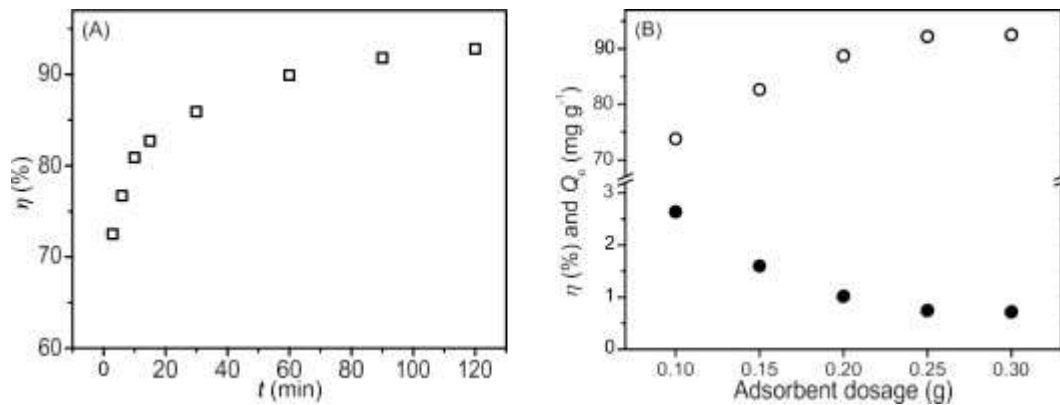
Les caractéristiques et la capacité d'adsorption des fluorures sur les composites CHN-Pr ont été évaluées, en utilisant une colonne à lit fixe, où les effets du temps de contact, concentration initiale du fluor, quantité de l'adsorbant, température et la présence d'autres anions dans la solution ont été examinés.

Les auteurs ont commencé leur recherche par étudier l'efficacité d'adsorption de fluorure sur le composite CHN-Pr à différents temps de contact, comme le montre la figure III.19 (A). L'efficacité d'adsorption a augmenté de manière non linéaire avec le temps jusqu'à atteindre l'équilibre. Il est intéressant de noter que l'efficacité d'adsorption a atteint 77 % en 3 minutes et une efficacité de plus de 90 % a été atteinte après 60 minutes de contact. Ceci signifie que l'élimination des ions fluorure de la solution aqueuse s'est produite, principalement, dans les premières minutes du temps de contact.

Ce processus d'adsorption, rapide, indique que le fluorure a très probablement une haute affinité et qu'il a été adsorbé et il a occupé les sites actifs du CHN-Pr par chimisorption. Au

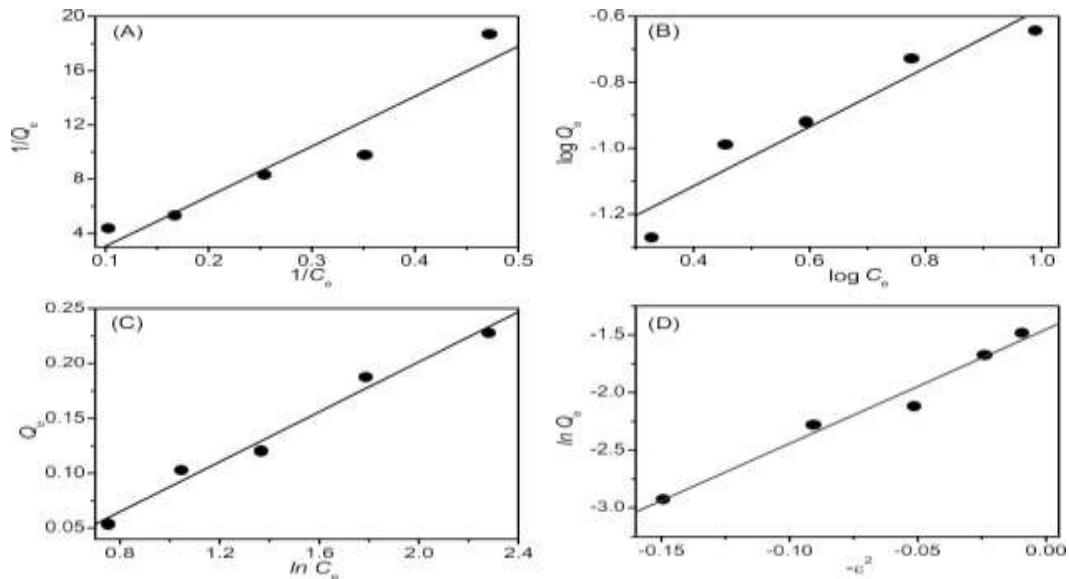
fur et à mesure que le temps de contact s'allongeait, les sites actifs se remplissaient, la vitesse d'adsorption était plus lente et l'adsorption a, finalement, atteint un état d'équilibre. Par conséquent, le temps de contact optimal pour l'adsorption de fluorure était d'environ 60 minutes.

L'élimination du fluorure par le composite CHN-Pr a également été évaluée à différentes quantités d'adsorbant (0,10 - 0,30 g). La figure III.19 (B) montre que pour 20 mg/L de fluorure, l'efficacité d'adsorption a augmenté de manière significative de 73,8 - 92,8 %, alors que l'adsorption à l'équilibre a diminué de 2,6 à 0,71 mg/g, lorsque l'adsorbant CHN-Pr est passé de 0,10 à 0,30 g. En se basant sur l'adsorption de fluorure à partir de la solution à 20 mg/L d'ions fluorure, l'adsorption optimale a été approximativement estimée à un ratio de 1 mg/L de fluorure par g d'adsorbant.



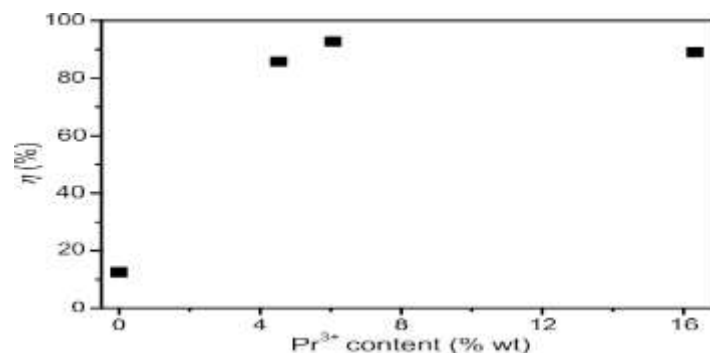
**Figure III.19 :** (A) Efficacité d'adsorption de fluorure sur le composite CHN-Pr ayant 6,07% en poids de Pr<sup>3+</sup> à différents temps de contact et (B) les dépendances de l'efficacité d'adsorption et de l'adsorption à l'équilibre sur la quantité d'adsorbant.

