

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 :

Hadjene Tahar

Pour l'obtention du diplôme de

MASTER

Filière: GENIE DES PROCÉDES

Spécialité : SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

DEFLUORURATION PAR ADSORPTION SUR CHARBON D'OS

Soutenu le 10/10/2017

Devant le jury composé de :

Présidente :	Mme El Hanafi Nawel	MCB	Université Bouira
Examinatrice :	Mme Zaabar Aida	MCB	Université Bouira
Promoteur :	Mr Lounici Hakim	Professeur	Université Bouira
Co-promoteur :	Mr Drouiche Nadjib	MCB	CRTSE

Dédicaces

Je dédie cette initiation à la recherche à : ma mère Ouardia, mon père Sadi, et mes deux sœurs Fatma et Djamila, et à un frère Salim, tous morts.

الله يرحمهم

Remerciements

Cette initiation à la recherche a été réalisé aux laboratoires de la faculté des Sciences et des Sciences Appliquées de Université Akli Mohand Oulhadj-Bouira ainsi qu'au Centre de Recherche en Technologie du Semi-conducteur pour l'Energétique CRTSE à Alger.

Je commence par remercier le Bon Dieu, le tout puissant de m'avoir donné la force, la santé et le courage afin de pouvoir terminer ce travail à cet âge là.

Je remercie l'éminent Professeur Hakim Lounici de l'université ; mon promoteur, et le Docteur Nadjib Drouiche du centre CRTSE ; mon co-promoteur, comme je remercie l'Ingénieur Bouchelaghem Wahiba du centre CRTSE pour sa disponibilité totale tout au long de ce travail.

Je remercie Dr El Hanafi Nawel d'avoir accepter de présider le jury, et Dr Zaabar Aida qui ont accepté d'évaluer cette initiation à la recherche.

Un grand merci à toute personne ayant contribué directement ou indirectement à cette initiation à la recherche sans oublier à la fin mes camarades de classe qui m'ont accueillis chaleureusement et avec un grand respect.

شكراً

Résumé

L'objectif de cette initiation à la recherche est l'utilisation d'un support d'adsorption qui sera utilisé dans la défluoruration des eaux destinées à la consommation humaine c'est le cas de la région septentrionale de l'Algérie. En effet les nappes phréatiques de ces régions présentent des teneurs en ions fluorures très souvent supérieures à la normale causant ainsi la maladie de la fluorose.

Le support étudié dans cette présente étude consiste à élaborer un charbon d'os et ce en déterminant les conditions favorables de températures et de temps d'incinération de l'os bovin destiné à l'élimination des ions Fluorures par procédé d'Adsorption.

Trois différentes températures (300°C, 400°C, 600°C) et trois différentes durées (1heure, 2heures, 4heures) d'incinération de cet os ont été utilisées.

La quantité adsorbée du polluant et la capacité de l'adsorption avec le charbon d'os sont mesurées et calculées pour définir l'efficacité de ce procédé. Comme le pH a été mesuré au début et à la fin de chaque expérience pour voir s'il est affecté par la manipulation et décider de son rôle.

Abstract

The objective of this initiation to research is the determination of the favorable conditions of temperature and time of incineration of the bovine bone intended for the elimination of Fluoride ions by Adsorption process.

Three different temperatures (300 ° C, 400 ° C, 600 ° C) and three different durations (1 hour, 2 hours, 4 hours) of incineration of this bone were used.

The adsorbed amount of the pollutant and the capacity of the adsorption with the bone coal are measured and calculated to define the efficiency of this process. As the pH was measured at the beginning and at the end of each experiment to see if it is affected by manipulation and decide for its role.

Sommaire

Introduction	8
I. Partie bibliographique	10
I.1 Propriétés chimiques du fluor et des ions fluorures	11
I.2 Origines et Impact de la pollution par les fluorures	12
I.2.1 Origines de la pollution par les fluorures	12
I.2.2 Impact de la pollution par les fluorures	13
I.3 Normes et Recommandations	15
I.3.1 Critère de l’OMS	15
I.3.2 Situation du fluor en Algérie	15
I.4 Analyse et Elimination des fluorures	17
I.4.1 Analyse des fluorures	17
I.4.2 Elimination des fluorures	18
I.5 Méthode : Adsorption	21
II. Partie expérimentale	23
II.1 Matériels et méthodes	24
II.1.1 Préparation de l’os bovin	24
II.1.2 Incinération de l’os bovin	26
II.1.3 Expériences d’adsorption	27
II.2 Résultats de la partie expérimentale	29
II.2.1 Résultats de l’étape préparatoire	29
II.2.2 Résultats des expériences	30
II.3 Discussions et interprétations	39
Conclusion	43

Perspectives futures	44
Liste des tableaux	45
Liste des figures	46
Annexes	47
Références bibliographiques	55

Introduction

La pollution d'origine industrielle, agricole, domestique, et même naturelle qui atteint les milieux récepteurs (sol, eau air), constitue une grande source de dégradation de l'environnement Et suscite un grand intérêt à l'échelle internationale.

Certaines régions d'Algérie sont touchées par un certain de ses problèmes; la fluorose, spécialement à El-Oued, Ouargla, Touggourt, et Biskra, dont les effets sont plus visibles au niveau des dents (apparition de taches) et des os (déformation osseuse).

Sachant que la phase actuelle de développement du secteur énergétique laisse percevoir un changement d'orientation qui s'éloigne des sources d'énergie fossiles pour se tourner vers les énergies renouvelables, ce qui laisse dire que le problème cité va en augmentation.

L'énergie photovoltaïque, ou électricité produite à partir de la lumière, est une énergie renouvelable qui se développe à pas de géant. Le recours à cette énergie propre et durable est un progrès avéré, en termes d'impact tant sur l'homme que sur notre planète. Est-ce que l'électricité produite par les systèmes photovoltaïques est aussi propre qu'on pourrait le penser, surtout que les étapes de fabrication du matériel nécessaire à cette industrie génèrent une excessive pollution par les fluorures et les nitrates? En effet, ces étapes de fabrication nécessitent d'énormes volumes d'eau ultra pure et une variété de produits chimiques dont l'acide fluorhydrique et l'acide nitrique rejetés au cours des étapes du processus de fabrication.

Bien que les fluorures qui nous concernent dans ce travail soient bénéfiques à certaines concentrations en protégeant l'émail dentaire contre la carie, les fluorures sont très toxiques et peuvent causer la fluorose dentaire et la fluorose osseuse. Plusieurs procédés d'élimination des fluorures des eaux existent tels que : les procédés physico-chimiques, les techniques membranaires et les procédés électrochimiques.

Ainsi des solutions adaptées aux réalités socio-économiques s'imposent pour la résolution de ce fléau qui touche aujourd'hui plus de deux millions de personnes à travers le Monde selon l'Organisation Mondiale de la Santé. L'adsorption avec les os calcinés (adsorbant) peut être adoptée à grande échelle afin de réduire la concentration en fluor jusqu'en dessous des recommandations de l'OMS.

L'utilisation des os calcinés, en tant qu'adsorbant pour réduire la concentration en fluor des eaux, constitue une solution alternative par rapport aux techniques membranaires jusqu'ici connues.

L'objectif de ce travail, est l'élimination des fluorures présents dans les rejets des industries par la méthode classique qui est : l'adsorption, dont le principe est un phénomène de surface défini comme étant l'augmentation de la concentration d'un composé donné à l'interface entre deux phases.

Ce travail est structuré comme suit :

I. Une partie bibliographique renfermant les Généralités sur le fluor et les fluorures :

- I.1 : regroupe les Propriétés chimiques du fluor et des ions fluorures
- I.2 : traite les Origines et l'Impact de la pollution par les fluorures
- I.3 : cite les Normes et Recommandations
- I.4 : analyse des fluorures et les Procédés de leurs Eliminations
- I.5 : décrit la méthode utilisée dans cette recherche et qui est l'Adsorption.

II. Une partie expérimentale de trois chapitres :

II.1 : Matériels et méthodes: Cette partie concerne le matériel utilisé lors de la préparation des différents moyens et produits nécessaire aux expériences ainsi que les différentes méthodes d'analyses.

II.2 : Résultats de la partie expérimentale : Cette partie présente les résultats obtenus accompagnés des difficultés de travail causées par le manque de matériels et l'expérimentation à de très basses concentrations.

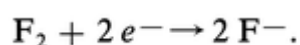
II.3 : Discussions et interprétations.

Cette étude s'achève par une conclusion générale et quelques perspectives futures.

I. PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 PROPRIETES CHIMIQUES DU FLUOR ET DES IONS FLUORURES

Le fluor, premier élément de la famille des halogènes dans le tableau périodique des atomes, est gazeux dans les conditions normales de température et de pression. Son nombre atomique est 9 et sa masse moléculaire est de 19 g/mol (voir tableau I). Il a une couleur jaune-vert et dégage une odeur acre et irritante. Il s'avère l'atome le plus électronégatif et le plus réactif de tous les éléments du tableau périodique des atomes. La molécule du fluor se dissocie cependant facilement, ce qui procure au fluor une grande réactivité. En effet, sa forme la plus stable est l'état ionique F^- acquis en prenant un électron à un autre atome :



Le fluor réagit presque avec tous les éléments à l'exception des gaz inertes tels que l'hélium, le néon, et l'argon. Il n'existe pas dans la nature à l'état libre, mais sous forme de fluorures liés à d'autres ions (sodium, calcium, aluminium...) formant des composés inorganiques, ou organiques tels que les organo-fluorés présents dans les produits agrochimiques, pharmaceutiques, réfrigérants, pesticides, surfactants, et agents d'extinction d'incendies [1]. Certains de ces composés, notamment des fluides frigorigènes à base de chlorofluorocarbures (CFC), constituent une menace importante en raison de leur capacité à favoriser un amincissement de la couche d'ozone stratosphérique [2].

Le fluor est ajouté à faibles doses aux dentifrices pour ces propriétés protectrices contre la carie dentaire. Même que certains pays (Etats Unis et Canada) ont recours à la fluoration des eaux afin d'assurer la quantité suffisante en fluorures pour le consommateur.

