

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



École Nationale Polytechnique d'Alger
Département du Génie de l'Environnement

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

Présenté par :

Mademoiselle Siradj Amira Nihad

POUR L'OBTENTION DU DIPLOME D'INGENIEUR D'ETAT EN
GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

THÈME

Défluoruration par adsorption sur
cendres d'os de veaux

Soutenu le : 04/07/2011 devant le jury suivant :

Président:	M. N. MAMERI	Professeur à l'ENP
Promoteur :	M. A. MAZIGHI	Chargé de cours à l'ENP
Examinatrice:	Mme.N. ABDI-HAIDER	Professeur à l'ENP

PROMOTION 2010/2011

Remerciements

Mes remerciements vont tout d'abord à Mr A. Mazighi mon promoteur de m'avoir encadré et aidé à accomplir en mieux ce projet de fin d'études;

A Mr. H. Lounici pour sa disponibilité, et conseils au cours de ce travail ;

Mes remerciement vont aussi à Mr N. MAMERI Professeur à l'ENP, pour m'avoir honoré de présider le jury.

Mais également à M^{me}. N. ABDI professeur à l'ENP pour avoir accepté d'examiner mon travail.

Enfin, A tous ceux qui m'ont apporté leur aide, et contribué, de près ou de loin, dans l'élaboration de ce travail.

Merci

Dédicaces

A ceux qui m'ont éclaircit le chemin de la vie,

et ne cessent de m'encourager : mes chers parents

qu'ils trouvent dans ce travail mes gratitude et reconnaissances

A mes frères et mes cousins

A mes tantes, et oncles

*Aussi, a toute ma promo pour les bons moments qu'on a passé
ensemble*

En hommage à mon ami Aboubakr...

Sommaire

Introduction générale.....	4
I.1 Généralités sur le fluor	4
I.2 Réactions du fluor	4
I.2 Origines et sources de contamination	5
I.2.1 SOURCES NATURELLES	6
I.2.2 SOURCES ANTHROPIQUES :.....	6
I.3 Effet sur la santé de teneurs élevées en fluorures	6
I.3.1 TOXICITE.....	7
I.3.2 NORMES RELATIVES A LA CONSOMMATION DU FLUOR	8
I.4 Ressources et qualité des eaux du Sahara septentrional	9
II.1 Méthodes classiques	12
II.1.1 ADSORPTION	12
II.1.2 ECHANGE D'IONS	13
II.1.3 PRECIPITATION A LA CHAUX	14
II.2 Les techniques à membranes	14
II.2.1 L'ELECTRODIALYSE	14
II.2.2 L'OSMOSE INVERSE	14
II.3 Techniques électrochimiques	14
II.3.1 L'ELECTROCOAGULATION	14
II.3.2 ELECTROSORPTION	15
III.1 Historique	17
III.2 Définition de l'adsorption	17
III.3 Mécanisme d'adsorption	18
III.4 Processus d'adsorption.....	19
III.4.1 CHIMISORPTION	19
III.4.2 PHYSISORPTION	19
III.5 Facteurs influençant l'adsorption	19
III.5.1 FACTEURS LIES A L'ADSORBANT	19
III.5.1.1 Nature et type de l'adsorbant	19
III.5.1.2 Taille de l'adsorbant	19

III.5.2 FACTEURS LIES A L'ADSORBAT	19
Concentration des substances à adsorber	20
III.5.3 FACTEURS PHYSIQUES	20
III.5.3.1 La température	20
III.5.3.2 Influence du pH.....	20
III.5.3.3 L'agitation.....	20
III.6 Classification des isothermes d'adsorption	20
III.6.1 ISOTHERME DE TYPE I.....	21
III.6.2 ISOTHERME DE TYPE II	21
III.6.3 ISOTHERME DE TYPE III	21
III.6.4 ISOTHERME DE TYPE IV	21
III.6.5 ISOTHERME DE TYPE V	21
III.7 Modèles d'isothermes d'adsorption	22
III.7.1 MODELE DE HENRY	22
III.7.2 MODELE DE LANGMUIR	22
III.7.3 MODELE DE FREUNDLICH	23
III.7.4 MODELE DE BET	23
IV.1 Composition de la matière phosphatée	25
IV.2 L'hydroxyapatite	26
IV.2.1 STRUCTURES DE L'HYDROXYAPATITE	26
IV.2.2 PROPRIETES D'ADSORPTION DES HYDROXYAPATITES	26
IV.2.3 SUBSTITUTION DES HYDROXYAPATITES	26
IV.2.4 APPLICATIONS GENERALES DE L'HYDROXYAPATITE	26
IV.2.4.1 Dans la défluoruration	27
IV.2.4.2 Dans le domaine médical	27
V.1. Solutions et produits utilisés	29
V.2 Matériel	29
V.3 Appareillage	29
V.4 Méthode	29
V.4.1 PREPARATION DES SOLUTIONS	29
V.4.2 METHODE DE DOSAGE DES IONS FLUORURES	30
V.5 Mesure du potentiel	30

VI.1 Choix du matériau pour défluoruration	32
VI.2 Défluoruration par la poudre d'os	32
VI.2.1 PREPARATION DE L'ADSORBANT	33
VI.2.2 ETAPES DU TRAITEMENT DE L'OS BRUT	33
VI.2.2.1 Dégraissage	33
VI.2.2.2 Concassage	33
VI.2.2.3 Broyage	34
VI.2.2.4 Calcination	34
VI.1 Essai d'adsorption en batch sur poudre d'os	35
VI.1 Essai d'adsorption en batch sur charbon d'os	36
VI.1.1 EFFET DE LA QUANTITE D'ADSORBANT	37
VI.1.2 EFFET DE LA CONCENTRATION INITIALE EN FLUORURE	38
VI.1.3 EFFET DU PH	40
VI.1.4 EFFET DE LA VITESSE D'AGITATION	42
VI.1.5 EFFET DE LA TEMPERATURE DE CALCINATION	43
VI.2 ISOTHERMES D'ADSORPTION	45
VI.3 Modélisation des isothermes d'adsorption	46
VI.3.1 MODELE DE LANGMUIR	46
VI.3.2 MODELE DE FREUNDLICH	47
Conclusion générale	51

N°	Titre	Page
Figure I.1	<i>photographie d'une atteinte en fluorose dentaire stade 2</i>	7
Figure I.2	<i>femme atteinte d'ostéofluorose</i>	8
Figure II.1	<i>Histogramme représentant les capacités de défluoruration de différents adsorbants chimiques</i>	13
Figure III.1	<i>Mécanisme général d'adsorption d'un polluant sur un solide</i>	18
Figure III.2	<i>Isothermes d'adsorption</i>	22
Figure VI.1	<i>concasseur</i>	34
Figure VI.2	<i>four à moufle</i>	35
Figure VI.3	<i>cinétique d'adsorption des fluorures sur poudre d'os</i>	36
Figure VI.4	<i>Electrode spécifique aux fluorures branchée à un pH/mV mètre</i>	37
Figure VI.5	<i>influence de la quantité d'adsorbant sur l'adsorption des ions fluorures</i>	38
Figure VI.6	<i>influence de la teneur initiale en fluorure sur l'adsorption des ions fluorures</i>	40
Figure VI.7	<i>influence du pH sur l'adsorption des ions fluorures</i>	42
Figure VI.8	<i>influence de la vitesse d'agitation sur l'adsorption des ions fluorures</i>	44
Figure VI.9	<i>influence de la température de calcination sur l'adsorption des ions fluorures</i>	45
Figure VI.10	<i>Isotherme d'adsorption des fluorures sur cendres d'os</i>	46
Figure VI.11	<i>Isotherme d'adsorption de Langmuir</i>	47
Figure VI.12	<i>Isotherme d'adsorption de Freundlich</i>	48