Les isothermes empiriques d'équilibre comprenant les modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin - Radushkevich ont été appliqués, pour analyser le mécanisme d'adsorption de fluorure sur le composite CHN-Pr. Comme le montre la figure III.20 (A)-(D), respectivement, les données expérimentales ont été tracées et ajustées en utilisant les relations linéaires. La valeur du coefficient de régression ( $R^2$ ) pour chaque tracé était de 0.952, 0.957, 0.991 et 0.986, respectivement, ce qui indique que le processus d'adsorption de fluorure peut être décrit par le modèle isothermique de Temkin ou de Dubinin -Radushkevich.



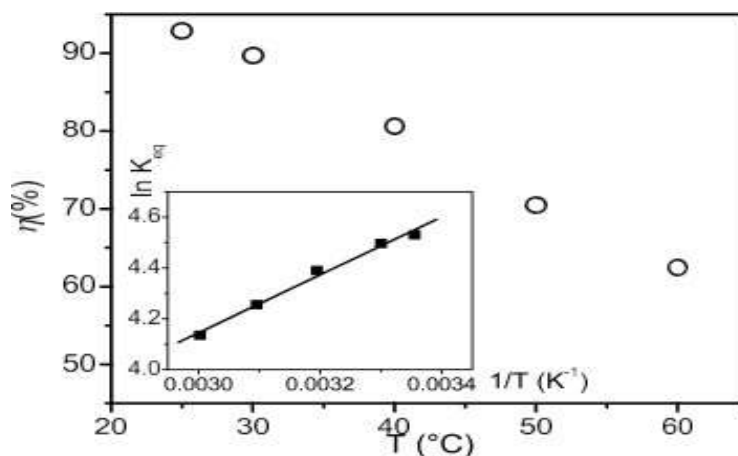
**Figure III.20 :** Données d'adsorption en fonction de la concentration de fluorure ajustées avec les modèles isothermes de (A) Langmuir, (B) Freundlich, (C) Temkin et (D) Dubinin - Radushkevich.

Afin de clarifier le rôle de  $\text{Pr}^{3+}$  contenu dans le composite CHN-Pr sur l'élimination de fluorure, la teneur en  $\text{Pr}^{3+}$  et la capacité d'adsorption du composite ont été évaluées. Comme le montre la figure III.21, il est démontré que les particules CHN peuvent adsorber le fluorure avec une efficacité de 12,5 %, à partir de sa concentration initiale de 20 mg/L. L'efficacité d'adsorption augmente, brusquement, à 87,7 % en utilisant le composite CHN-Pr qui contient 4,53 % en poids de Pr. L'efficacité d'adsorption augmente encore à 92,8 %, lorsque le composite contenait 6,07 % en poids de  $\text{Pr}^{3+}$ , mais elle diminue pour le composite contenant une teneur plus élevée en  $\text{Pr}^{3+}$ . Cela indique, clairement, que le  $\text{Pr}^{3+}$  dans le composite CHN-Pr a un impact significatif sur l'adsorption de fluorure, en raison de son comportement électropositif élevé pour attirer les électrons fluorure négatif.



**Figure III.21 :** Efficacité d'adsorption de fluorure sur le composite CHN-Pr ayant différentes teneurs en  $\text{Pr}^{3+}$ .

L'effet de la température sur l'efficacité d'adsorption de fluorure est illustré sur la figure III.22, où l'efficacité d'adsorption diminue graduellement avec la température, indiquant que l'adsorption de fluorure sur le composite CHN-Pr était exothermique. Ce résultat pourrait être justifié par une diffusion dépendante de la température, où une diffusivité plus élevée de fluorure à une température plus élevée a apparemment accéléré la désorption, conduisant à une diminution de l'efficacité de l'adsorption.

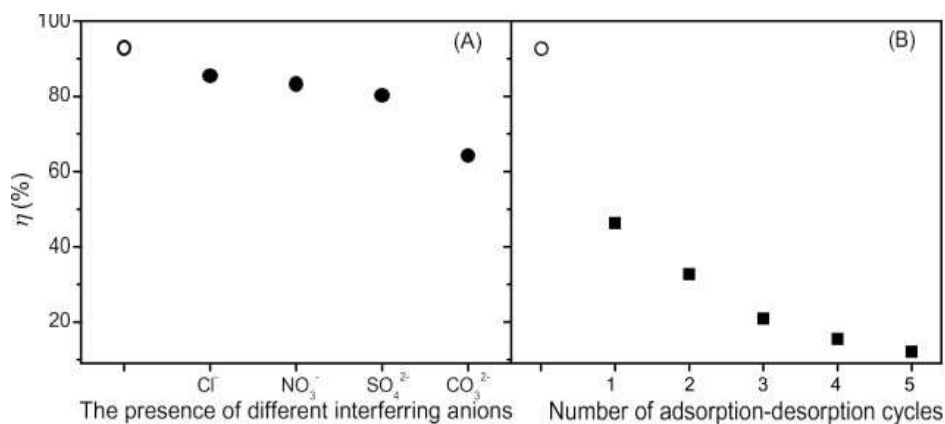


**Figure III.22 :** Adsorption de fluorure sur le composite CHN-Pr ayant 6,07% en poids de  $\text{Pr}^{3+}$  tracé en fonction de la température.

**Insérer :** Le tracé linéaire de  $\ln K_{eq}$  en fonction de  $1/T$ .

Étant donné que les eaux usées contaminées contiennent des ions complexes, l'effet des ions interférents, y compris les anions  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ , sur l'adsorption de fluorure sur le composite CHN-Pr a été évalué. La figure III.23 (A) montre que la présence d'autres anions réduit l'efficacité d'adsorption de fluorure de 5 à 30%, où l'effet le plus fort est donné par  $\text{CO}_3^{2-}$ , suivi séquentiellement par  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{Cl}^-$ . Il est intéressant de noter que cette effet dépend de la force oxydante relative des anions interférents, où l'anion avec une force oxydante plus faible a une plus grande capacité à concurrencer le fluorure pour s'adsorber sur le composite CHN-Pr. Cette constatation conduit à dire que les anions ayant un pouvoir oxydant plus faible pourraient être réduits plus facilement et se lier aux ions  $\text{Pr}^{3+}$  dans le composite.