Tableau I.1 : Propriétés chimiques du Fluor [3]

Nombre atomique	9
Masse atomique	18,998403 g.mol ⁻¹
Electronégativité selon Pauling	4
Densité	1,8.10 ⁻³ g.cm ⁻³ à 20°C
Point de fusion	-219,6 °C
Point d'ébullition	-188 °C

Rayon atomique (Van der Wals)	0,135 nm
Rayon ionique	0,136 nm (-1)
Isotopes	1
Energie de première ionization	1680,6 kJ.mol ⁻¹
Energie de deuxième ionization	3134 kJ.mol ⁻¹
Potentiel standard	-2,87 V

Concernant l'ion Fluorure F⁻ qui est la forme ionique du Fluor, est un atome de fluor qui a gagné un électron pour avoir une couche saturée. Le Fluorure forme un composé binaire avec un autre élément ou radical. C'est un réducteur extrêmement faible, ces électrons étant fortement liés (potentiel rédox de 2,87 V) à un noyau peu masqué. C'est aussi le plus petit anion ce qui explique sa capacité élevée de fixation et de recombinaison à diverses molécules (y compris celles formant les dents et les os) et, en grande partie sa toxicité.

L'ion fluorure possède des propriétés basiques faibles, il est capable de fixer un proton pour former l'acide fluorhydrique, cette réaction est fortement exothermique. En milieu acide, il s'associe à l'acide fluorhydrique pour donner un complexe peu stable HF₂⁻.

I.2 ORIGINES ET IMPACT DE LA POLLUTION PAR LES FLUORURES

Il existe de nombreuses sources de fluorures dans l'environnement. Qu'ils soient d'origine naturelle ou anthropique, ces composés peuvent causer de sérieux dommages à l'environnement ainsi qu'à la santé humaine.

I.2.1 Origines de la pollution par les fluorures

On distingue deux origines de la pollution par les fluorures. Concernant l'**origine naturelle**, leurs concentrations au sein des nappes d'eau souterraine peuvent varier en fonction des conditions géologiques, de l'activité industrielle de chacune des régions.

Le fluor est présent naturellement dans la croûte terrestre où on peut le trouver dans les roches, le charbon et l'argile. Les fluorures sont libérés dans l'environnement lorsque les

minéraux dans les sols sont exposés aux éléments climatiques (pluie, érosion...), leurs émissions peuvent également provenir des activités volcaniques et des aérosols des eaux marines.

L'atmosphère contient fréquemment des fluorures provenant des sols fluorés, et émanations volcaniques ce qui entraîne la présence en quantités notables en fluorures dans les précipitations.

Concernant **les origines anthropiques** – causées par l'homme - certaines activités industrielles engendrent des eaux usées contenant des quantités importantes en fluorures et qui sont souvent rejetées dans les cours d'eau. La combustion du charbon, le décapage du fer et des aciers, les opérations de galvanisation, l'industrie du verre et les distilleries.

L'utilisation d'engrais phosphatés contenant des fluorures peut contribuer à augmenter la concentration de cet élément dans les sols et dans les eaux souterraines. Le fluorure d'hydrogène peut être relâché dans l'air lors des processus de combustions dans l'industrie.

I.2.2- Impact de la pollution par les fluorures

On distingue deux genres d'impacts : Impact sur la santé humaine, et impact sur l'environnement. Concernant **l'impact sur la santé humaine**, la plupart des aliments contiennent du fluor, principalement les poissons et le thé, mais l'eau consommée est le vecteur principal de l'apport de fluor. L'ion fluorure s'incorpore aux dents et aux os. Les fluorures à faible dose préviennent la carie dentaire, la concentration minimum efficace étant de 0,5 mg/l.

Des concentrations supérieures à 1.5 mg/l favorise la fluorose dentaire; il apparait souvent sous forme d'une modification de l'email dentaire provoquant une fluorose dentaire (taches jaunes ou marron sur l'email), ou bien alors une apparence opaque crayeuse avec des stries ou des piqures. Ce phénomène est connu sous le nom de « Darmous » dans le Sud d'Algérie. Et aussi la fluorose osseuse qui est une condition qui résulte de l'accumulation excessive de fluor dans les os, entraînant des changements dans la structure des os et les rendant extrêmement fragiles et cassants. Les premiers stades de fluorose osseuse se caractérisent par

une masse osseuse accrue détectable aux rayons x. Si l'apport en fluorures reste très élevé durant de nombreuses années, les changements au niveau des os peuvent entraîner une raideur et des douleurs au niveau des articulations. La forme la plus sévère de fluorose osseuse est connue sous le nom de "fluorose osseuse invalidante" et peut se traduire par une calcification des ligaments, une immobilité, une perte de muscles ainsi que des problèmes neurologiques liés à la compression de la moelle épinière.



Figure 1: Cas de fluorose dentaire et osseuse

Une eau contenant une concentration de fluorure entre 3 et 6 mg/l, peut provoquer la fluorose du squelette (douleurs osseuses et articulaires accompagnées de déformations) [4]. La fluorose osseuse peut causer une foule de problèmes dont l'ostéoporose et un risque élevé de fracture.

La fluoration de l'eau est déconseillée car elle peut entraîner un dépassement global du fluor ingéré par le biais de l'eau, des aliments, mais aussi du fait de l'emploi de certains produits d'hygiène (dentifrices fluorées).

Concernant **l'Impact sur l'environnement**, on peut le définir comme suite, lorsque le sol est emporté sous l'effet du vent, le fluor est dispersé dans l'air et il retombe finalement sur le sol ou dans l'eau puis il se dépose dans les sédiments. Une fois déposé sur le sol, le fluor se lie fortement aux particules. Quand le fluor est lié à de très petites particules, il peut rester dans l'air pendant une longue période. Dans l'environnement, le fluor peut changer de forme. Le fluor que l'on trouve dans le sol peut s'accumuler dans les plantes. La quantité absorbée par les plantes dépend du type de plante, du type de sol et de la quantité et la forme de fluor

présent dans le sol. Pour les plantes qui sont sensibles aux expositions de fluorures, même des concentrations faibles peuvent entraîner des dommages et gêner la croissance. Les animaux qui consomment des plantes contenant du fluor peuvent accumuler des quantités importantes dans leur organisme. Les fluorures s'accumulent d'abord dans les os. Un animal exposé à des concentrations importantes de fluorure souffre de caries et de dégradation des os. Trop de fluor peut aussi perturber le développement des griffes.

I.3 NORMES ET RECOMMANDATIONS

Afin d'éviter les effets toxiques des fluorures, différentes législations ont fixé des concentrations maximales en fluor en fonction de la température ambiante.

I.3.1 Critère de l'Organisation Mondiale de la Santé

L'OMS a admis que la concentration maximale de fluorures dans les eaux de consommation est de 0,8 à 1,7 mg/l selon la moyenne de température de la région considérée. Ainsi d'après l'OMS, les normes relatives à quelques régions sont comme indiquées dans le tableau suivant :

Tableau I.2 : Les normes dans quelques régions [3]

Région	Normes (mg/l)
Etats-Unis	0,4
Canada	1,5
Europe	1,5

I.3.2 Situation du fluor en Algérie

Concernant l'Algérie et d'après l'OMS, les normes relatives varient entre 0,6 et 0,8 mg/l en ions fluorures [5]. Dans le sud du pays, l'alimentation en eau potable est assurée par des eaux souterraines provenant des nappes du continental intercalaire et des nappes les plus exploitées du complexe terminal, dont la teneur en fluor dépasse dans la plupart des régions les normes.

Ces eaux constituent par ailleurs l'unique source d'approvisionnement en eau de consommation de ces régions. En conséquence, plusieurs centaines de milliers d'habitants vivent en danger de la fluorose.

Par sa situation privilégiée, l'Algérie dispose du plus grand gisement solaire du bassin méditerranéen. La durée moyenne d'ensoleillement du territoire algérien dépasse les 2000 heures annuelles, pour atteindre près de 3500 heures d'ensoleillement dans le désert du Sahara. Le total d'énergie reçue est estimé à 169400 TWh/an, soit 5000 fois la consommation d'électricité annuelle du pays. Le potentiel du pays en énergie solaire est très important mais reste toujours inexploité le marché du solaire est prometteur et sa promotion constitue l'un des axes de la politique énergétique et environnementale du pays. Donc même si l'Algérie peut gagner beaucoup dans cet investissement, il doit avoir une stratégie pour contrer le problème des rejets des fluorures et des nitrates.

Bien qu'assez rares, des études épidémiologiques donnent une idée éloquente de la fluorose dentaire et squelettique dans la partie orientale du Sahara septentrional. On peut constater dans la plupart des régions un taux considérablement élevé de fluorure dans l'eau de consommation. Cela peut se voir clairement dans le tableau suivant :

Tableau I.3 : Teneur en fluor dans l'eau du sud algérien [3]

Région	Point d'eau	F ⁻ (mg/l)
El-Oued	Guemmar	4,30
	Kourine	1,73
	Sahane Berry	0,80
Ouargla	Forage N'Goussa	1,47
	Sokra	1,50
	Romania El- Bour	0,65
Touggourt	Sidi Mahdi	1,76
	El Goug	3,08
Biskra	Ouled Djellal n°1	0,65
	El- Hadjeb	2,41
	El- Alia Sud	1,33

De plus, ces études s'accordent à attribuer l'apparition de cette toxicité aux fluorures contenus dans les eaux de consommation et partiellement aux aliments riches en fluor tels que le thé, les dattes et certains légumes arrosés par des eaux très fluorées [6].

I.4 ANALYSE ET ELIMINATION DES FLUORURES

Etant donné l'attribution de la toxicité aux fluorures contenus dans les eaux de consommation et comme rejets dans certaines industries. Il est recommandé de bien analyser les fluorures pour pouvoir les éliminer.

I.4.1 Analyse des fluorures

Deux méthodes sont utilisées dans l'analyse des fluorures : la méthode potentiométrique et la méthode Chromatographie ionique avec détecteur conductimétrique.

La méthode potentiométrique qui utilise une électrode sélective, peut être utilisée pour la mesure des fluorures totaux solubilisés dans les eaux de boisson, les eaux souterraines, les eaux de surface, les eaux usées domestiques et industrielles et dans les extraits de sol. Cette méthode est utilisée dans ce travail expérimental.

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

Les cations polyvalents (Fe^{3+} et Al^{3+} par exemple) interfèrent en formant des complexes avec les fluorures. Ces complexes ne sont pas détectés par l'électrode sélective. Le pH de l'échantillon est très important, les hydroxydes peuvent interférer significativement si ces derniers sont présents à une certaine concentration. Cette interférence peut être évitée par ajout de TISAB en ajustant le pH à 5 – 5,5 [7].