N°	Titre	Page
Tableau I.1	<i>Propriétés physiques du fluor F₂</i>	5
Tableau I.2	<i>Normes internationales relatives au fluor</i>	9
Tableau I.3	<i>Teneurs en fluor des eaux souterraines de la nappe du Miopliocène région orientale du Sahara septentrional</i>	10
Tableau VI.1	<i>Conditions opératoires pour étudier l'effet de la quantité d'adsorbant</i>	37
Tableau VI.2	<i>Conditions opératoires pour étudier l'effet de la teneur initiale en fluorures</i>	39
Tableau VI.3	<i>Pourcentages d'adsorption après 25 min de temps de contact</i>	41
Tableau VI.4	<i>Conditions opératoires pour étudier l'effet de la vitesse d'agitation</i>	43
Tableau VI.5	<i>Conditions opératoires pour étudier l'effet de la température de calcination</i>	45
Tableau VI.6	<i>Valeurs des paramètres de Langmuir et Freundlich</i>	49

Liste des abréviations

PH	Potentiel d'hydrogène
BET	Brunauer Emmett Teller
Z	Numéro atomique
T	Température
P	Pression
E	Potentiel
E ₀	Potentiel standard
F	Faradav
M	Masse de l'échantillon
X/m	Quantité du soluté adsorbé par unité de masse de l'adsorbant
Q _m	Capacité d'adsorption
b	Constante d'équilibre de Langmuir caractéristique de l'adsorbat
C _e	Concentration du soluté à l'équilibre.
C ₀	Concentration initiale du soluté
V	Volume de l'échantillon.
K, n	Constantes expérimentales de Freundlich qui dépendent respectivement de la nature de l'adsorbat et de l'adsorbant.
mg	milligramme
°C	Degré Celsius
Kcal	Kilocalorie
min	minute
cm	centimètre
l	litre
g	gramme

Introduction générale

Introduction générale

Dès la détection des premiers foyers de fluorose (Japon, Inde, Italie, Afrique du Sud, etc.) en 1937, les biologistes ont tenté d'établir une corrélation entre la teneur en fluorure de l'eau de boisson et le développement de la maladie

Bien que de faibles doses en fluorures de l'ordre de 1 mg/l peuvent avoir un effet bénéfique en limitant l'apparition de la carie dentaire, une forte concentration peut produire une fluorose dentaire qui est caractérisée par une calcification des os, et une fluorose osseuse qui semble apparaître à partir de la consommation d'une eau comportant une concentration de 4 mg/l en fluorures, ce qui a été très tôt reconnu dans les années 1930.

Selon l'Organisation Mondiale de la Santé (1993), la concentration de fluorure acceptable est généralement de l'ordre de 0,5-1,5 mg/ L. Cependant, l'excès de fluor dans l'eau souterraine se trouve dans de nombreuses régions du monde (Inde, Chine, Sénégal,...) et en particulier en Algérie.

L'apport en fluorures se fait par deux voies différentes : sources naturelles ou anthropiques, le fluor peut se trouver naturellement dans l'eau, provenant en majeure partie des roches sédimentaires.

Le rejet des eaux usées industrielles, telles que les industries des semi-conducteurs, de l'aluminium et du verre, contribue également dans l'apport des fluorures dans l'eau, en particulier dans les eaux souterraines.

Après l'apparition des effets néfastes des fluorures sur l'organisme, les chercheurs ont été amenés à proposer des procédés de traitement susceptibles d'abaisser les concentrations en fluor de ces eaux à une teneur voisine de 1 mg/l. En effet, il existe différentes méthodes de défluoruration, 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 et coût de la technologie etc.).

Il existe désormais plusieurs méthodes de défluoruration qui ont déjà été testées, les méthodes chimiques (la précipitation, la coagulation floculation, et l'adsorption sur différents matériaux), et les techniques membranaires (électrodialyse, osmose inverse, ...). Ces méthodes présentent des capacités de production importantes, mais présentent un coût d'investissement initial important, notre choix s'est porté sur l'adsorption car ce procédé est bien adapté à l'élimination spécifique des fluorures, mais nécessite de maîtriser le pH du

Introduction générale

milieu, il permet de réduire le taux des fluorures présents dans l'eau. En effet, des études sur la défluoruration des eaux par différents adsorbants: hydroxyde d'aluminium, charbon actif apatite, charbon d'os et alumine activée, ont donné de meilleurs résultats pour l'alumine activée.

L'adsorbant qui a fait l'objet de notre étude est le charbon d'os de veaux, qui est un matériau poreux, pouvant être préparé localement, sans aucun prétraitement chimique. Les étapes de préparation de l'adsorbant à partir des os de veaux ont été développées dans le chapitre **IV**(Hydroxyapatite et famille des phosphates de calcium).

L'hydroxyapatite est une espèce minérale de la famille des phosphates de formule théorique $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, elle est la principale composante minérale de l'émail dentaire, et de l'os.

Beaucoup de travaux ont porté sur l'utilisation des apatites, notamment les hydroxyapatites, pour la rétention des ions fluorures dans l'eau, Il semble que le mécanisme de fixation des ions fluorures F^- sur les matrices d'hydroxyapatite est gouverné par un phénomène d'échange d'ions entre les fluorures et les ions hydroxyles (OH^-) de l'hydroxyapatite.

Afin d'optimiser les paramètres physico-chimiques étudiés, tel que le pH de la solution, la concentration initiale en fluorures, la quantité d'adsorbant, la température de calcination et la vitesse d'agitation, pour ramener la teneur en fluorure à la norme exigée par l'O.M.S, des essais d'adsorption sur cendre d'os ont été réalisés.

Généralités sur le fluor

Généralités sur le fluor

I.1 Généralités sur le fluor :

A cause de son extrême réactivité, le fluor élémentaire ne fut pas isolé avant 1886. Le chimiste français Henri Moissan qui isola pour la première fois le fluor reçut le prix Nobel de chimie pour ses travaux.