**Figure III.23 :** Efficacité d'adsorption de fluorure sur le composite CHN-Pr contenant 6,07% en poids de  $\text{Pr}^{3+}$  : (A) en présence d'ions interférents et (B) après régénération pour un certain nombre de cycles d'adsorption-désorption.

Dans cette étude, la régénération a été vérifiée par l'adsorption et la désorption de fluorure, où le composite CHN-Pr utilisé a été lavé avec du NaOH 0,1 M et agité à 50°C pendant 3 heures et il a, ensuite, été réutilisé comme adsorbant. La base forte a été utilisée comme solvant dans la désorption en raison de la capacité de l'ion  $\text{OH}^-$  à remplacer le fluorure par le processus d'échange d'ions.

La figure III.23 (B) montre que l'efficacité d'adsorption de fluorure a diminué drastiquement de 92,8 à 46,3 % après le premier cycle et elle a diminué progressivement à 32,7, 20,9, 15,5 et 12,1% pour les deuxième, troisième, quatrième et cinquième cycles, révélant la dégradation progressive du composite CHN-Pr régénéré pour adsorber le fluorure. On peut considérer que la désorption est plus efficace lorsque le composite CHN-Pr utilisé a été agité à une température plus élevée, car l'interaction de fluorure avec le composite est affaiblie.

Bien que la désorption de fluorure par le composite CHN-Pr utilisé soit plus efficace lorsque celui-ci est agité à une température plus élevée, l'interaction de fluorure avec le composite est réduite. L'efficacité d'adsorption du composite CHN-Pr est passée de 46,3 à % lorsque la température d'agitation a été augmentée de 25 à 70°C, mais l'efficacité d'adsorption de l'adsorbant régénéré n'était que de 17,0 % après le premier cycle. Cette forte diminution est très probablement due à la rupture de la structure CHN-Pr qui conduit au détachement de  $\text{Pr}^{3+}$  du composite.

Comme conclusion les auteurs trouvent que les résultats globaux ont indiqué que le composite CHN-Pr est prometteur pour être utilisé comme adsorbant pour éliminer le fluorure

de l'eau, afin de respecter le niveau recommandé de concentration de fluorure dans l'eau potable. Leur application pour la défluoruration de l'eau potable, en utilisant une colonne à lit fixe, peut être étudiée ultérieurement afin qu'elle puisse être appliquée dans la pratique.

L'étude de **A. IDINI et al. [89]** s'inscrit dans le cadre de tester le octacalcium phosphate [OCP ;  $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4, 5\text{H}_2\text{O}$ ] autant qu'agent d'élimination des fluorures. Pour cela une nouvelle méthode en deux étapes pour la synthèse de l'OCP est proposée :

- ❖ Synthèse de la brushite à partir de carbonate de calcium et d'acide phosphorique : Tout d'abord, le DCPD (dicalcium phosphate dihydraté ;  $\text{CaHPO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ ) a été synthétisé à température ambiante, en ajoutant 0,366 mol de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  et de  $\text{CaCO}_3$  dans 2 L d'eau ultra pure acidifiée à pH 1,5 avec du HCl. Après précipitation, le DCPD a été récupéré par filtration et séché à  $40^\circ\text{C}$  ;

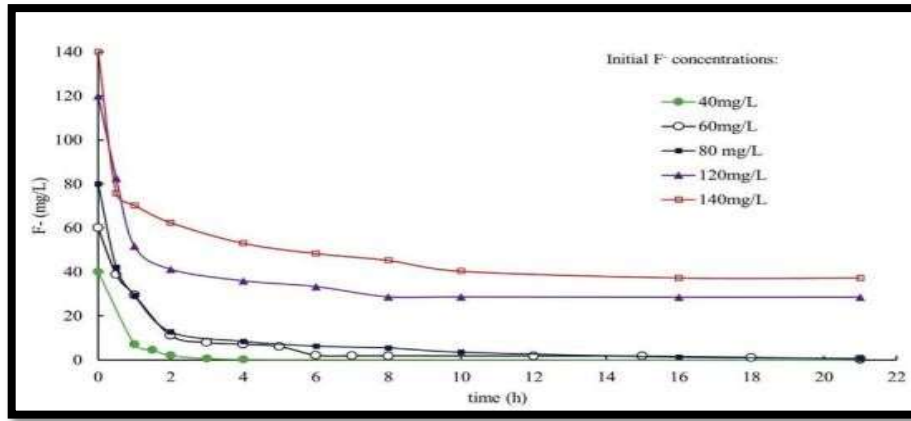
- ❖ Hydrolyse ultérieure de la brushite : 1.2 g de DCPD a été ajouté à 500 ml d'eau ultra pure du pH de départ 7.2. La solution a, ensuite, été chauffée dans un four à  $60^\circ\text{C}$  pendant 65 heures et le solide a été récupéré par filtration et séché à température ambiante.

Des expériences d'élimination des fluorures sont réalisées en mode batch, en utilisant différentes concentrations initiales du fluor (de 40 à 140 mg/L) et différents temps de réaction (figure III.24).

Les auteurs ont trouvé, comme résultats des différentes expériences, que la plus grande partie du  $\text{F}^-$  est éliminée de la solution pendant les premières heures après l'addition de l'OCP et que l'équilibre est atteint plus ou moins rapidement en fonction de l'indice de sorption.

Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre des ions fluorures en solution varie de 3 heures ( $[\text{F}^-]_{\text{initiale}} = 40 \text{ mg/L}$ ) à 10 heures ( $[\text{F}^-]_{\text{initiale}} = 140 \text{ mg/L}$ ). Plus de 99% du fluor est éliminé dans les expériences où sa concentration initiale était de 40, 60 et 80 mg/L, alors que l'élimination de  $\text{F}^-$  atteint 76% et 73% pour des concentrations initiales de 120 et 140 mg/L, respectivement. A la fin de toutes les expériences, une augmentation de  $\text{P}^{5+}$  dissous (jusqu'à 72.4 mg/L) et de  $\text{Ca}^{2+}$  (jusqu'à 0.26 mg/L) a été observée, ainsi qu'une diminution du pH de 8.0 à 6.5 - 7.0 (Tableau III.12).