La température est un facteur important dans la mesure, celle-ci peut influencer le potentiel de l'électrode. Toutefois, les étalons et les échantillons doivent être équilibrés à la même température (± 1 °C). Des concentrations en fluorures de 0.025 à 500 mg/l peuvent être détectées.

La méthode Chromatographie ionique avec détecteur conductimétrique est appliquée pour déterminer les fluorures dans les eaux souterraines, les eaux de surface et les eaux potables. Le domaine d'application pour les fluorures se situe entre 0,03 et 5 mg/L.

L'échantillon d'eau contenant les fluorures est injecté et entraîné par une solution de carbonates et de bicarbonates dans une colonne chromatographique (échange d'anions). Les fluorures présents dans l'échantillon sont séparés des autres ions en fonction de leur affinité relative pour le matériel de la colonne. Ils sont identifiés à partir de leur temps de rétention et dosés à l'aide d'un détecteur conductimétrique. La conductivité mesurée est proportionnelle à la concentration des fluorures dans l'échantillon [8].

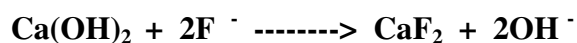
Une variation du temps de rétention des analytes peut être observée lorsqu'un échantillon possède un fort potentiel ionique (forte concentration de minéraux ou dureté élevée). Cette variation est causée par une surcharge des sites échangeurs d'ions de la colonne de séparation. L'échantillon devra être conservé à 4 °C. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 28 jours.

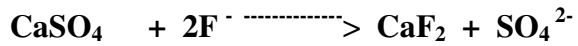
I.4.2 Elimination des fluorures

Beaucoup de méthodes sont utilisées pour l'élimination des fluorures. Dans **la méthode de précipitation**, les contaminants dissous dans l'eau sont transformés en précipités solides en réduisant leur solubilité, ceci en utilisant quelques agents chimiques adéquats [9].

Dans le cas des fluorures, les sels de calcium comme Ca(OH)_2 , CaCl_2 , CaSO_4 , sont les plus utilisés pour précipiter ces ions, sous forme de produit insoluble CaF_2 dans l'eau. Les précipités ainsi formés seront facilement retirés de la surface de l'eau.

Les réactions mises en jeu sont [10] :



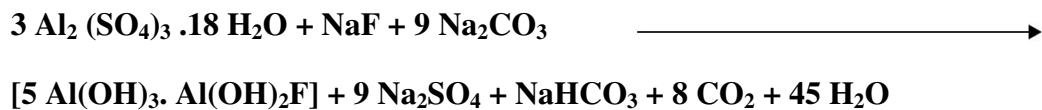


Les différentes étapes cinétiques étant :

- Une étape de germination
- Une étape de précipitation proprement dite
- La séparation des précipités formés

La méthode de coagulation floculation est un procédé physico-chimique qui permet l'élimination de particules en suspension de très petit diamètre (colloïdes). La coagulation a pour but principal de déstabiliser les particules en suspension, c'est-à-dire de faciliter leur agglomération. En pratique, ce procédé est caractérisé par l'injection et la dispersion de produits chimiques. La floculation a pour but de favoriser, à l'aide d'un mélange lent, les contacts entre les particules déstabilisées. Ces particules s'agglutinent pour former un floc qu'on pourra facilement éliminer par décantation.

L'élimination des fluorures par procédé de coagulation-floculation en utilisant le sulfate d'aluminium suit la réaction :



La méthode appelée : résines échangeuses d'ions, l'échange d'ions est un procédé qui utilise des résines ioniques qui ont une affinité pour les fluorures. Ces résines sont largement utilisées dans l'industrie et permettent l'élimination jusqu'à 96% de fluorures des eaux usées industrielles [11]. Cependant, le principal inconvénient de cette méthode réside dans le fait que ces résines sont utilisables uniquement pour de petites concentrations et requièrent un temps de réaction relativement long. Les problèmes de coûts de régénération des résines limitent aussi l'utilisation de ce procédé.

Comme il existe plusieurs **techniques membranaires**, parmi elles **l'osmose inverse**. Cette technique appelée aussi hyper-filtration est une méthode de purification de l'eau qui repose sur l'utilisation de membranes. Cette méthode a déjà prouvé son efficacité pour

l'élimination des fluorures. En effet, l'élimination de plus de 90 % des fluorures de l'eau en une seule étape par osmose inverse, indépendamment de la concentration initiale a été démontrée [12].

Il y'a aussi **la méthode d'électrodialyse** qui est un procédé impliquant le transport préférentiel des ions à travers des membranes échangeuses d'ions sous l'influence d'un champ électrique ; celui-ci a longtemps été appliqué à des fins industrielles (dessalement d'eau de mer et d'eau saumure), pour l'élimination des acides et sels à partir de solutions, pour la séparation et la concentration d'acides, ainsi que pour l'épuration d'eau [13].

L'application de l'électrodialyse pour l'élimination d'espèces ioniques de l'eau semble prometteuse. De plus, son application pour le traitement des rejets riches en fluorures est simple (pas de production de boue, sous-produits,...etc...).

L'électrocoagulation qui est une autre méthode d'élimination des fluorures, est basée sur le principe des anodes solubles. Il s'agit d'imposer un courant (ou potentiel) entre deux électrodes (fer ou aluminium) immergées dans un électrolyte contenu dans un réacteur pour générer, in situ, des ions (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+}), susceptibles de produire un coagulant en solution et de provoquer une coagulation – floculation des polluants que l'on souhaite éliminer.

Le champ électrique crée un mouvement d'ions et de particules chargées. Cette action permet de rassembler les matières en suspension sous forme de floes qu'on élimine ensuite par un procédé physique classique (décantation, flottation, filtration).

L'électrocoagulation a été considérée comme alternative aux procédés comme la précipitation ou la coagulation- floculation classique pour l'élimination des fluorures. En effet, cette technique permet de réduire les quantités de boues produites par les procédés chimiques classiques, de plus c'est une méthode qui ne requière pas l'ajout d'additifs et facile à mettre en œuvre. Cependant, l'électrocoagulation est une technique émergente qui a été mise au point à l'échelle laboratoire et semi-pilote seulement [14].

Le principe de l'autre **méthode appelée électro-sorption** consiste en l'application d'un potentiel électrique entre des paires d'électrodes afin de forcer les cations et les anions

vers les électrodes de charge opposée. Les ions sont retenus dans la double couche électrique formée sur la surface des électrodes.

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

L'électro sorption est un procédé intéressant d'un point de vue énergie, il fonctionne à faible potentiel (environ 1-1,5 V) comparé aux procédés conventionnels tels que la distillation thermique, l'osmose inverse, l'échange ionique et l'électrodialyse [15]. C'est aussi une technologie verte, qui ne nécessite aucun agent chimique pour la régénération.

I.5 LA TECHNIQUE DE L'ADSORPTION

L'adsorption qui est la méthode utilisée dans ce travail de recherche, est considérée comme un phénomène de surface par lequel des atomes, des ions ou des molécules (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant) ; où l'adsorbant est un matériau qui a été optimisé pour un certain type d'adsorption depuis une phase gazeuse - liquide ou une solution solide. . Il n'existe donc pas une unique liste de caractéristiques permettant de définir un adsorbant, mais plutôt un très grand nombre de types de matériaux pouvant avoir des propriétés très différentes. Les propriétés que l'on peut définir sont:

- la capacité d'adsorption qui peut être liée à la surface spécifique ou au volume poreux;
- l'énergie d'interaction qui conditionne le caractère plus ou moins réversible de l'adsorption, une énergie trop importante peut défavoriser une régénération de l'adsorbant par désorption;
- la cinétique d'adsorption peut être un paramètre essentiel dans certains procédés tels que la séparation de gaz par inversion de pression.

Donc l'adsorption est un phénomène de surface défini comme étant l'augmentation de la concentration d'un composé donné à l'interface entre deux phases [16]. L'adsorption est l'une des techniques efficaces et économiques pour le traitement de solutions à faible concentration en polluants. Bien que le charbon actif, adsorbant le plus utilisé pour le traitement de l'eau, il reste très coûteux dus aux opérations de régénération. Toutefois, il

existe d'autres matériaux moins coûteux pouvant remplacer le charbon actif (serpentine, alumine activée, bentonite, et différents argiles).

L'adsorption était utilisée depuis très longtemps dans la vie pratique, principalement par l'usage du charbon actif dans des applications médicales ou pour la purification d'eau. Les premières applications industrielles furent liées à l'adsorption sélective permettant la séparation de composés gazeux ou liquides, ouvrant la voie à de nombreuses applications telles que la purification d'eau ou d'air.

On distingue deux phénomènes durant le déroulement de l'adsorption : l'adsorption physique ou physisorption qui est en général réversible et l'adsorption chimique ou chimisorption qui est souvent irréversible.

Les capacités des matériaux à adsorber les différents constituants d'un mélange constituent le facteur le plus déterminant pour les performances de la majorité des procédés d'adsorption. Il est par conséquent essentiel de bien connaître les propriétés d'équilibre adsorbat-adsorbant pour pouvoir concevoir et dimensionner correctement les procédés d'adsorption.

Pour décrire l'équilibre d'adsorption à l'interface liquide / solide, on exprime la quantité de soluté adsorbée à l'équilibre par unité de masse d'adsorbant X , en fonction de la concentration restante en solution à l'équilibre C . Une fonction de ce type représente une isotherme d'adsorption et définit l'équilibre thermodynamique à une température constante. L' isotherme d'adsorption est donc une courbe qui représente la variation de X en fonction de $\text{Log } C$.

Dans le cas où l'adsorbat est en solution dans un solvant, les interactions électrostatiques peuvent jouer un rôle très important. Dans ce cas, l'isotherme d'adsorption sera fortement influencée par le pH de la solution car il peut modifier la charge de surface de l'adsorbant et la polarité des espèces en solution.

II. Partie expérimentale

II.1 MATERIEL ET METHODES

Cette partie concerne la description du matériel utilisé lors de la préparation des différents moyens et produits nécessaires au projet, ainsi que les différentes méthodes d'analyses.

II.1.1 Préparation de l'os bovin

Cette étape préparatoire consiste en la production de charbon d'os bovin. Elle est réalisée de la manière suivante : Le ramassage de l'os bovin qui s'est fait dans différentes boucheries de mon quartier de Baba Hassen.