Le fluor est un gaz de numéro atomique $Z=9$ et masse atomique 18.98, du groupe des halogènes dont le corps simple est gazeux et présente une très forte réactivité chimique. Le fluor constitue environ 0.065% de la masse de la croûte terrestre. [1]

À température ambiante, on le retrouve sous forme gazeuse de couleur vert-jaune pâle. Il est l'élément le plus électronégatif et le plus réactif des éléments de sorte qu'on le retrouve très peu à l'état élémentaire dans la nature. [2]

Sous forme de combinaisons le fluor est relativement abondant dans le règne minéral, il serait plus abondant que le chlore, beaucoup plus que des métaux comme le cuivre ou le plomb. [3]

I.2 Réactions du fluor :

Le fluor est le treizième élément le plus abondant de la croûte terrestre, on le rencontre surtout sous forme de fluorure CaF_2 , de cryolithe Na_2AlF_6 et d'apatite de fluor $\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6$. Ces minéraux étant quasi insolubles dans la plupart des eaux de surface, la concentration des ions fluorures F^- y est en général faible ($<0.3 \text{ mg/L}$). [4]

À cause de sa forte réactivité, le fluor n'existe pas dans la nature sous forme d'éléments libres : on le retrouve à l'état ionique (ions halogénures X^-) dans divers minerais et dans l'eau de mer. Son électronégativité est très élevée. [5]

Le mot fluor désigne la forme gazeuse de cet élément. C'est la forme ionisée (F^-) qui est la plus stable. On parle alors de fluorure.

Le fluor n'existe pas dans l'eau à l'état libre, mais sous forme de fluorures liés à d'autres ions : (calcium, sodium, aluminium, ...).

Les formes chimiques dominantes dans l'eau sont :

- Fluorures de calcium (CaF_2) ou anciennement connu sous le nom *fluorine* ou *spath-fluor* ;
- Fluorures de sodium (NaF) ;
- Fluorures de potassium (KF).

Le fluor peut être combiné à l'hydrogène pour former l'acide fluorhydrique (HF), qui est

Généralités sur le fluor

considéré comme un acide faible, il est l'un des seuls liquides connus capables de dissoudre le verre. [1]

Les fluorures peuvent se présenter sous forme de complexes avec le silicium, le bore ou l'aluminium. [6]

Les propriétés physiques du fluor sont résumées dans le tableau I.1.

Tableau I.1 *Propriétés physiques du fluor F₂*. [1]

Etat physique aux conditions normales	Couleur du gaz	Couleur du solide	Température de fusion (°C)	Température d'ébullition (°C)	Energie de dissociation de la liaison F-F (Kj/mol)
Gazeux	Jaune clair	Incolore	-219,6	-188,1	155

Parmi tous les autres halogènes le fluor a les températures de fusion et d'ébullition les plus faibles, cela est attribuable au fait que les liaisons de Van Der Waals sont faibles, car elles s'exercent entre les molécules au fur et à mesure que leur taille augmente. [1]

Propriétés chimiques et Réactivité :

Toutes les propriétés chimiques du fluor découlent de son caractère très oxydant :

Presque tous les éléments et toutes les combinaisons chimiques sont susceptibles de brûler dans le fluor. Le mélange le plus simple (H₂+F₂) s'enflamme spontanément. La réaction avec l'eau est violente. Ce sont les propriétés particulières de l'hexafluorure d'uranium UF₆, composé gazeux, qui ont permis le développement de l'énergie nucléaire et l'industrialisation de la production du fluor. [4]

I.2 Origines et sources de contamination :

La plupart des aliments contiennent du fluor, principalement les poissons et le thé, mais en fonction de la situation géographique, et donc des variations de la composition chimique de l'eau, le principal vecteur de l'apport en fluor peut être, soit l'eau consommée, soit l'alimentation.

Les fluorures de l'eau proviennent de la dissolution des roches pour les eaux souterraines, et de rejets industriels pour les eaux de surface.

Généralités sur le fluor

Le fluorure peut arriver dans le sol, dans l'air, dans l'eau et dans les aliments par l'intermédiaire de sources naturelles ou anthropiques issues de l'activité de l'homme dans la vie quotidienne.

I.2.1 Sources naturelles :

En dehors des eaux minérales dans lesquelles le fluor peut avoir une origine profonde (magmatique), les valeurs les plus élevées dans les eaux souterraines sont associées à la fluorine (CaF_2) et à l'apatite [$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$]. Le fluor peut être présent également en substitution dans les micas et les amphiboles. Dans le cas des roches sédimentaires, il s'agit souvent de gisements secondaires issus du lessivage des roches. Le fluor peut être aussi fixé sur les argiles. Les teneurs les plus fortes sont observées dans des eaux présentant de faibles teneurs en calcium. [7]

I.2.2 Sources anthropiques :

L'apport en fluor dans les eaux souterraines peut également provenir d'activités anthropiques. L'utilisation agricole intensive d'engrais phosphatés, d'insecticides ou d'herbicides contenant des fluorures en tant que constituant essentiel, induit généralement une pollution des nappes phréatiques. Les industries de l'acier, de l'aluminium, du verre, et de fabrication de briques et de tuiles représentent également une source potentielle de contamination en fluor du milieu. [33]

Concernant l'énergie photovoltaïque, la mise en œuvre des cellules photovoltaïques génère également des rejets de bains acides hyper fluorés issus du traitement de surface des plaquettes de silicium, qui nécessitent des traitements. [34]

I.3 Effet sur la santé de teneurs élevées en fluorures :

Des quantités de fluorures sont naturellement présentes dans l'eau, l'air et les plantes, il se trouve même dans quelques aliments comme le thé, les dattes et le poisson, de ce fait l'être humain peut être exposé à un problème d'ingestion de fluorures qui excède la norme.

L'existence d'une relation entre la présence de fluorures dans les eaux souterraines et la santé des populations consommant cette eau a depuis longtemps été soupçonnée. Ce fut donc l'objet de plusieurs expériences et études qui ont permis de mettre en évidence ce phénomène, en 1901, les observations cliniques très précises d'un professeur italien, CHIAIE et d'un jeune dentiste américain, EAGER montrent l'existence d'une relation entre l'eau de boisson des environs de Naples et des anomalies atteignant la morphologie dentaire. [30]

Généralités sur le fluor

I.3.1 Toxicité :

La présence d'ions fluorures en excès dans les eaux de boisson est alors à l'origine d'intoxications graves. Comme tout oligo-élément, le fluor est nécessaire et bénéfique pour l'organisme humain à de faibles concentrations, mais toxique à plus fortes doses. En effet, à partir de 1,5 mg/L en ions fluorures, les premières atteintes sont d'ordre esthétique avec des taches caractéristiques sur les dents (fluorose dentaire).

Des atteintes plus graves encore concernant les os et les articulations (fluoroses osseuses) sont observées lorsque l'eau contient plus de 7 mg/L.