**Figure III.24 :** Variation de la cinétique d'élimination de  $F^-$  dissous par 200 mg d'OCP dans 50 mL de solution à différentes concentrations initiales de  $F^-$ .

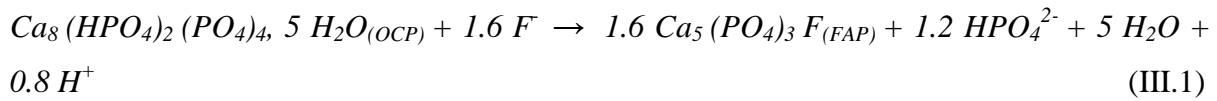
**Tableau III.12 :** Paramètres chimiques mesurés au début (0 h) et à la fin (21 h) des expériences d'élimination de  $F^-$ , réalisées en batch avec 200 mg d'OCP dans 50 mL de solution.

Expérience	$F^-$ (0h)	$F^-$ (21h)	$F^-$ éliminé	$Ca^{2+}$ (21 h)	Total $P^{5+}$ (21h)	pH	
						mg/L	mg/L
Exp 01	40	0.03	99.9	0.24	42.5	8	6.52
Exp 02	60	0.53	99.1	0.26	44.6	8	6.62
Exp 03	80	0.71	99.1	0.19	69.0	8	6.72
Exp 04	120	28.5	76.2	0.16	75.4	8	6.92
Exp 05	140	37.3	73.4	0.18	70.8	8	6.96

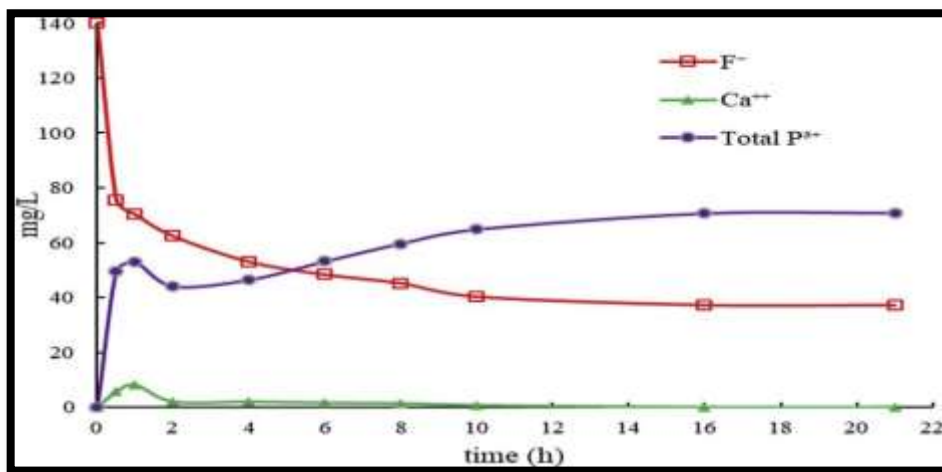
Les données expérimentales montrent que 200 mg d'OCP dans 50 ml d'eau peuvent réduire la teneur en  $F^-$ , des concentrations initiales de 40, 60 et 80 mg/L à des concentrations inférieures à la limite indiquée par l'OMS (1,5 mg/L), pour l'eau potable (Tableau III.12).

Ce résultat signifie que 4 g d'OCP peuvent traiter, efficacement, 1 L d'eau dont la concentration en  $F^-$  est jusqu'à 50 fois supérieure à la limite de potabilité de l'eau. Il est important de noter qu'aucun effet collatéral délétère n'est produit sur la qualité de l'eau traitée, pendant le processus de défluoruration. Le pH de la solution diminue légèrement, tout en restant dans la gamme suggérée par l'OMS pour l'eau potable (pH 6.5 - 9.5) et l'augmentation du phosphore dissous peut être considéré comme un effet positif car le phosphore est un élément essentiel à la vie

Ils ont constaté que le mécanisme d'élimination du fluor s'effectue selon la réaction schématisée comme suit :



La contribution des deux réactions, c'est-à-dire l'hydrolyse de l'OCP et la croissance du fluorapatite [FAP ;  $Ca_5(PO_4)_3 F$ ] peut être évaluée en contrôlant les concentrations de  $Ca^{2+}$ ,  $P^{5+}$  et  $F^-$  en solution durant les expériences. Les concentrations en solution de ces éléments en fonction du temps, pendant l'expérience représentative avec  $[F^-]_i = 140 \text{ mg/L}$ , sont montrées sur la Figure III. 25. La forte augmentation de  $P^{5+}$  et partiellement de  $Ca^{2+}$  dans la solution, se produisant au cours de la première heure simultanément avec la forte diminution de  $F^-$ , est liée à la solubilité de l'OCP, qui est d'environ 8 mg/L et la conséquence de la sursaturation et de la précipitation de FAP, qui a une solubilité d'environ 0,2 mg/L. Après environ 1,5 heures, la concentration de  $Ca^{2+}$  dans la solution diminue en dessous de 0,2 mg/L, tandis que  $P^{5+}$  continue à augmenter, ceci peut être expliqué par la transformation de l'OCP en FAP qui a un rapport molaire Ca/P (1.67) plus élevé que celui de l'OCP (1,33), avec une libération conséquente de phosphate dans la solution.



**Figure III.25 :** Diagramme montrant les concentrations de calcium, de phosphore total et du fluor en fonction du temps, pendant l'expérience d'élimination de  $F^-$  avec OCP et  $[F^-] = 140 \text{ mg/L}$

Les auteurs, après avoir testé l'octacalcium phosphate (OCP) pour l'élimination de fluorure ( $F^-$ ) de l'eau, afin de développer par la suite une méthode de défluoruration simple, efficace et peu coûteuse. Ils ont conclu que la méthode de synthèse de l'OCP a été réalisée avec succès, en utilisant du carbonate de calcium et de l'acide phosphorique, dans le but de réduire les coûts de production, en utilisant des réactifs non coûteux et d'éviter tout effet secondaire négatif possible en termes de potabilité de l'eau. Les résultats des expériences indiquent que l'OCP peut agir comme un éliminateur efficace des ions fluorure contenant dans l'eau.