Figure II.1 : Matériel brut récupéré : l'Os bovin

Ainsi vient le nettoyage de ces os de tout ce qui reste de viande et graisse en les mettant dans une eau bouillie pour faciliter le nettoyage avec un couteau. Avant le broyage, les os sont fragmentés en petit morceaux en utilisant une massette et un pointeau, et c'était l'étape la plus difficile.

L'étape d'après concerne le séchage, dont la première était à l'air libre pour éliminer le maximum de mauvaises odeurs et de l'humidité. Ces trois étapes sont faites à la maison et ont durées deux semaines (en moyenne de 6 heures de travail par jours).



Figure II.2 : Os bovin après fragmentation et séchage

La deuxième étape de séchage s'est faite dans des étuves de séchage de l'université à 100 ° C pour des durées de quatre heures, qui a nécessité 9 manipulations pour la grande quantité d'os utilisée et la non disponibilité régulière de l'étuve.

Le broyage s'est fait avec le broyeur « LOS ANGELES » du département de Génie civil de l'université, qui est équipé d'un grand cylindre en acier et de 12 boules en acier aussi. Il a une vitesse constante de 33 tours par minute, avec un palier qui emmène les boules jusqu'à une hauteur désignée, et par simple gravité les boules en tombant écrasent la matière.



Figure II.3 :Broyeur « LOS ANGELES » et boules d’acier du broyeur

II.1.2 Incinération de l’os bovin

L’étape finale de préparation du charbon d’os est l’incinération de l’os broyé dans le four "Nobertherm " de l’université. Des quantités de 100 gr d’os broyés sont préparées. Nous avons fait varier la température et le temps d’incinération de façon à avoir plusieurs échantillons de charbon d’os.

Les valeurs de température et de temps utilisées dans l’incinération sont indiquées dans le tableau suivant :

Tableau II.1 : température et durée d’incinération d’os de bovin

Durée	300°C	400°C	600°C
1 Heure	X	X	X
2 Heures	X	X	X
4 Heures	X	X	X

II.1.3 Essais d'adsorption

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

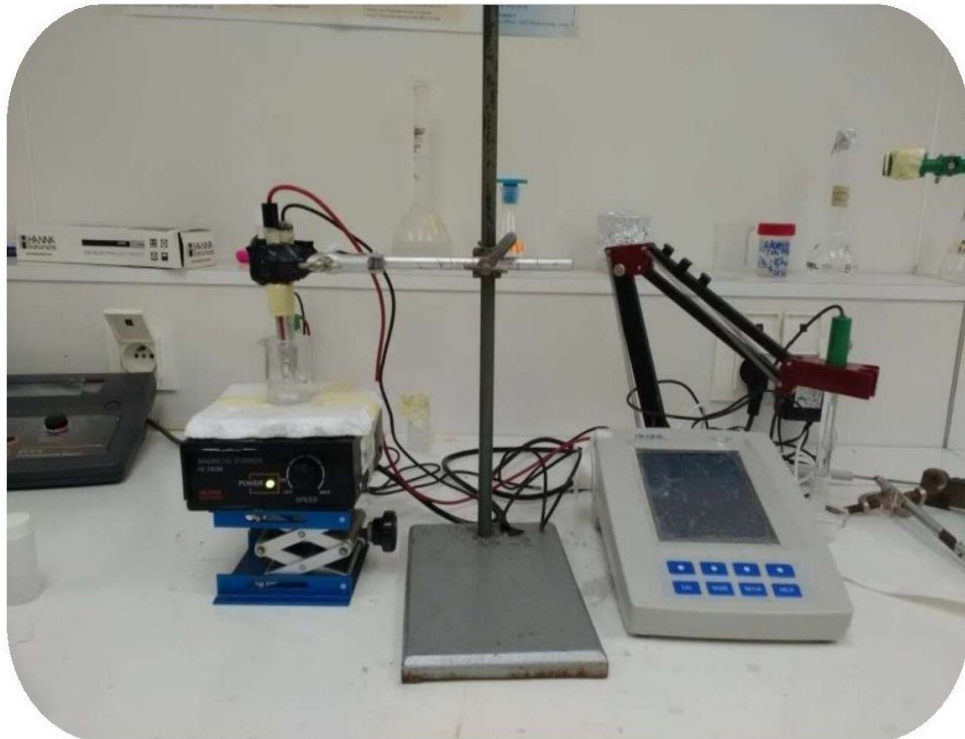


Figure II.4 : Potentiomètre

On utilise le matériel suivant :

- Electrode sélective aux ions fluorures HI 4110, avec deux électrodes : électrode de référence et électrode de fluor avec un cadran de lecture.
- Agitateur magnétique HI 190 M.
- Support Métallique.

On utilise des étalons à différentes concentrations (1, 4, 10, 15, 20). On prend des quantités de 5 ml de chaque solution, on rajoute à chacune d'elle 5ml de la solution TISAB

(voir p 16) ; qui est utilisée pour éliminer l'effet des métaux présents dans la solution.

On agite les échantillons et on mesure le potentiel électrique de chacun. On trace la courbe du potentiel électrique E_{CS} par rapport au $\text{Log } C$.

Ainsi avec la courbe obtenue ; qui est une droite de la forme

$E = a \log C + b$ où E est le potentiel électrique de la solution et $\log C$ est la concentration en ions fluorures en temps T . On obtient dans les expériences d'adsorption des potentiels électriques des solutions choisies par rapport au temps d'agitation. Ces potentiels sont convertis en concentrations du fluor par l'utilisation de l'équation de l'étalonnage de manière

$$\text{Log}C = \frac{E-b}{a}$$

Remarques : - Pour réaliser une mesure précise, tous les échantillons doivent être à la même température (température ambiante).

- Les agitateurs magnétiques peuvent produire de la chaleur et changer la température de la solution, donc faire les expériences à la même vitesse d'agitation pour garder les mêmes conditions de travail.

- Rincez toujours l'électrode avec de l'eau distillée et séchez-la entre les mesures.

- Vérifiez toujours qu'autour des électrodes il n'y a pas de bulles d'air après immersion dans l'échantillon.

Un litre de solution mère de NaF à 40 mg/L en F est préparée à partir de laquelle plusieurs dilutions sont réalisées : 1, 4, 10, 15, 20,... mg/L.

II.2 Résultats de la partie expérimentale

Cette partie présente les résultats obtenus accompagnés des difficultés de travail causées par le manque de matériels et aux essais à de très basses concentrations.

II.2.1 Résultats de l'étape préparatoire

Les résultats obtenus dans la partie préparatoire sont rassemblés dans le tableau suivant :

Tableau II.2 : Résultats de l'étape préparatoire

Quantité d'os de bovin ramassée	15 kg
Quantité d'os de bovin après séchage	12,800 kg
Quantité après séchage à 100 °C	9,200 kg
Quantité obtenue après broyage	3,400 kg

Neuf spécimens d'os de bovin broyé et séché sont préparés à 100gr, puis sont incinérés à différentes températures et temps, les quantités des spécimens obtenues sont indiquées dans le tableau suivant :

Tableau II.3 : Masse des spécimens de charbon d'os

	300°C	400°C	600°C
1heure	67.8 gr	58.80 gr	58.25 gr
2heures	62.3 gr	58.36 gr	58.56 gr
4heures	61.8 gr	57.23 gr	56.30 gr

On remarque que plus la température d'incinération est élevée plus la quantité de charbon obtenue est moindre.

II.2 Résultats des expériences

La courbe obtenue après étalonnage de la solution représente le potentiel électrique de la solution en fonction du Log de la concentration du fluor dans la solution :

$$E = f(\text{Log } C)$$

Etalonnage de la solution :

Tableau II.4 : Exemple de résultats d'étalonnage

C(mg/l)	Log C	E(mV)
1	0	-301,1
4	0,60205999	-326,5
10	1	-348
15	1,17609126	-359,3
20	1,30103	-366,5

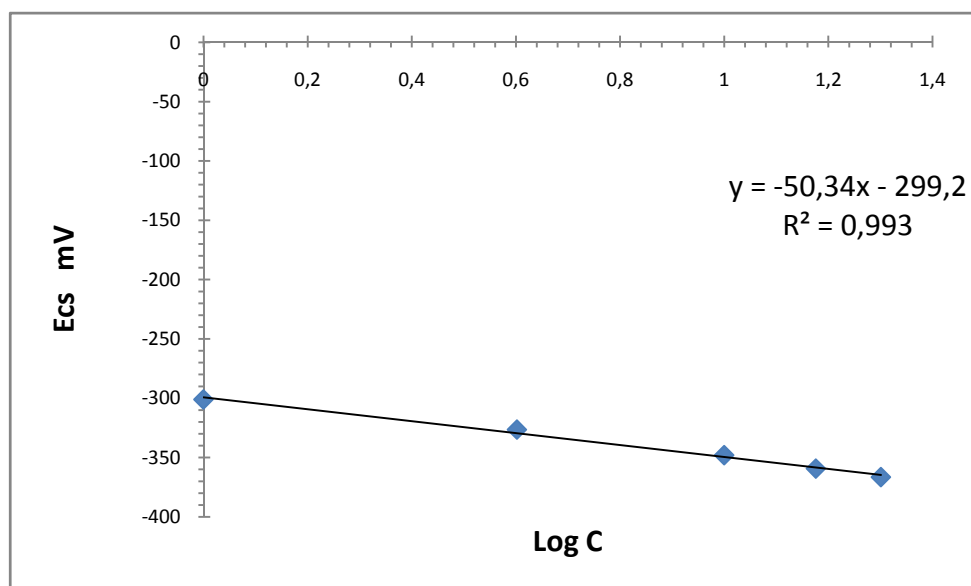


Figure II.5 : graphe d'étalonnage

On obtient l'équation de la courbe d'étalonnage de la forme :

$$y = -50,34 x - 299,2$$

Où x est le Log de la concentration du fluor et y est le potentiel électrique de la solution.

Une solution de 250 ml d'eau distillé avec du NaF à concentration de 4mg/l est diluée de la solution mère (voir p 29). On rajoute 2 gr de l'adsorbant ; os bovin calciné aux différentes températures et temps sélectionnés (voir p 28).On met le bécher sous agitation avec un agitateur de nom " stuart " à la vitesse 3, et on note les différents potentiels électriques (E) de la solution par rapport au temps.