La présence du fluor dans l'organisme a donc des effets aussi bien positifs que négatifs suivant les conditions dans lesquelles il a été absorbé :

- Prévention de la carie dentaire :

En effet, la consommation continue d'une eau fluorée peut être bénéfique, à faibles doses. Le fluor agit en se combinant aux apatites qui entrent dans la composition de l'émail dentaire. La substitution progressive et continue de l'ion OH⁻ par l'ion fluor F⁻ va contribuer à la formation d'un cristal fluoro-apatite. Cette modification de la composante minérale de l'os entraîne une augmentation de la résistance de la dent. [29]

- Fluorose dentaire :

Elle désigne une lésion structurale des tissus durs de la dent à la suite d'une consommation quotidienne d'une eau contenant plus de 2 mg/l. Elle est caractérisée par des tâches blanchâtres, ternes et opaques au niveau de l'émail. (**Fig. I.1**)



Figure I.1 *photographie d'une atteinte en fluorose dentaire stade 2.* [35]

- Fluorose osseuse :

Généralités sur le fluor

Connue encore sous le nom d'ostéose fluorée (**Fig. I.2**), elle résulte d'une intoxication massive ($>4\text{mg/l}$) et surtout prolongée (10 à 20 ans). Elle se traduit par des changements au niveau de l'os, cette fluorose se manifeste par des douleurs articulaires. Toutefois, ce n'est qu'après 2 ans au moins d'exposition des concentrations supérieures à 3 mg/l que les symptômes apparaissent. [29]

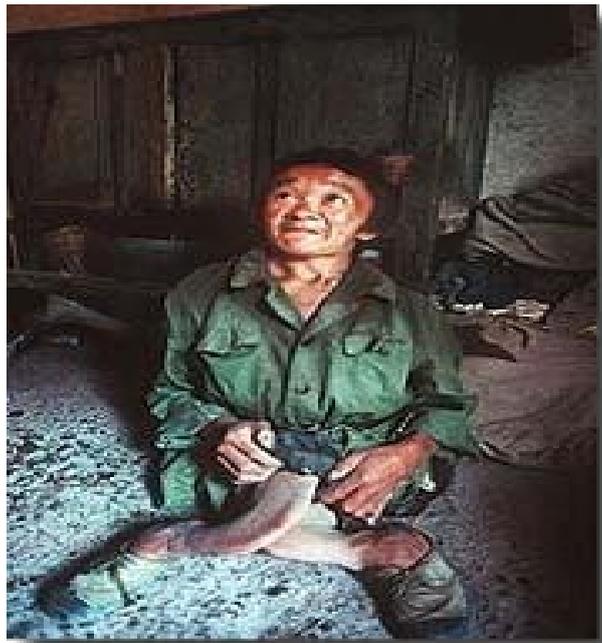


Figure I.2 femme atteinte d'ostéofluorose. [15]

I.3.2 Normes relatives à la consommation du fluor :

Malheureusement, environ 200 millions de personnes, habitants dans 25 Pays dont la majorité sont des Pays en voie de développement, consomment encore de l'eau riche en fluorures et peuvent être touchés par la fluorose. [20]

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

Généralités sur le fluor

Tableau I.2 *normes internationales relatives au fluor.* [15]

OMS mg/l	France mg/l	CEE mg/l
0.8-1.7	1	0.7-1.5

En Algérie les Teneurs en fluorures rencontrées dans les principaux aquifères (CT : complexe terminal. CI : continental intercalaire) du Sahara septentrional dépassent fréquemment les normes de l'O.M.S. (1972), et peuvent atteindre en majorité 3 mg/l. [6]

I.4 Ressources et qualité des eaux du Sahara septentrional :

Dans les pays en voie de développement à climat aride, le rôle des eaux souterraines est d'autant plus important qu'elles constituent souvent la seule source d'approvisionnement en eau potable.

Pour le Sahara septentrional algérien, l'essentiel des ressources est constitué par les eaux souterraines. Ces dernières, contenues dans les formations continentales du continental intercalaire (CI) et du complexe terminal (C.T) constituent l'un des plus vastes réservoirs hydrauliques du monde dont les potentialités mobilisables sont estimés à 5 milliards de mètres cube d'eau. [14]

Par ailleurs, diverses études entreprises depuis une trentaine d'années, ont montré que les eaux de cette région sont caractérisées par une minéralisation totale excessive, le plus souvent associées à une dureté élevée et des concentrations élevées en fluorures. Les eaux ainsi sont utilisées riches en fluor pour l'alimentation en eau potable, l'irrigation et la préparation des aliments. De plus, les nappes d'eau souterraines sont de plus en plus sollicitées pour l'adduction d'eau destinée a la consommation, d'une part parce que les ressources en eau potable s'amenuisent de façon générale, d'autre part parce que les eaux souterraines ont la réputation d'être pures car libres de germes pathogènes. [36]

La découverte de nombreux foyers de fluorose dentaire et osseuse dans différentes régions explique l'intérêt porté, à la présence du fluor dans les eaux naturelles. [14]

Généralités sur le fluor

Teneurs en fluor :

Les teneurs en fluor les moins élevées se trouvent dans la nappe de l'Albien, le tableau I.3 résume les taux en ions fluorures dans les nappes phréatiques et albiennes.

Tableau I.3 *Teneurs en fluor des eaux souterraines de la nappe du Miopliocène région orientale du Sahara septentrional.* [14]

Région	Nappe	F ⁻ (mg/l) Valeur minimale	F ⁻ (mg/l) Valeur maximale
Ouargla	Phréatique	0.14	3.05
	Miopliocène	0.90	2.26
	Sénonien	1.22	2.20
	Albien	0.56	0.65
El Oued	Phréatique	2.56	5.21
	Pontien	1.58	2.14
	Albien	0.36	0.8
Touggourt	Miopliocène	2.04	3.01
	Albien	0.5	0.7

Techniques de défluoruration

Un grand nombre de techniques permettant de réduire les fortes teneurs en fluorures dans les eaux de consommation, ont été développées. Le choix se fait généralement en fonction du coût de l'opération, des caractéristiques chimiques de l'eau ou encore des infrastructures disponibles.

Un certain nombre de procédés de traitement existe pour réduire la teneur en fluorures. On distingue trois types de techniques de séparation :

- **Les procédés de précipitation** (chaux, sels de calcium et d'aluminium).
- **Les procédés d'adsorption** (alumine activée; os calcinés, charbon actif).
- **Les procédés à membrane** (osmose inverse, nanofiltration; électrodialyse).

La réalisation du traitement choisi dépend des conditions économiques locales, des quantités d'eau à distribuer, de la pression exercée par les populations pour résoudre ce problème.

II.1 Méthodes classiques :

II.1.1 Adsorption :

Il s'agit ainsi d'un phénomène de surface qui, dans le cas de la défluoruration, se réalise durant la filtration. La technique consiste donc à faire passer de l'eau à travers un lit filtrant caractérisé par son apport en réactif. Ce procédé est bien adapté à l'élimination spécifique des fluorures mais nécessite de maîtriser le pH du milieu [30,11], la capacité d'adsorption dépend de la surface spécifique du matériau, de la nature de la liaison adsorbant-adsorbat et du temps de contact.