# *Conclusion Générale*

Le fluor est un micronutriment essentiel pour la santé humaine, mais l'Organisation mondiale de la santé (OMS) recommande une concentration maximale de fluor dans l'organisme. L'Organisation mondiale de la santé (OMS) recommande une concentration maximale de fluorure (F) dans l'eau potable égale à 1,5 mg/L (OMS, 2011) parce que des concentrations plus élevées de F sont connues pour provoquer de nombreuses maladies, telles que la combe la fluorose squelettique et les problèmes neurologiques. La contamination géogénique de F dans les eaux souterraines est l'un des problèmes majeurs de la crise de l'eau en Afrique. l'un des principaux problèmes de la crise de l'eau du 21<sup>e</sup> siècle, qui touche plus de 260 millions de personnes dans 24 pays du monde. Par exemple, de fortes concentrations de F dans les eaux souterraines bicarbonatées sodiques dont le pH moyen compris entre 8,0 et 8,5 ont été signalées dans plusieurs zones rurales de la vallée du Rift en Afrique de l'Est.

C'est la raison pour laquelle les bases de données en ligne Scopus et Web of Science signalent ensemble plus de 1100 articles sur le thème de la " défluorisation de l'eau ", dont 400 au cours des 4 dernières années .

Les revues les plus récentes indiquent que plusieurs matériaux, tant synthétiques et naturels, et plusieurs technologies ont été testés et proposés pour l'élimination de F de l'eau, et les mécanismes impliqués sont principalement: échange d'ions, précipitation, dialyse de Donnan, électrodialyse, osmose inverse, nanofiltration et adsorption.

Cependant, en accord avec l'élimination des quantités excessives de F dans les eaux souterraines reste à résoudre dans les zones rurales des pays en développement où les les populations ont un accès insuffisant à l'eau potable

La technique devrait être autant que possible :

- (i) simple ;
- (ii) efficace ;
- (iii) basée sur des matériaux et des dispositifs de bon marché et disponible;
- (iv) facile à utiliser ;
- (v) sans effets collatéraux sur la qualité de l'eau.

La synthèse bibliographique donne un aperçu des différents matériaux utilisés en tant qu'adsorbants pour l'élimination efficace de fluorure de l'eau. La plupart des performances des adsorbants dépendent de paramètres tels que le pH, le temps de contact, la dose d'adsorbant et la température. La capacité d'élimination augmente en augmentant la dose d'adsorbant et en diminuant la taille de l'adsorbant.

D'après cet aperçu, il est observé que la défluorisation pourrait être possible en utilisant des déchets comme adsorbants, La modification d'adsorbant avec des produits chimiques appropriés ou des adsorbants composites a également été remarquée pour améliorer l'efficacité de l'élimination du fluorure de l'eau. Il est à espérer que cela encouragera des développements plus rapides et plus étendus pour le traitement du fluorure de la phase aqueuse.

A la fin L'eau potable est une eau dont on considère, à l'aune de normes de qualité, **qu'elle peut être bue**, cuite ou utilisée à des fins domestiques et industrielles **sans danger pour la santé**. « Une eau qui ne convient pas à un besoin particulier revient à pas d'eau du tout ».

*Références  
Bibliographiques*

- [01]- Pandey, S.K. and S. Tiwari, (2009) Physico- chemical analysis of groundwater of selected area of Ghazipur city-A case study. *Nature Sci*, 7(177): 17 20.
- [02]- Mameri N., Yeddou A.R., Lounicim H., Belhocinem D., Grib H. et Bariou B, (1998) Defluoridation of Septentrional Sahara of North Africa by electrocoagulation process using bipolar aluminium electrodes *Wat. Res.* 32 (5): 1604-1612.
- [03]- Mohapatra M, Anand S, B.K. Mishra B.K, Giles D.E, Singh P, (2009) Review of fluoride removal from drinking water. *Journal of Environmental Management* 91: 67.
- [04]-Pierre Mazet, 'Les eaux souterraines riches en fluor dans le monde', Université des Sciences et Technologies Montpellier II DEA Sciences de l'eau dans l'environnement Continental, 2002].
- [05]-Nekrassov B, Chimie minérale, Ed MIR, Moscou, 1969.
- [06]-Rodier J., et Coll., (2005) L'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer, 8ème édition, Paris, pp. 219 - 310.
- [07]-Whitford, G.M, (1989) Plasma ion concentrations associated with acute fluoride toxicity. 18th annual session of the American Association for Dental Research», San Francisco, Californie, *J. Dent. Res.* 68 : p. 335.
- [08]- Environnement Canada, Canada Water Quality, guidelines for the protection of aquatic life:Inorganic fluorides, science- based solution N°1-1, National guidelines and standards office, envirennemental quality branch, Environnement Canada, 2001.
- [09]-Smith et Martell, (1976) Cristal stability constants, Volume 4: Inorganic collexes, Plenum press, New York and London.
- [10]- Mar Diop C et Rumeau M, (1993) Les fluorures dans les eaux et dans l'environnement, Symposium sur le fluor, E.N.S.U.T.Dakar, pp 35-43.
- [11]- Raop L.K.M, (1988) Studies on distribution of fluoride in water sources of hydrcrabad, AP, Inde, *J, fluor, Chem.* 4: 9-16.
- [12]- Hichour M. Défluoruration des eaux par procédés a membranes échangeuses d'ions: Dialyse de Donnan et électrodialyse. Thèse de doctorat en chimie théorique, physique, analytique, Université de Montpellier II.1998.
- [13]- agricola,(G).1530 deremetallica
- [14]- Alain Tressaud. L'importance des produits fluorés dans notre vie quotidienne. 2006. (301 -302).
- [15]-Tressaud A. Le Fluor; Histoire, applications et paradoxes. CNRS Editions. 2011. p 49-76.