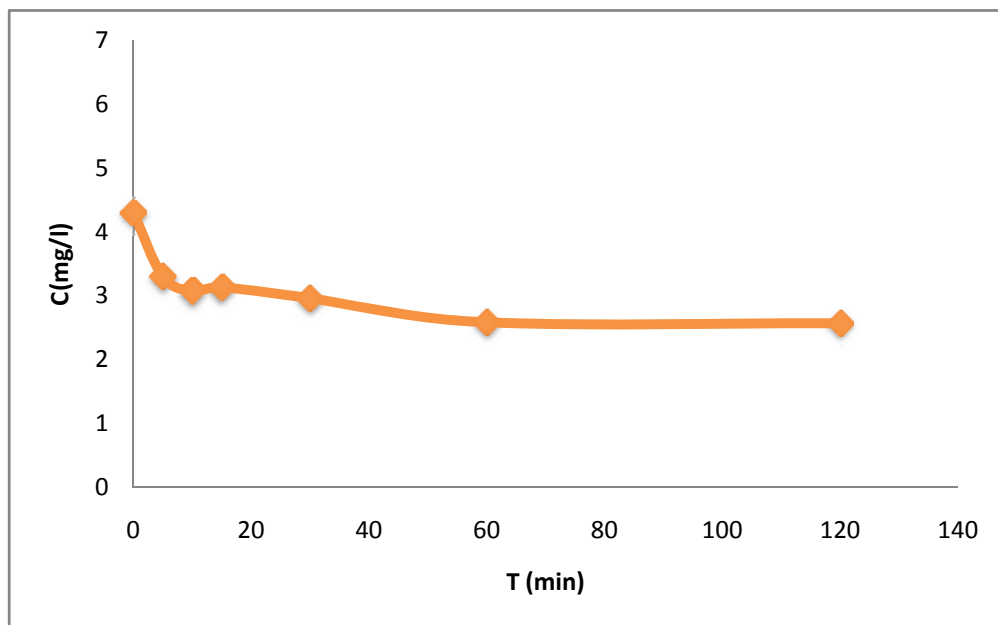
On obtient les résultats de la première manipulation avec l'échantillon préparé à 300°C au bout d'une heure (300° C – 1heure).

On Mesure du pH à t_0 : 8,79 et t_f : 7,75.

La concentration du Fluor est obtenue par l'utilisation de l'équation de l'étalonnage :

$$E = -50,34 \text{ LogC} - 299,2 \implies \text{LogC} = \frac{-E-299,2}{50,34}$$

On obtient le graphe suivant pour l'adsorption du premier échantillon :



FigureII.6 : Adsorption de l'échantillon(300°C - 1heure)

On note que la courbe représente la bonne réalité de l'adsorption avec une diminution du fluor dans la solution (donc adsorbé), et un équilibre net à la fin de l'expérience.

Une deuxième manipulation avec l'échantillon (300°C - 2hr) est faite donnant les résultats suivants :

La mesure du pH à t_0 : 8,80 et à t_f : 7,77.

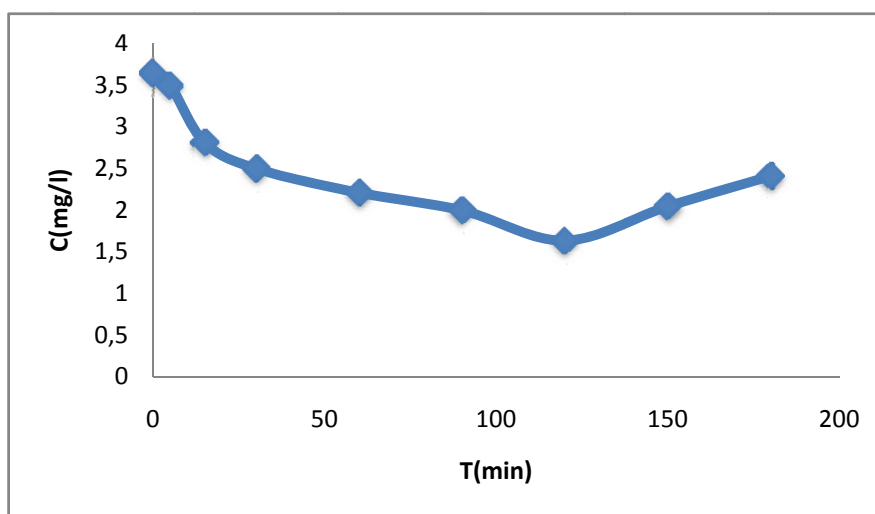


Figure II.3 : Adsorption de l'échantillon (300° - 2heures)

On note Une nette adsorption suivie d'une désorption dans ce graphe, c'est-à-dire le fluor s'est libéré de l'adsorbant ou une réversibilité à partir de la concentration 1,6 gr/l dans l'expérience.

Une troisième manipulation avec l'échantillon (300°C - 4hr) est faite donnant les résultats suivants :

La mesure du pH est : à t_0 pH = 8,83 et à t_f pH = 7,80

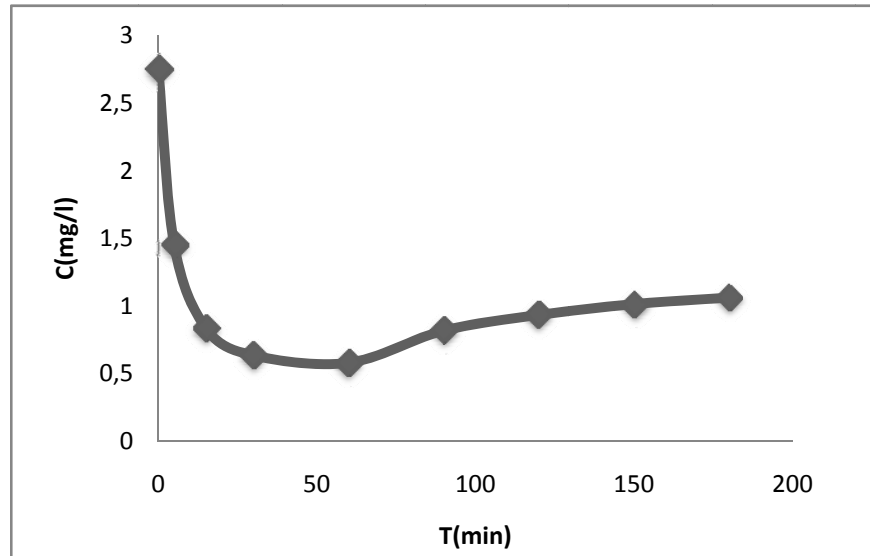


Figure II.8 : Adsorption de l'échantillon (300°C -4heures)

On remarque qu'après une adsorption claire, une remontée de la concentration du fluor dans la solution par rapport au temps pour ces deux dernières expériences ; c'est-à-dire une désorption causée peut être par des erreurs de manipulations, ce qui me fait refaire cette expérience et ainsi avoir une 2^{ème} lecture.

Une quatrième manipulation avec, donc le même échantillon (300°C - 4hr) est refaite.

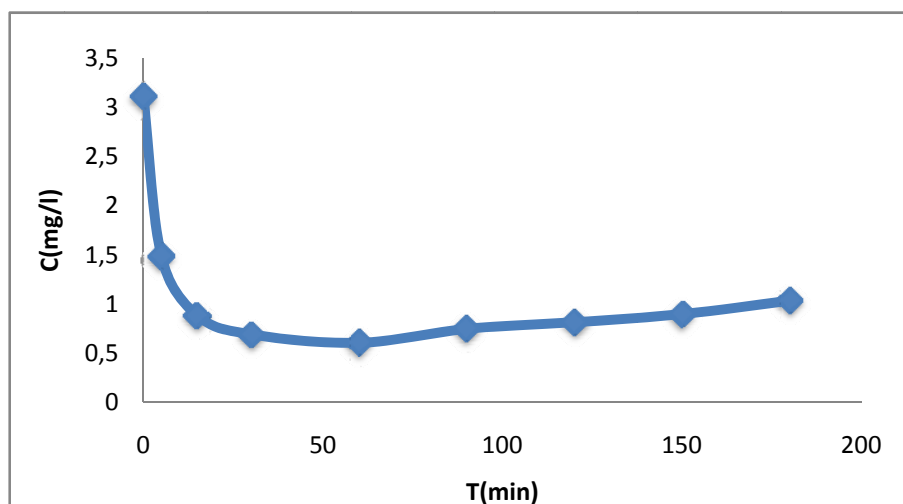


Figure II.9 : Adsorption de l'échantillon (300°C -4heures) refaite

On remarque le même constat, donc ce n'est pas une erreur de manipulation mais une désorption due aux autres effets chimiques comme l'effet du pH, ou la réversibilité de l'adsorption.

La courbe d'étalonnage est refaite chaque semaine pour essayer d'avoir les mêmes conditions de travail et accéder à de bons résultats.

La nouvelle équation à utiliser est :

$$y = -53,06 x - 288,7 \implies x = \frac{-y - 288,7}{53,06}$$

Une cinquième manipulation est faite avec l'échantillon (400° -1hr)

On mesure du pH au début et à la fin de la manipulation à t_0 : 8,59 et t_f : 7,65.

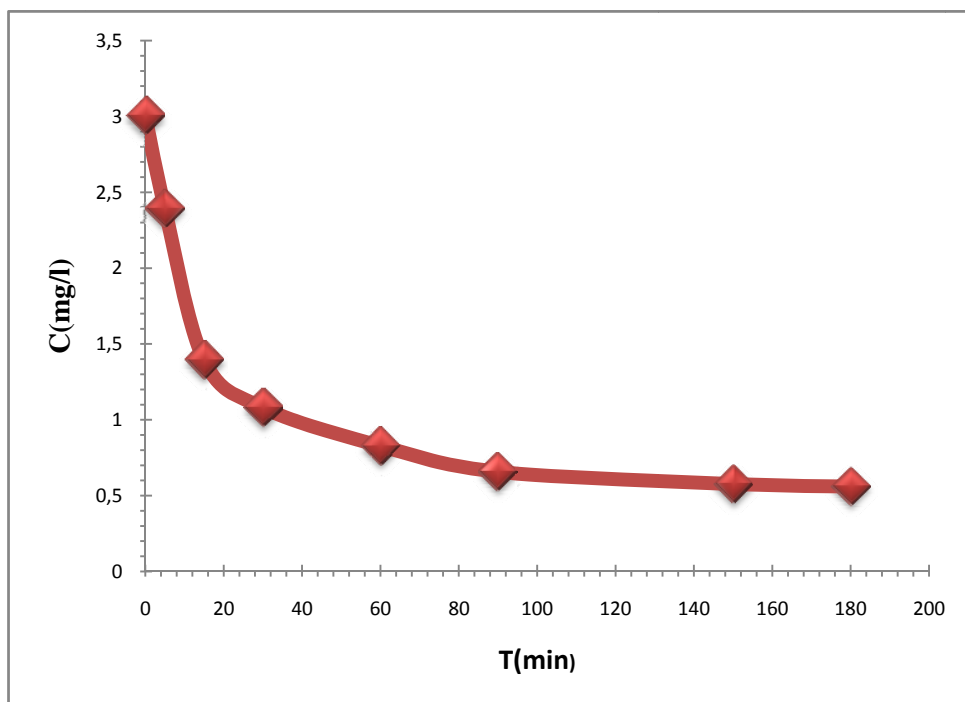


Figure II.10 : Adsorption de l'échantillon (400° -1heure)

On observe comment le graphe montre une adsorption claire avec un bon équilibre remarquable à la fin de l'expérience avec une valeur remarquable de la

concentration avoisinant 0,5mg/l.