Des études sur la défluoruration des eaux par différents adsorbants : charbon d'os, hydroxyde d'aluminium, charbon actif, apatite, et alumine activée, ont donné de meilleurs résultats pour l'alumine activée, suivie des charbons d'os. (**Fig. II.1**)

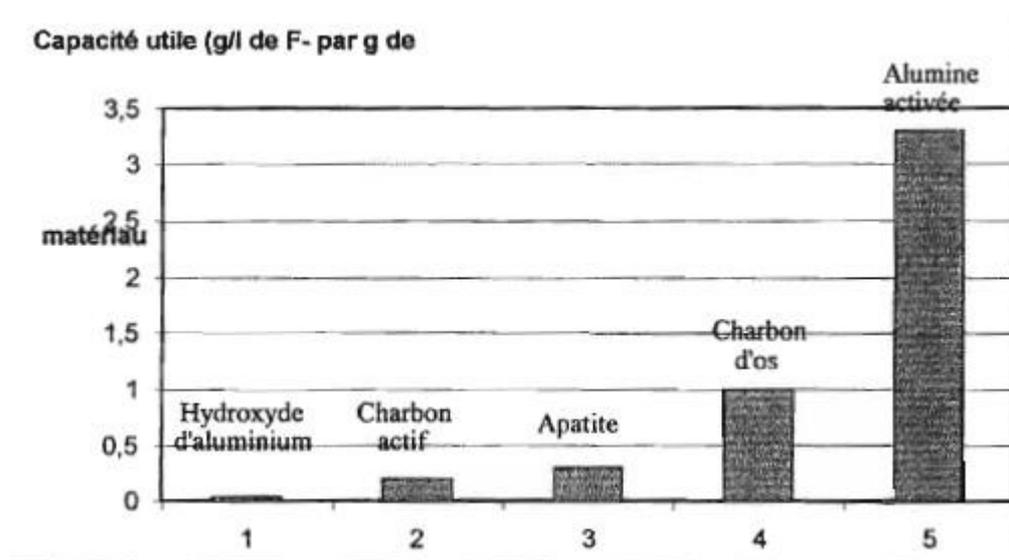
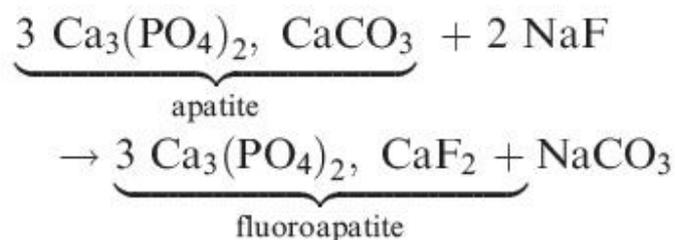


Figure II.1 : Histogramme représentant les capacités de défluoruration de différents adsorbants chimiques. [30]

Les fluorures ont la capacité de s'adsorber sur différents composés minéraux, comme l'apatite où l'ion carbonate peut être remplacé par l'ion fluorure pour donner une fluoroapatite insoluble comme suit :

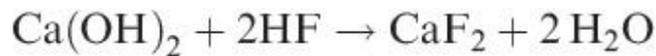


II.1.2 Echange d'ions :

L'échange d'ions est un procédé par lequel l'eau ou toute solution aqueuse est mise en présence d'un échangeur d'ions qui a la propriété d'extraire de cette solution par fixation, un type d'ions et de le remplacer par une quantité exactement équivalente d'un autre type d'ions de même charge. A la fin de l'opération, la résine doit être régénérée. Dans le cas de la défluoruration, le procédé utilise des résines ioniques ayant une affinité avec l'ion fluorure. Cependant, les résines sont souvent peu spécifiques aux ions fluorures. Par ailleurs, les résines anioniques fortes disponibles sur le marché mondial ne présentent qu'une faible capacité de fixation vis-à-vis des ions fluorures. [30]

II.1.3 Précipitation à la chaux :

Il est possible d'éliminer les fluorures par précipitation à la chaux. Ce traitement est utilisé pour diminuer en même temps la dureté de l'eau. Les fluorures précipitent sous forme de fluorures de calcium [17]



II.2 Les techniques à membranes :

II.2.1 L'électrodialyse :

L'électrodialyse est un procédé de dessalement qui consiste à éliminer les sels dissous dans les eaux salines ou saumâtres par migration à travers des membranes sélectives aux anions et aux cations sous l'action d'un champ électrique imposé par deux électrodes métalliques (platine), [3] et des membranes sélectives. Elle permet d'aboutir, dans les meilleures conditions (en travaillant à un potentiel constant et en allongeant le temps de déminéralisation), à un bon pourcentage d'élimination du fluor.

Cependant ce procédé a un inconvénient majeur, celui de l'électro-osmose à cause des forces visqueuses ou électrostatiques dues aux ions. [21]

II.2.2 L'osmose inverse :

L'osmose inverse est une opération consistant en un transfert de solvant à travers une membrane semi-perméable. Une pression hydrostatique est appliquée du côté de la membrane où se situe le concentrât, cette pression dépasse la pression osmotique de l'eau, et l'eau va se déplacer du milieu concentré vers le milieu dilué. [3]

II.3 Techniques électrochimiques :

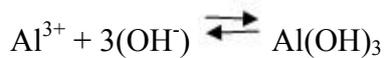
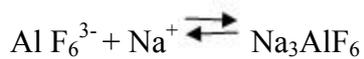
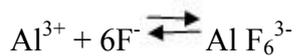
II.3.1 L'électrocoagulation :

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

Cette action permet de rassembler la matière en suspension en floes.

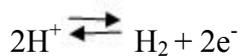
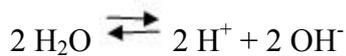
Quand une électrode en aluminium est placée dans l'eau contenant des ions fluorures, les réactions mises en jeu sont :

Réactions à l'anode :



Réactions à la cathode :

Il y'a dégagement de l'hydrogène :



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

II.3.2 Electrosorption :

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 bien une adsorption en présence d'un voltage.

Les phénomènes d'adsorption

Les phénomènes d'adsorption

Les phénomènes d'adsorption s'observent aussi bien à la surface des solides qu'à celles des liquides où ils jouent un rôle prépondérant en catalyse chimique, en chromatographie, pour la purification des produits pétroliers, dans le traitement des eaux,...

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses, l'adsorption est un phénomène spontané et se produit dès qu'une surface solide est mise en contact avec un gaz ou un liquide. On appelle généralement « adsorbat » la molécule qui s'adsorbe et « adsorbant » le solide sur lequel s'adsorbe la molécule.

III.1 Historique :

Elle a été utilisée dès l'Antiquité où les propriétés adsorbantes des argiles ou du charbon étaient déjà connues, pour la purification d'huiles ou la désalinisation d'eau par exemple. Les premières mesures quantitatives de constituants adsorbés ont eu lieu dans les années 1770 tandis que les premières mesures de chaleur d'adsorption sont publiées quant à elles en 1854. Ce n'est que lorsque le lien va être établi entre une quantité adsorbée sur un solide et une pression environnante que le terme « adsorption » va être introduit par **Kaysere** en 1881. On va alors aussi parler d'« isotherme d'adsorption » pour une série de points donnant la quantité adsorbée sur un solide en fonction de la pression, à température maintenue constante. Il faut attendre 1907 pour que la première relation décrivant une courbe d'adsorption soit proposée par Freundlich. Puis les études théoriques d'interprétation de données d'adsorption vont se succéder avec Zsigmondy (1911), Polanyi (1914), Langmuir (1916). Ce dernier a été le premier à introduire le concept d'une couche adsorbée monomoléculaire (concept qui est à la base de la détermination de surface développée par un solide). [11]

III.2 Définition de l'adsorption :

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé un adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé un adsorbant. Par la surface du solide, on sous-entend les surfaces externes et internes engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant.