- [16]- Goyer (1981) Fluorures. Environnement Québec. 38 p
- [17]- I. Mukherjee et U. K. Singh, « Groundwater fluoride contamination, probable release, and containment mechanisms: a review on Indian context », Environ. Geochem. Health, vol. 40, no 6, p. 2259-2301, déc. 2018.
- [18]- Christophoridis C, Pasiakos I, Mitsika E, Veloutsou S & Fytianos K (2015) Fluorides in different types of aquatic systems and their correlation with metals and metalloids. Heavy Metals In Water: Presence, Removal and Safety,
- [19]- Weinstein LH & Davison AW (2004) Fluorides in the environment: effects on plants and animals. CABI, Cambridge, MA. 287 p
- [20]- Edmunds W & Smedley P (1996) Groundwater geochemistry and health: an overview. Geological Society, London, Special Publications 113(1):91-105.
- [21]- Edmunds WM & Smedley PL (2013) Fluoride in natural waters. Essentials of Medical Geology, Selinus O (Édit.) Springer Netherlands, 10.1007/978-94-007-4375-5\_13. p 311-336.
- [22]- Liteplo R, Howe P & Malcolm H (2002) Environmental health criteria 227: Fluorides. World Health Organization (WHO), Geneva
- [23]- Hekman WE, Budd K, Palmer GR & Macarthur JD (1984) Responses of certain freshwater planktonic algae to fluoride. Journal of Phycology 20(2):243-249.
- [24]- Camargo JA (2003) Fluoride toxicity to aquatic organisms: a review. Chemosphere 50(3):251-264.
- [25]- TRILLER M., SOMMERMATTER r, CLERGEAU-GUERITHAULT S, Fluor et prévention de la carie dentaire. Paris: Masson, 1992.
- [26]- CHAN r.r., COH S.T. Fluoride content in caffeinated, decaffeinated and herbal teas. Caries Res., 1996, 30 (1) : 88-92
- [27]- Giguère A & Campbell PGC (2004) Toxicité de l'ion fluorure envers les organismes d'eau douce et effets de la dureté - revue et nouvelle analyse de données existantes. Revue des sciences de l'eau 17(3):373-394.
- [28]- Carpenter R (1969) Factors controlling the marine geochemistry of fluorine. Geochimica et Cosmochimica Acta 33(10):1153-1167.
- [29] -Deshmukht A, Wadaskarl P & Malpd D (1995) Fluorine in environment: A review. Gondwana Geol. Mag 9:1-20.
- [30]- Flühler H, Polomski J & Blaser P (1982) Retention and movement of fluoride in soils. Journal of Environmental Quality 11(3):461-468.

- [31]- DIOP C. M., PONNE M.) RUMEAU M « Défluoruration par les techniques à membranes », DCAD, I<sup>e</sup> symposium sur le fluor 14 et 15 Juin 1993, Dakar, Sénégal, 1993, pp. 75-86.
- [32]-Thole, B. "Ground Water Contamination with Fluoride and Potential Fluoride Removal Technologies for East and Southern Africa". 2013,
- [33]-Kettab K. « Traitement des eaux ». Edition O.P.U, Alger, (1993).
- [34]-Achour S. La qualité des eaux du Sahara septentrional en Algérie. Trib.Eau, 42 (1990).
- [35]-Mameri N., Mazighi A., Belhocine D., Bariou B. Défluoruration des eaux du sud Algérien. Communication Journée Mondiale de l'environnement. Ecole Polytechnique d'Architecture et Urbanisme, Alger (1992).
- [36]-Adour L. Amélioration de la capacité d'adsorption des ions fluorures sur alumina active par application du potentiel électrique. Mémoire de Magistère. Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, (1996).
- [37]-J.J. Warren, M. Steven, D. Levy, Systemic fluoride Sources, amounts and effects of ingestion, Dent Clin North Am, 43, 4 (1999) 695-707.
- [38]-C.H. Bismuth, F. Baud, F. Conso, S. Dally, J.P. Frejalle, R. Garnier, A. Jaeger, Toxicologie Clinique, 5<sup>ème</sup> édition, Paris, (2000) 555-933.
- [39]-American Academy of Pediatrics. Fluoride supplementation for children: interim policy recommendations, Pediatrics, 5 (1995) 777-780.
- [40]-C.H. Fraysse, D. Droz, Caractéristique de la fluorose dentaire, Inf Dent; 27 (1997) 1897-
- [41]- OMS. Le bon usage des fluorures pour la santé de l'homme, Genève, (1986) 3-31.
- [42]-Meunier P.J., Fermeñas M., Duboeuf F., Chapuy M.C. et Delmas P.D, (1989) Augmentation de la densité osseuse vertébrale chez les grands buveurs d'eau minérale riche en ions fluor, Press. Med. 18: 1423 - 1426.
- [43]-H.Z. Horowitz, A new method for assessing the prevalence of dental fluorosis, J. Am.Dent. Ass, 109 (1984) 37-41 tel-01045117, version 1 - 24 Jul 2014
- [44]- J.P. Fortier, P. Aldin, F. Villette, M. El Alloussi, Prévention de la carie et fluorose de supplémentation: de quoi est-il question ? Actual Odonto-Stomatol, 203 (1998) 321-335.
- [45]-H.Z. Horowitz, A new method for assessing the prevalence of dental fluorosis, J AmDent Ass, 109 (1984) 37-41.
- [46]- OMS, Critères d'hygiène de l'environnement 36, fluor et fluorures, Genève, 1985.
- [47]- OMS, Fluor et santé, série de monographie, Genève, 59, 1972.
- [48]- D.D.A.S.S, d'île de France, service santé Environnement, septembre 2000.