Une septième manipulation avec l'échantillon (400° C - 2hr) est faite donnant les résultats suivants :

On mesure la valeur du pH à t_0 : 8,69 et t_f : 7,45.

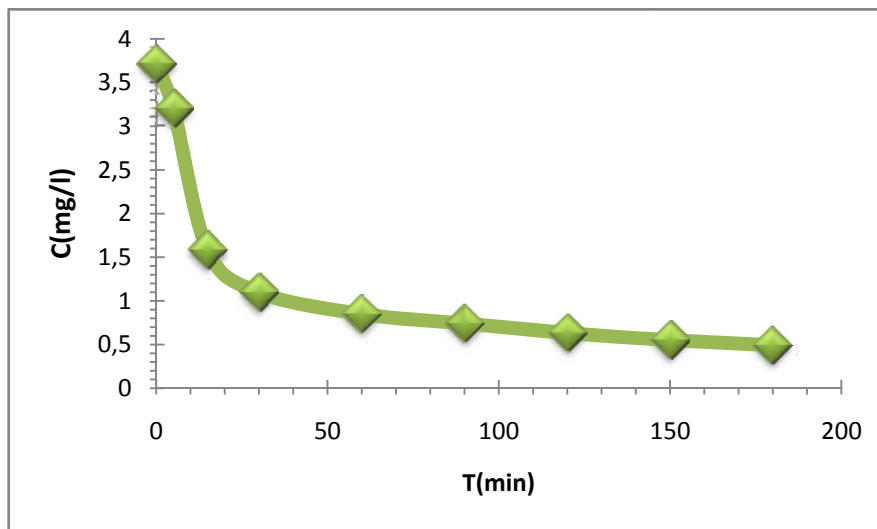


Figure II.11 : Adsorption de l'échantillon (400° - 2heures)

On constate clairement que le graphe montre une adsorption avec un équilibre à la fin de l'expérience.

Une huitième manipulation avec l'échantillon (400° C - 4hr) est faite donnant les résultats suivants :

Mesure du pH à t_0 : 8,49 et t_f : 7,70.

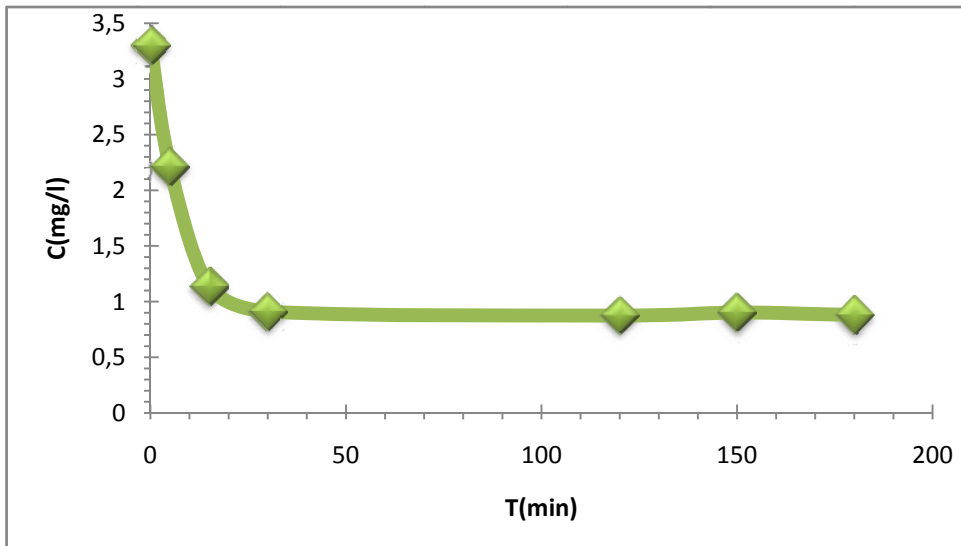


Figure II.12 : Adsorption de l'échantillon (400° -4heures)

On note que l'adsorption dans cette courbe est parfaite avec un équilibre à une concentration de 0,9mg/l.

Une neuvième manipulation avec l'échantillon (600° C - 1hr) est faite donnant les résultats suivants :

On note la valeur du pH à t_0 : 8,32 et t_f : 7,51.

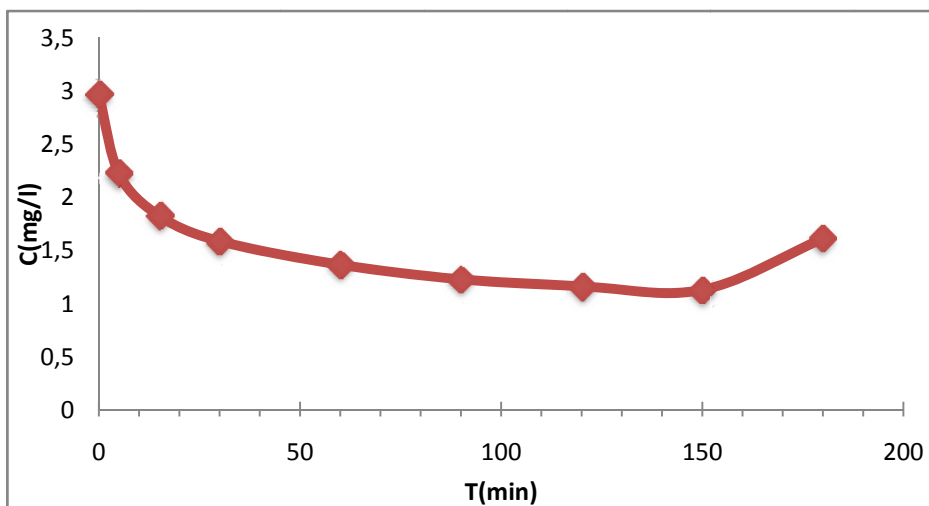


Figure II.9 : Résultats d'adsorption de l'échantillon (600°C-1heure)

On note une bonne adsorption suivie dans ce cas d'une désorption donc la réversibilité de l'expérience.

Une dixième manipulation avec l'échantillon (600° C - 2heures) est faite donnant les résultats suivants :

On mesure la valeur pH à t_0 : 8,60 et t_f : 7,28.

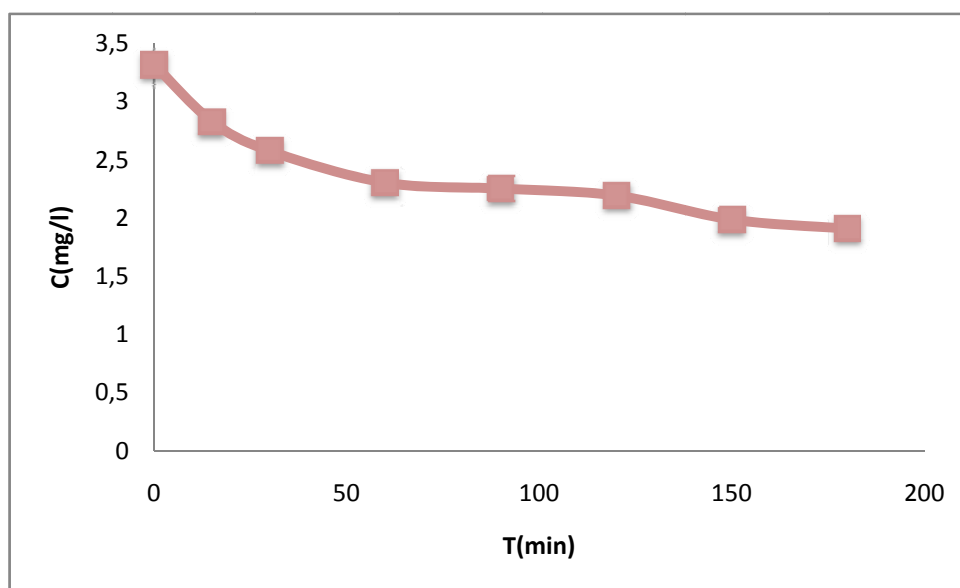


Figure II.14 : Résultats d'adsorption de l'échantillon (600°C-2heures)

On note une adsorption régulière avec une limite considérée faible qui est aux alentours de 2mg/l.

Une dixième manipulation avec l'échantillon (600° C - 4heures) est faite donnant les résultats suivants :

On mesure la valeur pH à t_0 : 8,71 et t_f : 6,62.

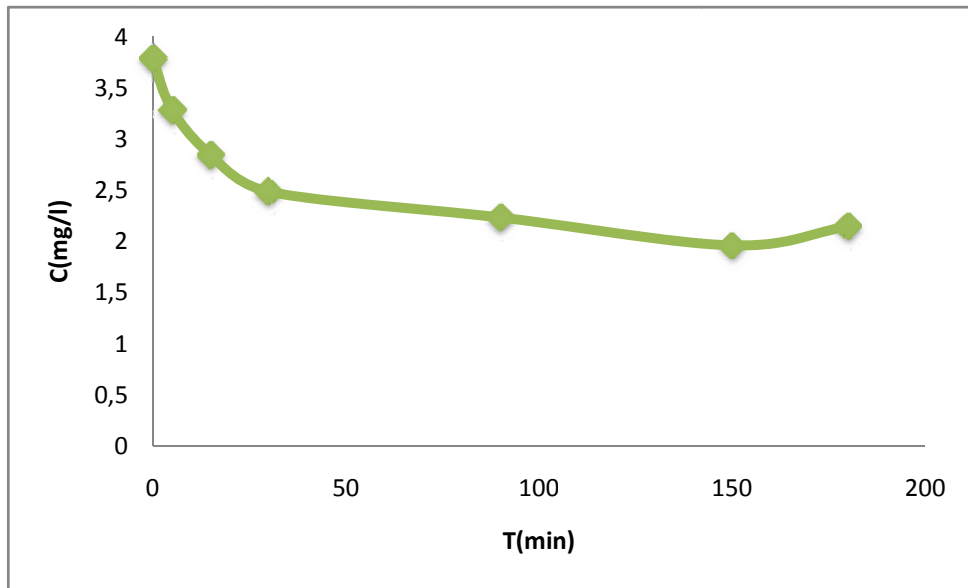


Figure II.15 : Résultats d'adsorption de l'échantillon (600°C-4heures)

Une désorption est obtenue dans cette manipulation après une bonne adsorption, donc la réversibilité de l'expérience dans ce cas aussi.