Quand un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de cette dernière : le solvant et le soluté, manifeste une tendance à l'adsorption à la surface du solide. [1]

Les phénomènes d'adsorption

III.3 Mécanisme d'adsorption :

Le processus d'adsorption peut-être décomposé en quatre étapes :

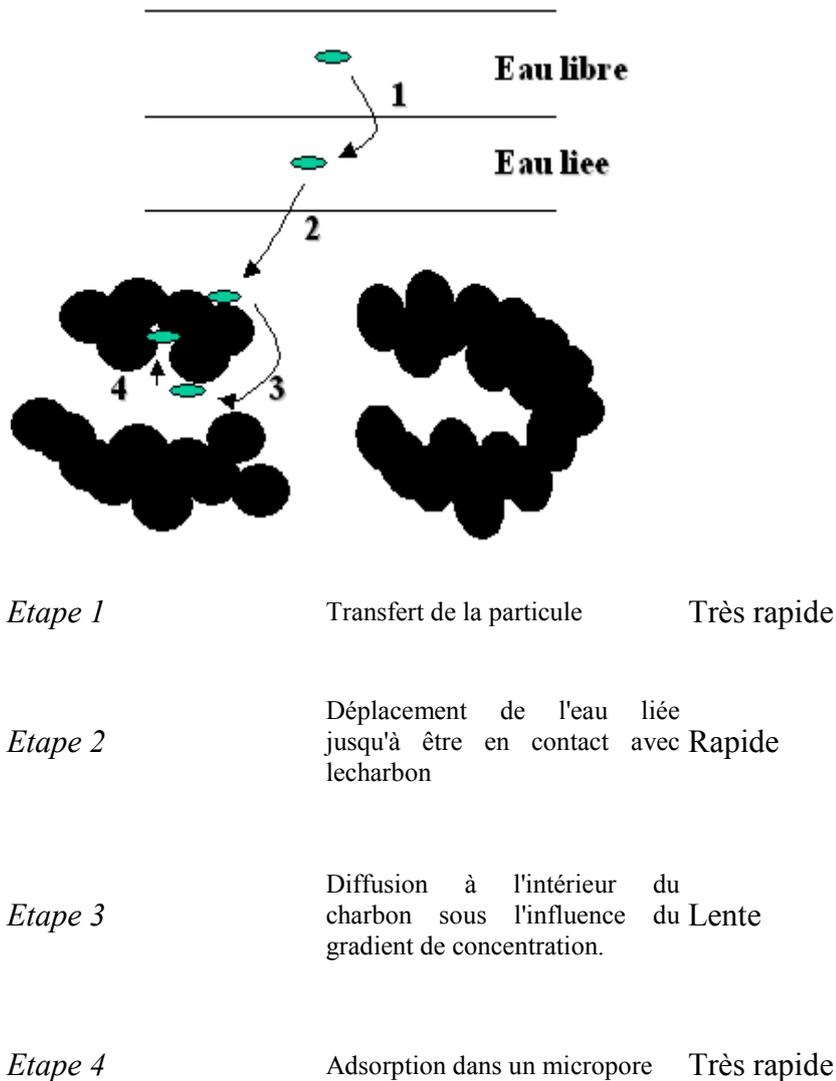


Figure III.1 : *Mécanisme général d'adsorption d'un polluant sur un solide.* [10]

L'adsorption d'un fluide liquide ou gaz dépend de la température, de la pression, de la concentration du composé et de la polarité de celui-ci. [10]

Les phénomènes d'adsorption

III.4 Processus d'adsorption

III.4.1 Chimisorption :

La chimisorption implique des liaisons chimiques similaires à celles se produisant lors d'une réaction chimique, et impliquent un transfert d'électrons entre le solide appelé adsorbant et la substance adsorbée.

III.4.2 Physisorption :

L'adsorption physique est causée par les forces de VAN DER WAALS, elle présente un intérêt particulier car elle permet de mesurer la surface spécifique du solide adsorbant et la taille moyenne des pores, elle est souvent appelée adsorption de VAN DER WAALS.

III.5 Facteurs influençant l'adsorption :

Plusieurs paramètres influent sur l'adsorption en solution, les plus importants sont :

III.5.1 Facteurs liés à l'adsorbant :

III.5.1.1 Nature et type de l'adsorbant :

En général les adsorbants se divisent en deux groupes:

- Adsorbants polaires: gel de silice, l'alumine,...
- Adsorbants non polaires: le charbon actif.

A noter que la polarité fait que l'adsorbant ait une action spécifique vis-à-vis d'une substance donnée. [18]

III.5.1.2 Taille de l'adsorbant :

L'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la grosseur des particules de l'adsorbant, les pores étroits ont un grand pouvoir adsorbant. [1]

III.5.2 Facteurs liés à l'adsorbant :

Certains facteurs liés à l'adsorbant peuvent affecter l'adsorption.

À savoir:

- La solubilité est inversement proportionnelle à la capacité d'adsorption.
- L'augmentation de la masse moléculaire accroît la capacité d'adsorption. Cependant, si elle prend un volume important, elle n'a plus accès aux micropores, d'où la diminution du nombre de sites possible de façon conséquente.

Les phénomènes d'adsorption

- La structure de la molécule influence sa capacité d'adsorption. Plus une molécule se rapproche d'une structure symétrique, plus elle sera adsorbable. [18]

Concentration des substances à adsorber :

L'équilibre d'adsorption qui s'établit entre la surface de la phase solide et la phase liquide dépend en premier lieu de la concentration initiale des substances adsorbables. [1]

III.5.3 Facteurs physiques :

III.5.3.1 La température :

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

L'augmentation de la température abaisse non seulement le taux de saturation et de l'efficacité, mais peut également libérer l'adsorbat (désorption). [1]

III.5.3.2 Influence du pH

Lors de l'adsorption, la valeur du pH joue souvent un rôle important, l'adsorption est maximale au point isoélectrique, car les liaisons avec l'eau y sont minimales. Une molécule neutre est mieux adsorbée qu'une autre. De même que la différence de polarité entre l'adsorbant et le milieu est souvent déterminante.

III.5.3.3 L'agitation

L'utilisation de l'agitation mécanique diminue la résistance au transfert de matière externe: par conséquent le processus de transfert de matière par diffusion s'accroît, ce qui se traduit par une augmentation de la capacité d'adsorption.

Au cours des expériences d'adsorption menées dans cette étude, une agitation des solutions est maintenue, ce qui permet de les considérer comme homogènes et de négliger la diffusion des espèces dans le volume de la solution. [18]

III.6 Classification des isothermes d'adsorption :

Les capacités des adsorbants 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.