- [49]- Djelloul Z., Djelloul A., Bedjaoui A., Kaid-Omar Z., Attar A., Daudon M., Addou A, Lithiase urinaire dans l'Ouest algérien ,étude de la composition de 1354 calculs urinaires en relation avec leur localisation anatomique, l'âge et le sexe des patients, Progrès en Urologie 2006, p.328-335.
- [50]-Raymond Desjardins, Le traitement des eaux ,Edition de l'école polytechnique de Montréal, 1997, pp; 182-238.
- [51]- Meenakshi R.C; Maheshwari, Fluoride in drinking water and its removal, Journal of HazardousMaterials B137. 2006, pp; 456–463.
- [52]- Saoud D, Etude de l'effet des dérivés organiques sur la formation de lithiase urinaire dans la région du sud –est Algérien, Thèse de Magister, Université de Ouargla, 2009.
- [53]- Centers for Disease Control and Prevention, « Recommendations for using fluoride to prevent and control dental caries in the United States », MMWR Recomm Rep, vol. 50, no RR-14, 2001, p. 1–42
- [54]- W.L. Hobson, M.L. Knochel, C.L. Byington, P.C. Young, C.J. Hoff et K.F. Buchi, « Bottled, filtered, and tap water use in Latino and non-Latino children », Archives of Pediatrics and Adolescent Medicine, vol. 161, n° 5, 2007, p. 457–61
- [55]- Sivarajasekar et al., Journal of Environment and Biotechnology Research, Vol. 6, No. 1, Pages 186-198, 2017
- [56]- Razbe N, Kumar R, Pratima, (2013) Various options for removal of fluoride from drinking water”, IOSR Journal of Applied Physics, 3 (2): 40-47.
- [57]- Bulusu K.R, Sunderasan B.B, Pathak B.N, Nawlakhe W.G, Kulkarni D.N, Thergaonkar V.P, (1979) Fluoride in water, defluoridation methods and their limitations”, Journal of the Institution of Engineers (India) 60: 1–25.
- [58]- Nawlakhe W.G, Kulkarni D.N, Pathak B.N, Bulusu K.R, (1975) Defluoridation of Water by Nalgonda Technique”, Indian J Environ Health, 17: 26-65.
- [59] - Apparao, B.V., Kartikeyan, G, (1986) Permissible limits of fluoride on in drinking water in India in rural environment. Ind. J. Environ. Protec. 6: 172–175.
- [60]- Turner, B.D., Binning, P., Stipp, S.L.S, (2005) Fluoride removal by calcite: evidence for fluoride precipitation and surface adsorption. Environ. Sci. Technol. 39 :9561– 9568.
- [61]- Simonsson, D, (1979) Reduction of fluoride by reaction with limestone particles in a fixed bed. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 18: 288–292.

- [62]- Reardon, E.J., Wang, Y, (2000) A limestone reactor for fluoride removal from wastewaters. *Environ. Sci. Technol.* 34: 3247–3253.
- [63]- Saha, S, (1993) Treatment of aqueous effluent for fluoride removal. *Water Res.* 27: 1347–1350.
- [64]- Pontie. M, Rumeau. M, Ndiaye. M, Diop C.M, (1996) sur le problème de la fluorose au Sénégal: bilan des connaissances et présentation d'une nouvelle méthode de défluoruration des eaux de boisson, *cahiers santé.* 6, p.27
- [65]- F. Luo & K. Inoue (2004) The Removal of Fluoride Ion by Using Metal(III)-Loaded Amberlite Resins, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 22:2, 305-322.
- [66]- Chikuma M, Nishimura M, (1990) Selective sorption of fluoride ion by anion exchange resin modified with alizarin fluorine blue praseodymium (III) complex. *Reactive Polymers*, 13: 131–138.
- [67]- M. Srimulari, A. Pragathi, J. Karthikeyan, A study on removal of fluorides from drinking water by adsorption onto low-cost materials, *Environ Pollut*, 99 (1998) 285.
- [68]- M. Agarwal, K. Rai, R. Shrivastav, S. Dass, Defluoridation of water using amended clay, *J. Cleaner Produc*, 11 (2003) 439
- [69]- Brunauer S., D. L. S, (1940) Deming W.E. et Teller E.J., *J. Am. Chem Soc* 62, p1723
- [70]- R.K. à W.G. Nawlakhe, Defluoridation of water with activated alumina: batch operations, *Indian Journal of Environmental Health*, 30 (1988) 262-299
- [71]- K.W. Stephen, Différentes méthodes de fluoruration (sels, lait, comprimés, bains de bouche et gels), *LQ.O.S*, N°19, (1980) 53.
- [72]- S. Chidambaram, A.L. Ramanathan, S. Vasudevan, Fluoride removal studies in water using natural materials, *Water SA*, 29, 3 (2003) 339-343.
- [73]- S.B. Kamble, P. Discit, S.S. Rayalu, N.K. Labhsetwar, Defluoridation of drinking water using chemically modified bentonite clay, *Desalination*, 249 (2009)687-693
- [74]- M. Agarwal, K. Rai, R. Shrivastav, S. Dass, Defluoridation of water using amended clay, *J. Cleaner. Production*, 11 (2003) 439-444.
- [75]- F. Elazhar, M. Tahaikt, A. Achatei, F. Elmidaoui, M. Taky, F. El Hannouni, I. Laaziz, S. Jariri, M. El Amrani, A. Elmidaoui, Economical evaluation of the fluoride removal by nanofiltration, *Desalination*, 249 (2009) 154-157.
- [76]- A. H. Bannoud, Y. Darwich, Elimination des ions fluorure et manganèse contenus dans les eaux par nanofiltration, *Desalination*, 206 (2007) 449-456.

[77]- M. Pontié, H. Buisson, C. K. Diawara, H. Essis-Tome, Studies of halide ions mass transfer in nanofiltration-application to selective defluorination of brackish drinking water, *Desalination*, 157 (2003) 127-134.

[78]- G. Daufin, F. René, P. Amar, Les séparations par membranes dans les procédés de l'industrie alimentaire, TEC & DOC, France, (1998) 592.

[79]- A. Maurel, Techniques Séparatives à Membrane, *Doc Int J* 2792, 6 (1993) 1.

[80]- M. Hichour, F. Persin, J. Sandeaux, J. Molenat, C. Gavach, Water defluoridation by donnan dialysis and electrodialysis, *Revue des Sciences de l'eau*, 12, 4 (1999) 671-686.

[81]- D. Horbez, G. Valentin, K.T. Chue, G. Grevillot, deux mises en œuvre de l'électrosorption : stockage d'énergie électrique et séparation moléculaires, *Progrès dans les techniques de séparation et de mélange*, vol 12, 1987, pp. 271-277.

[82]- F.E. Woodard, Mc Mackins, R.E.W. Jansson, Electrosorption of organics on three dimensional carbon fibre electrodes, *Journal Electroanal chem.*, n) 241 , 1986, pp. 303-802.