II.3 DISCUSSION ET INTERPRETATION

La préparation du charbon d'os bovin consistant en le ramassage, le nettoyage, la fragmentation, le séchage à l'air libre et dans l'étuve, le broyage, et l'incinération, nécessite un grand effort et un long temps. L'incinération de l'os bovin dégage de grandes mauvaises odeurs même avec un grand nettoyage.

L'obtention des courbes d'étalonnages est difficile avec les basses concentrations, nécessitant ainsi plusieurs essais et beaucoup d'attention.

L'adsorption s'est faite bien avec tous les échantillons ; donnant une diminution du fluor à la fin de la manipulation avec pour la moitié des cas un équilibre ; c'est-à-dire c'est la limite de l'adsorption donc les concentrations sont constantes, avec quelques points erronés des courbes obtenues dû aux erreurs de manipulation et la grande précision nécessaire au travail avec les basses concentrations.

On a obtenu des palier ou la concentration minimale se stabilise pour plus de la moitié des échantillons. On peut constater clairement la différence dans les résultats de la concentration minimale (du palier) des différentes manipulations par rapport aux conditions de préparation des échantillons dans le tableau qui suit :

On calcule la masse du fluor adsorbée (m) :

masse adsorbée (m) = masse initiale (m₀) – masse finale (m_f)

où : m_f est la masse restante du fluor dans la solution

$$C_f = \frac{m_f}{V} \implies m_f = C_f \times V \quad \text{où} \quad V = 250 \text{ ml} = 0,25 \text{ litre}$$

$$C_0 = \frac{m_0}{V} \implies m_0 = C_0 \times V$$

Tableau II.5 : Résultats des calculs des masses

Conditions	C_f (mg/l)	m_f (mg)	C_0 (mg/l)	m_0 (mg)	m (mg)
300°C-1hr	2,56	0,640	4,30	1,075	0,435
300°C-2hr	1,63	0,408	3,65	0,912	0,504
300°C-4hr	0,58	0,145	2,76	0,690	0,545
400°C - 1hr	0,56	0,140	3,00	0,750	0,610
400°C - 2hr	0,49	0,122	3,71	0,928	0,806
400°C - 4hr	0,71	0,178	3,30	0,825	0,647
600°C - 1hr	1,13	0,282	2,97	0,742	0,460
600°C - 2hr	1,90	0,475	3,32	0,830	0,355
600°C - 4hr	1,96	0,490	3,79	0,948	0,458

On constate à partir de ces données là que les meilleures adsorptions sont obtenues respectivement à :

(300°C - 4hr) avec 0,58 mg/l

(400°C - 1hr) avec 0,56 mg/l

(400°C - 2hr) avec 0,49 mg/l

On calcule la capacité d'adsorption (C_{ads}) de chaque manipulation qui est le rapport de la masse du fluor adsorbé en (mg) sur la masse de l'adsorbant

$$\text{en (gr) : } C_{ads} = \frac{\text{masse adsorbée (mg)}}{\text{masse adsorbant (gr)}} = \frac{m}{m_1}$$

où masse adsorbant : $m_1 = 2$ gr

Tableau II.6 : Résultats des calculs des capacités

Condition	m (mg)	C _{ads} (mg/gr)
300°C - 1hr	0,435	0,217
300°C - 2hr	0,504	0,252
300°C - 4hr	0,545	0,272
400°C - 1hr	0,610	0,305
400°C - 2hr	0,806	0,403
400°C - 4hr	0,647	0,323
600°C - 1hr	0,460	0,230
600°C - 2hr	0,355	0,177
600°C - 4hr	0,458	0,229

On constate que les meilleures valeurs de capacité C_{ads} sont obtenues à 400°C , et ces résultats confirment l'exactitude du calcul des masses.

Des mesures de pH sont faites pour chaque manipulation donnant les Résultats suivants :

Tableau II.7 : Mesures et calculs de pH

pH _{t0}	pH _{tf}	pH _{t0} - pH _{tf}	conditions
8,79	7,75	1,04	300°C -1heure
8,80	7,77	1,03	300°C -2heures
8,83	7,80	1,03	300°C -4heures
8,59	7,65	0,94	400°C -1heure
8,69	7,45	1,24	400°C -2heures
8,49	7,70	0,79	400°C -4heures
8,02	7,51	0,51	600°C -1heure
8,60	7,28	1,32	600°C -2heures
8,71	6,62	2,09	600°C -4heures

t_0 : temps de début de la manipulation.

t_f : temps de la fin de la manipulation.

On constate la diminution du pH ; qui reste toujours basique (faible) entre les valeurs 7 et 9 entre le début de la manipulation et sa fin.

Comme on constate que la diminution du pH est aux alentours de 1, sauf pour deux manipulations celles de 0,51 et 2,09 ; les deux valeurs à 600°C.

On considère que la diminution du pH d'une valeur de 1 entre le début de la manipulation et sa fin ne peut pas être la cause de la désorption, vu que cette diminution est la même pour les courbes avec paliers.

Conclusion

La méthode d'adsorption sur le charbon d'os est donc une technique efficace et économique pour le traitement de solutions à faible concentration en polluants. Elle peut être considérée comme intéressante pour la disponibilité de l'adsorbant à de très bas prix (récupération), comme elle participe à la protection de l'environnement par cette récupération.

La température adéquate d'incinération de l'os bovin pour la méthode d'adsorption pour l'élimination des fluorures dans l'eau est donc : 400°C.

On considère que la diminution du pH d'une valeur de 1 ; restant dans la même zone basique (faible), entre le début de la manipulation et sa fin ne peut pas être la cause de la désorption, vu que cette diminution est la même pour les courbes avec paliers.

Comme perspectives futures, Je suggère de s'approfondir sur la température d'incinération de l'os bovin en faisant partager le palier 350°C à 450°C pour définir exactement la température nécessaire à l'incinération et donnant la valeur optimale d'adsorption. Comme il est intéressant et précieux de voir comment le pH est affecté par ce procédé, et quel est son effet dans les différentes conditions d'expérience.

Perspectives futures

Comme perspectives futures, Je suggère :

- L'utilisation du charbon d'os dans des colonnes de filtration d'eau et ainsi définir la hauteur nécessaire de ce charbon.
- De s'approfondir sur la température d'incinération de l'os bovin en faisant partager le palier 350°C à 450°C pour définir exactement la température nécessaire à l'incinération et donnant la valeur optimale d'adsorption.
- Comme il est intéressant et précieux de voir comment le pH est affecté par ce procédé , et quel est son effet dans les différentes conditions d'expérience.

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Propriétés chimiques du fluor	11
Tableau I.2 : Les normes dans quelques régions	15
Tableau I.3 : Teneur en fluor dans l'eau au sud algérien.	16
Tableau II.1 : Température et durée d'incinération d'os bovin	26
Tableau II.2 : Résultats de l'étape préparatoire	29
Tableau II.3 : Masse des spécimens de charbon d'os	29
Tableau II.4 : Exemple de résultats d'étalonnage	30
Tableau II.5 : Résultats des calculs des masses	40
Tableau II.6 : Résultats des calculs des capacités d'adsorption	41
Tableau II.7 : Mesures et calculs du pH	41

Liste des figures

Figure I.1 : Cas de fluorose dentaire et osseuse	8
Figure II.1 : Matière brute récupérée	24
Figure II.2 : Os bovin après fragmentation et séchage	25
Figure II.3 : Broyeur « LOS ANGELES » et ses boules d'acier	26
Figure II.4 : Potentiometre	27
Figure II.5 : Graphe d'étalonnage	30
Figure II.6 : Graphe d'adsorption de l'échantillon (300°C-1heure)	31
Figure II.7 : Graphe d'adsorption de l'échantillon (300°C-2heures)	32
Figure II.8 : Graphe d'adsorption de l'échantillon (300°C-4heures)	33
Figure II.9 : Graphe d'adsorption de l'échantillon (300°C-4heures) bis	33
Figure II.10 : Graphe d'adsorption de l'échantillon (400°C-1heure)	34
Figure II.11 : Graphe d'adsorption de l'échantillon (400°C-2heures)	35
Figure II.12 : Graphe d'adsorption de l'échantillon (400°C-4heures)	36
Figure II.13 : Graphe d'adsorption de l'échantillon (600°C-1heure)	36
Figure II.14 : Graphe d'adsorption de l'échantillon (600°C-2heures)	37
Figure II.15 : Graphe d'adsorption de l'échantillon (600°C-4heures)	38

ANNEXES

Annexe I : Tableaux des résultats d'adsorption des échantillons

Tableau 1 : Résultats d'adsorption de l'échantillon (300°C - 1heure)

t(mn)	E(mV)	C(mg/l)
0	-331,1	4,3013
5	-325,1	3,3013
10	-323,8	3,0716
15	-324,1	3,1279
30	-321,6	2,9614
60	-319,7	2,5822
120	-319,5	2,5654

Tableau 2 : Résultats d'adsorption de l'échantillon (300°C - 2heures)

t(mn)	E	C(mg)
5	-326,6	3,5012
15	-321,8	2,8111
30	-319,2	2,496
60	-316,5	2,206
90	-314,3	1,9949
120	-309,9	1,6313
150	-314,8	2,041
180	-318,4	2,4063

Tableau 3 : Résultats d'adsorption de l'échantillon (300° C- 4heures)