Les phénomènes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est une courbe qui représente la variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration restante en solution à l'équilibre, il existe types d'isotherme d'adsorption :

III.6.1 Isotherme de type I :

Cette isotherme est relative à des solides microporeux de diamètre inférieur à 25 Å [1], elle est aussi appelée isotherme de Langmuir car elle représente le recouvrement par une monocouche moléculaire. [2]

III.6.2 Isotherme de type II :

Elle a lieu quand l'adsorption se produit sur des poudres non poreuses ou ayant des macropores [1], dans ce cas l'adsorption a lieu en monocouches puis en multicouches de sorte que la quantité adsorbée augmente au fur et à mesure avec la pression relative. [2]

III.6.3 Isotherme de type III :

Elle est peu courante, tout comme l'isotherme de type II, elle correspond à un solide non poreux ou macroporeux mais dont la surface ne développe que peu d'interactions. [2]

III.6.4 Isotherme de type IV :

Elle correspond à l'adsorption sur des systèmes mésoporeux. Le phénomène d'adsorption fait d'abord intervenir l'adsorption multicouche, il est suivi par le remplissage des mésopores par condensation capillaire qui s'accompagne d'une augmentation brutale du volume adsorbé.

Ce phénomène de condensation capillaire peut ne pas avoir lieu à la même pression à l'adsorption et à la désorption ce qui entraîne l'apparition d'un cycle d'hystérésis sur l'isotherme.[2]

III.6.5 Isotherme de type V :

Elle est rarement rencontrée, elles diffèrent des isothermes d'adsorption de type II et IV aux pressions les plus faibles une fois que les pores sont complètement remplis, l'adsorption se localise à la surface des grains et la quantité adsorbée n'augmente plus que faiblement d'où l'apparition d'un palier. Les quantités adsorbées pour une même valeur de la pression sont inférieures à celles désorbées, ainsi la courbe de désorption ne coïncide pas avec celle obtenue pendant l'adsorption. C'est le phénomène d'hystérésis observé aux pressions élevées. [2]

Les phénomènes d'adsorption

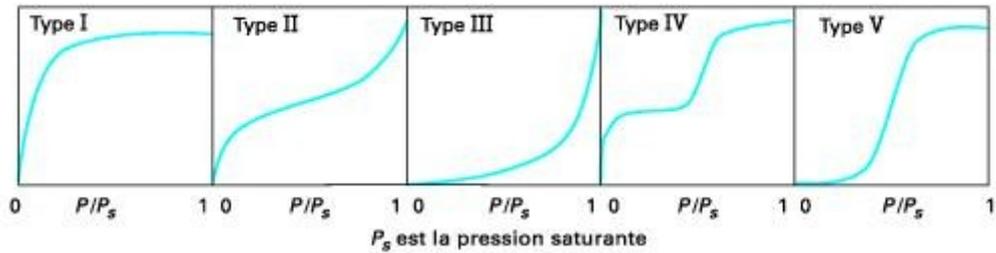


Figure III.2 : Isothermes d'adsorption. [2]

III.7 Modèles d'isothermes d'adsorption :

III.7.1 Modèle de HENRY :

Ce modèle prédit que pour des faibles concentrations, la quantité adsorbée croît linéairement avec la concentration C :

$$\rho_s X = KC$$

K : est la constante de HENRY.

ρ_s : est la masse volumique de l'adsorbant (kg.m^{-3}).

La relation de HENRY doit être valable pour un domaine de concentrations suffisamment faible, appelé domaine de HENRY. Dans ce domaine les interactions entre molécules adsorbées sont faibles et les quantités adsorbées également.[3]

III.7.2 Modèle de LANGMUIR :

Le modèle de LANGMUIR est un modèle d'adsorption en monocouche, son équation s'écrit comme suit :

$$\frac{1}{X} = \frac{1}{X_m} + \frac{1}{X_m K_L C}$$

C : concentration de la phase liquide à l'équilibre (M.L^{-3})

X_m : concentration maximale de soluté dans la phase solide (**M.soluté.M⁻¹ d'adsorption**).

K_L : constante d'équilibre ($\text{L}^3.\text{M}^{-1}$). [3]

Les phénomènes d'adsorption

III.7.3 Modèle de FREUNDLICH :

Le modèle de FREUNDLICH est le plus représentatif des surfaces hétérogènes. Toutefois il est uniquement adapté sur un intervalle de concentration réduit, sa formule est la suivante :

$$\text{Log}(X/M) = \text{Log } K_f + n. \text{Log } C_e$$

K_f et n sont des constantes qui dépendent de la solution et de la température. [3]

III.7.4 Modèle de BET :

Le modèle de BET est une extension du modèle de LANGMUIR., il est couramment utilisé pour l'estimation de la surface spécifique d'un adsorbant. La méthode consiste à déterminer la quantité adsorbée sur la première couche n_m à partir d'une isotherme d'adsorption, généralement obtenue avec l'azote à une température ($T= 78 \text{ K}$) ; la surface des pores est ensuite calculée en supposant que les molécules d'adsorbant recouvrent complètement la surface solide. Notons que, dans cette condition, une surface de $0,162 \text{ nm}^2$ est utilisée pour une molécule d'azote. [9]

L'équation de l'isotherme d'adsorption de BET est la suivante :

$$x/m = ACX_0 / (C_s - C_0) [1 + (A-1) C/C_s]$$

X_0 : masse d'impuretés adsorbées par la première couche par unité de masse d'adsorbant.

C_s : concentration de saturation.

A : constante déterminée empiriquement.

*Hydroxyapatite et famille des phosphates de
calcium*

Hydroxyapatite et famille des phosphates de calcium

En 1771, quand Scheele nota que le phosphate de calcium était présent dans l'os, la plupart des chimistes ont pensé connaître la structure minérale des os et des dents. Cependant au XIX^{ème} siècle, des études de diffraction des rayons X ont montré que le constituant majoritaire des tissus osseux minéralisés était sous forme d'hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. [2]

L'affinité du fluor pour le phosphate tricalcique n'est plus à démontrer. Depuis longtemps, on trouve toujours des teneurs en fluor dans les phosphates naturels tels que les apatites. On pense que dans l'apatite, de formule $3\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_2(\text{CaCO}_3)$, l'ion carbonate est remplacé par le fluorure pour donner de la fluorapatite insoluble ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$).

La cendre d'os est considérée comme un produit granulaire très poreux, composé par phosphate de calcium (57-80%), sa capacité de retenir les fluorures dans l'eau provient de la présence, dans sa structure, de l'hydroxyapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), car les groupes hydroxyles (OH) peuvent être remplacés par les fluorures. [36]

IV.1 Composition de la matière phosphatée :

La famille de phosphates de calcium est importante par le grand nombre de composés qu'elle comporte et par leur influence dans la nature et dans le milieu vivant.

Parmi tous les phosphates, les apatites sont les plus abondantes les plus stables les plus insolubles. Le composé le plus fréquent dans la nature est la fluorapatite avec ses variétés carbonatées et hydroxylées, Cette apatite se trouve plus ou moins substituée avec d'autres éléments. Les substitutions les plus importantes dans la plupart des gisements sédimentaires sont :

-Substitution des ions fluorures par les ions chlorures ou hydroxyde pour former la chlorapatite et l'hydroxyapatite.