### Références bibliographiques du chapitre III

[83]- T. Ben Amor, M. Kassem, W. Hajjaji, F. Jamoussi, M. Ben Amor et A. Hafiane, « Study of defluoridation of water using natural clay minerals », *Clays and Clay Minerals*, 66(6) (2018) 493-499.

[84]- V. Sunitha et B. Muralidhara Reddy, « Defluoridation of water using *Mentha longifolia* (Mint) as Bioadsorbent », *J. Ind. Geophys. Union*, 22(2) (2018) 207-211.

[85]- R. M. Raja, V. Rajb, « Electrosynthesis of Zr-loaded copolymer coatings on Al for defluoridation of water and its corrosion protection ability », *Progress in Organic Coatings*, 137 (2019) 105065.

[86]- M. Shanika Fernando, A. K. D. V. K. Wimalasiri, S. P. Ratnayake, J. M. A. R. B. Jayasinghe, G. R. William, D. P. Dissanayake, K. M. Nalin de Silva et R. M. de Silva, « Improved nanocomposite of montmorillonite and hydroxyapatite for defluoridation of water », *The Royal Society of Chemistry Journal*, 9 (2019) 35588-35598.

[87]- A. Jeyaseelan, M. Naushad et N. Viswanathan, « Development of multivalent metal-ion-fabricated fumaric acid-based metal-organic frameworks for defluoridation of water », *Journal of Chemical and Engineering data*, 65(6) (2020) 2990-3001.

[88]- E. Kusrinia, S. N. Paramestia, A. Zulysb, N. Z. A. Daudc, A. Usmanc, L. D. Wilsond et N. Sofyan, « Kinetics, isotherm, thermodynamic and bioperformance of defluoridation of

water using praseodymium-modified chitosan », *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(6) (2019) 103498.

**[89]**- A. Idini, E. Dore, D. Fancello et F. Frau, « Defluoridation of water through the transformation of octacalcium phosphate into fluorapatite », *Heliyon*, 5 (2019) e02288.

**[90]**- OMS, 2011. Directives de qualité pour l'eau de boisson, quatrième édition. Organisation OMS, 2011. mondiale de OMS, 2011. la santé, Genève.

**[91]**- Ayoob, S., Gupta, A. K., 2006. Fluorure indrinking Water: a review on the status and stress effects fluoride indrinking Water: a review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 36, 433–487.

## Résumé

L'objectif de notre recherche est de présenter une synthèse bibliographique sur les revues publiées durant ces dernières années qui présentent les technologies qui ont été testées et proposées pour l'élimination du fluor de l'eau en utilisant des matériaux synthétiques ou naturels. Bien qu'une certaine quantité de fluorure dans l'eau potable soit bénéfique pour la santé, une accumulation excessive de fluorure peut déclencher des effets néfastes sur la santé tels que la fluorose dentaire et squelettique, etc. Or, ces dernières années, la contamination des eaux souterraines par le fluor est un problème majeur pour de nombreux pays. Pour cela, de nombreuses techniques ont été tentées pour réduire la concentration de fluorure dans l'eau, notamment la nanofiltration, la précipitation chimique, l'osmose inverse, la distillation par membrane, etc.

L'analyse des travaux qui ont été fait et que nous avons exposés, permettra de conclure que les processus d'adsorption sont les plus appropriés pour l'élimination du fluorure, comme il est relativement simple et pratique de le faire, bien que cette méthode ne soit efficace que si la concentration de fluorure est inférieure à 20 mg/L. Ainsi, la conception et l'évaluation des adsorbants pour éliminer le fluorure des solutions aqueuses avec haute efficacité doivent être indispensables.

**Mots clés :** fluor ; fluorure ; adsorption ; adsorbants ; efficacité.

## Abstract

The objective of our research is to present a bibliographic synthesis of reviews published in recent years that present technologies that have been tested and proposed for the removal of fluoride from water using synthetic or natural materials.

Although a certain amount of fluoride in drinking water is beneficial to health, an excessive accumulation of fluoride can trigger adverse health effects such as dental and skeletal fluorosis, etc. In recent years, fluoride contamination of groundwater has become a major problem for many countries. Therefore, many techniques have been tried to reduce the concentration of fluoride in water, including nanofiltration, chemical precipitation, reverse osmosis, membrane distillation, etc.

The analysis of the work that has been done and that we have outlined will lead to the conclusion that adsorption processes are the most appropriate for fluoride removal, as it is relatively simple and practical to do so, although this method is only effective if the fluoride concentration is below 20 mg/L. Thus, the design and evaluation of adsorbents to remove fluoride from aqueous solutions with high efficiency should be essential.

**Keywords:** fluorine; fluoride; adsorption; adsorbents; efficiency.

## المخلص

الهدف من بحثنا هو تقديم ملخص ببيوغرافي للمراجعات المنشورة في السنوات الأخيرة والتي تعرض التقنيات التي تم اختبارها واقتراحها لإزالة الفلور من الماء باستخدام مواد اصطناعية أو طبيعية. على الرغم من أن كمية معينة من الفلوريد في مياه الشرب مفيدة للصحة، إلا أن التراكم المفرط للفلورايد يمكن أن يؤدي إلى آثار صحية ضارة مثل التسمم بالفلور في الأسنان والهيكل العظمي وما إلى ذلك. ومع ذلك، في السنوات الأخيرة، كان تلوث المياه الجوفية بالفلور مشكلة رئيسية للعديد من البلدان. لهذا، تم تجربة العديد من التقنيات لتقليل تركيز الفلورايد في الماء، بما في ذلك الترشيح النانوي، الترسيب الكيميائي، التناضح العكسي، التقطير الغشائي، إلخ. سيسمح تحليل العمل الذي تم إنجازه والذي كشفناه، باستنتاج أن عمليات الامتزاز هي الأنسب لإزالة الفلورايد، حيث أنها عملية بسيطة نسبياً، على الرغم من أن هذه الطريقة فعالة فقط إذا تركيز الفلورايد أقل من 20 مجم/ لتر. وبالتالي، يجب أن يكون تصميم وتقييم المواد الماصة لإزالة الفلورايد من المحاليل المائية بكفاءة عالية أمرًا ضروريًا.

**الكلمات الرئيسية:** الفلور؛ فلوريد؛ الامتزاز؛ المميزات. نجاع