T (min)	E(mV)	C (mg)
0	-321,0	2,755
5	-307,4	1,455
15	-295,3	0,8366
30	-289,3	0,6359
60	-287,3	0,5803
90	-294,8	0,8177
120	-297,7	0,9337
150	-299,5	1,0138
180	-303,3	1.2062

Tableau 4 : Résultats d'adsorption de l'échantillon (300°C - 4heures)

T(min)	E(mV)	C(mg/l)
0	-317,1	3,112
5	-307,9	1,4887
15	-296,5	0,8838
30	-291,1	0,6904
60	-288,2	0,6047
90	-292,8	0,7462
120	-294,7	0,814
150	-296,8	0,896
180	-299,9	1,0325

Tableau 5 : Résultats d'adsorption de l'échantillon (400° C- 1heure)

t(min)	E(mV)	C(mg/l)
0	-319,1	3,005
5	-313,9	2,3957
15	-303,1	1,3946
30	-298	1,0802
60	-292,7	0,8283
90	-288,1	0,6578
120	-295,6	0,9578
150	-285,5	0,5775
180	-284,9	0,5604

Tableau 6 : Résultats d'adsorption de l'échantillon (400° C - 2heures)

T (min)	E(mV)	C (mg)
0	-326,1	3,712
5	-319,7	3,2035
15	-305,6	1,5807
30	-298,3	1,0966
60	-293,2	0,8493
90	-290,5	0,7419
120	-287,3	0,6320
150	-284,6	0,5520
180	-282,3	0,4920

Tableau 7 : Résultats d'adsorption de l'échantillon (400°C - 4heures)

t(min)	E(mV)	C (mg/l)
0	-325,1	3,3005
5	-312,3	2,2112
15	-299	1,1357
30	-294,6	0,911
60	-289,7	0,7127
90	-298,9	1,13
120	-293,8	0,8752
150	-294,4	0,9019
180	-293,9	0,8796

Tableau 8 : Résultats d'adsorption de l'échantillon (600° C - 1heure)

T (min)	E(mV)	C (mg/l)
0	-319,3	2,9701
5	-312,4	2,2223
15	-308,5	1,8279
30	-305,7	1,5887
60	-302,7	1,3670
90	-300,6	1,2305
120	-299,5	1,1645
150	-298,9	1,1300
180	-306,3	1,6127

Tableau 9 : Résultats d'adsorption de l'échantillon (600° C - 2heures)

T (mn)	U	C (mg)
0	-309,9	3,3213
5	-316,6	4,26
15	-307,5	2,8326
30	-305,4	2,5781
60	-302,9	2,3047
90	-302,4	2,2536
120	-301,8	2,1938
150	-299,6	1,9877
180	-298,7	1,9091

Tableau 10 : Résultats d'adsorption de l'échantillon (600° C– 4heures)

T (min)	E(mV)	C (mg)
0	-315,1	3,7881
5	-310,8	3,2844
15	-307,6	2,8454
30	-304,6	2,4872
60	-304,9	2,5209
90	-302,2	2,2335
120	-303,3	2,3464
150	-299,3	1,9611
180	-301,3	2,1451

Annexe II : Tableaux et figures des résultats de l'étalonnage

Tableau 1 : Résultats de l'étalonnage de la deuxième semaine

C(mg/l)	Log C	U
1	0	-298,4
4	0,60206	-321
10	1	-341
15	1,17609	-351,3
20	1,3010	-358,1

Figure 1 : Graphe de l'étalonnage de la deuxième semaine

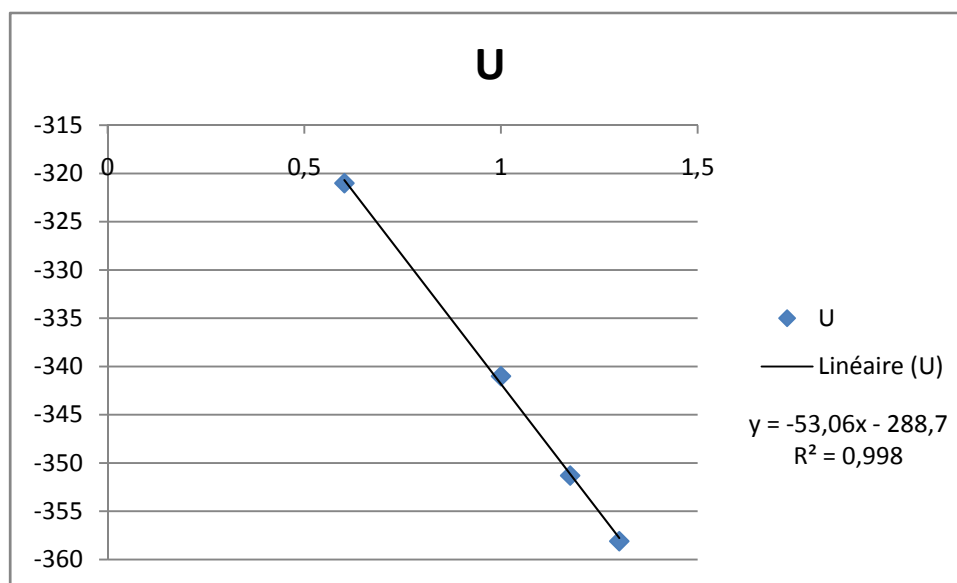
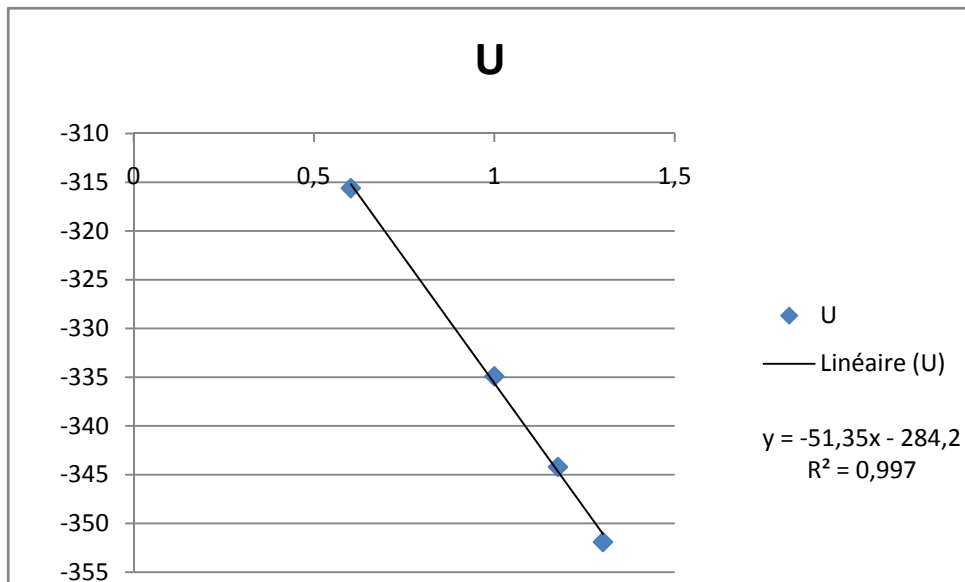


Tableau 2: Résultats d'étalonnage de la troisième semaine

C (mg)	Log C	E(mV)
1	0	-305,9
4	0,60206	-315,6
10	1	-334,9
15	1,17609	-344,2
20	1,3010	-351,9

Figure 2 : Graphe de l'étalonnage de la troisième semaine



References bibliographiques

- [1] Barbier, O., Arreola-Mendoza, L. and Del Razo, L.M., Molecular mechanisms of fluoride toxicity. *Chemico-Biological Interactions*, vol. 2, n° 188, p. 319-333, (2010).
- [2] Olivier, M.J. *Chimie de l'environnement*. 6e éd édition, Lévis, Québec, Productions J. Bernier, 368 p. ((OCOLC)480966083), (2009).
- [3] A. Bendjebbour, Elimination des ions fluorures et nitrates présents dans les rejets des industries photovoltaïques par procédé membranaire, Thèse d'Ingénieur, Ecole Polytechnique, Alger, (2015).
- [4] Memotec N°15, l'élimination du fluor dans l'eau destinée à la consommation humaine, révision 1, pp.1,2, (2006).
- [5] O.M.S, Normes internationales applicables à l'eau de boisson, Genève(1972).
- [6] J. Poey, Evolution du bilan biologique en fonction du stade radiologique chez une population vivant dans une zone d'endémie fluorée du sud Algérien, *Eur.J.Toxicol*, n.9, 179-186(1976).
- [7] US EPA, Potentiometric determination of fluoride in aqueous samples with ion-selective electrode, Method 9214, Revision 0, (December 1996), pp.1-8.
- [8] Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, Détermination des anions fluorure, chlorure et sulfate dans l'eau : dosage par chromatographie ionique avec 92 détecteur conductivimétrique, ma. 303 – anions 1.1, rév. 1, Ministère du développement durable, de l'environnement, de la faune et des parcs du Québec, (2014), p9.
- [9] Y. Nagasaki, *Jpn. Kokai* ,1057967 [9857967] (Cl.C02F1),Tokyo Japan, (1998).
- [10] H. Lounici , L. Adour, H.Grib, D.Belhocine, N. Mameri, le fluor dans l'eau potable et la fluorose, Laboratoire des biotechnologies environnementales, Ecole Nationale Polytechnique.
- [11] M. Chikuma, M. Nishimura, Selective sorption of fluoride ions by anion exchange resin modified with alizarin fluorine blue praseodymium(III) complex, *React. Polym.* 13, (1990), pp 131–138.

- [12]C. Y. Tang, Q. S. Fu, A. P. Robertson, C. S. Criddle and J. O. Leckie, Environ. Sci. Technol., (2006), p40.
- [13]E.Erguna, A.Tor, Y.Cengeloglub, I.Kocakb, Electrodialytic removal of fluoride from water: Effects of process parameters and accompanying anions, Separation and Purification Technology 64, (2008), pp147–153.
- [14]M.Khemis, Etude théorique et expérimentale du procédé d'électrocoagulation : Application au traitement des effluents liquides hautement chargés en impuretés organiques et minérales, thèse de Doctorat, LSGC, Nancy, (Janvier 2005).
- [15]K.H.Park , D.H.KwakElectrosorption and electrochemical properties of activated-carbon sheet electrode for capacitive deionization, Journal of Electroanalytical Chemistry 732,66–73, (2014).
- [16]V. K. Gupta, R. Jain and S. Varshney,J. Hazard. Mater. , 142, 443–448, (2007).