-Substitution des ions orthophosphates PO_4^{3-} par les carbonates CO_3^{2-} pour donner une fluorapatite carbonatée (francolite). [8]

IV.2 L'hydroxyapatite :

IV.2.1 Structures de l'hydroxyapatite :

L'hydroxyapatite phosphocalcique de formule $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ appartient à la famille cristallographique des apatites, possédant une structure hexagonale.

Une des principales caractéristiques de la structure apatitique est d'admettre un grand nombre de substitutions qui laissent inchangée la structure cristallographique. [31]

IV.2.2 Propriétés d'adsorption des hydroxyapatites :

L'intérêt porté à la contamination des eaux souterraines, des nappes phréatiques et des sols par des molécules nocives telles que (métaux lourds, fluorures, ...), est de plus en plus accru, à cause de l'effet indésirable de ces entités sur la santé humaine. C'est pourquoi, leur élimination s'avère primordiale. L'hydroxyapatite a été largement utilisée dans ce domaine, grâce à sa grande capacité d'adsorption et d'échange. [2]

IV.2.3 Substitution des hydroxyapatites :

L'ion hydroxyle (OH^-) présent dans la structure de l'hydroxyapatite peut être échangé avec d'autres ions halogénures (Cl^- , Br^- , I^- , F^-), son association avec l'ion fluorure se fait par adsorption suivant un mécanisme d'échange ionique entre l'hydroxyle et le fluorure, le composé qui résulte de cette association est la fluoroapatite. [2]

IV.2.4 Applications générales de l'hydroxyapatite :

Les hydroxyapatites sont d'un intérêt primordial pour les biologistes, car ces composés sont les principaux constituants des os, elles ont les propriétés de fixation et de rétention des éléments chimiques, en plus de leur intérêt dans le domaine médical.

Hydroxyapatite et famille des phosphates de calcium

IV.2.4.1 Dans la défluoruration :

Pour la défluoruration, l'emploi de la poudre d'os fait partie des toutes premières méthodes de défluoruration, la régénération peut se faire avec de la soude, On peut ainsi utiliser :

-Les os naturels :

Les os séchés et broyés ont une capacité significative de défluoruration. Cependant; des problèmes bactériologiques et organoleptiques rendent cette technique moins attractive comparée à l'usage du charbon d'os ou du charbon synthétique. [30]

-Le noir animal :

C'est un solide granulaire noir obtenu en calcinant des os de bétail Il est particulièrement utile pour l'enlèvement des métaux lourds tels que l'aluminium, l'arsenic, le cadmium, le chrome, le fer, le plomb et le zinc des eaux résiduaires. Il est également efficace pour l'extraction du fluor, L'utilisation du noir animal fait partie des premières méthodes proposées pour la défluoruration. [30]

IV.2.4.2 Dans le domaine médical :

Les principales utilisations de l'hydroxyapatite dans le secteur médical sont :

- pour les revêtements de prothèses.
- pour l'élaboration de substituts osseux (types céramiques phosphocalciques, types ciments ioniques, ...). [32]

Matériels et méthodes

Matériels et méthodes

Pour notre étude, nous avons utilisé des os de veaux comme matériau adsorbant afin de permettre l'adsorption des ions fluorures présents dans l'eau. Nous exposerons dans ce chapitre les différents produits, matériaux utilisés.

V.1. Solutions et produits utilisés :

- Une solution synthétique de fluorure préparée à partir de fluorure de sodium (NaF)
- Une solution TISAB (Total Ionic Strength Adjustment Buffer).
- Solution de NaOH 5M préparée à partir de pastilles de soude.

V.2 Matériels :

- Micropipettes 1 et 10ml
- Verres de montre
- flacons 200ml
- Barreaux magnétiques
- Papiers filtres n°4.

V.3 Appareillages :

- Agitateur magnétique type *Wisestir (MS-MP8) Instruments*
- Balance électronique.
- pH/mV mètre de type *HANNA Instruments*.
- Electrode spécifique aux ions fluorures de type *HI4110* fabricant HANNA.
- Concasseur.

V.4 Méthodes :

V.4.1 Préparation des solutions :

Solution synthétique de fluorure à 0,1 g/L :

Fluorure de sodium.....	0,221	g
Eau distillée.....	1000	ml

Solution TISAB (Total Ionic Strength Adjustment Buffer) :

La solution TISAB est une solution tampon utilisée pour le dosage de l'ion fluorure, elle est composée de :

Acide acétique glaciale.....	57	ml
------------------------------	----	----

Matériels et méthodes

Chlorure de Sodium.....	58	g
Citrate de sodium.....	0.3	g
Eau distillée.....	500	ml

Nous avons neutralisé par la suite avec de l'hydroxyde de sodium (NaOH) 5M jusqu'à un obtenir un pH voisin de 5. Refroidir puis compléter jusqu'à 1l avec de l'eau distillée.

V.4.2 Méthode de dosage des ions fluorures :

Les eaux douces, qu'elles soient d'origine souterraine ou superficielle sont plus ou moins minéralisées par des sels naturels. Il est souvent très important de connaître précisément cette minéralisation dans notre cas dû aux ions fluorures surtout que ces derniers sont présents à des concentrations très variables et qu'ils sont considérés comme indésirables ou toxiques à certaines concentrations.

Dans notre cas, nous avons opté pour la méthode de dosage ionométrique (ou potentiométrique) en utilisant une électrode spécifique aux fluorures celle-ci apporte quelques possibilités analytiques caractérisées essentiellement par leur rapidité d'emploi. En particulier, ce matériel facilite les contrôles en série sur des échantillons pour lesquels on veut suivre l'évolution de la teneur en fluorures.

V.5 Mesure du potentiel :

Dans un béchers de 30 ml, on prélève à l'aide d'une pipette jaugée 10 ml de l'échantillon, puis on ajoute 10 ml de solution TISAB. On assure une agitation convenable, et on immerge l'électrode. On lit la valeur de la différence du potentiel après 2 à 3 min. [34]

Résultats et interprétations

Résultats et interprétations

L'objectif des essais d'adsorption des fluorures sur poudre d'osa été de rechercher les conditions d'optimisation du procédé en vue d'arriver à un taux en fluor conforme aux normes (1mg/l) à partir d'une teneur initiale en fluorure résiduel de 5mg/l qui est la valeur maximale se trouvant dans les eaux du Sahara septentrional algérien ex : El-Oued. [14]

Notre travail concerne des essais réalisés sur solution synthétique de fluorure de sodium (NaF). Ils ont pour but d'observer l'influence de divers paramètres physico-chimiques sur l'élimination des fluorures. Au cours d'une phase ultérieure, ils permettront d'expliquer les résultats d'un traitement similaire sur une eau naturelle dont la composition est connue.

VI.1 Choix du matériau pour défluoruration :

Les matériaux diffèrent par leur qualité de la défluoruration et leur disponibilité. En ce qui concerne la disponibilité des matériaux, une distinction peut être faite entre les matériaux à faible coût qui sont constitués de produits naturels en quantité inestimable et les matériaux à moindre coût ou à coût élevé. L'examen de ces matériaux s'impose.

Dans un Pays en voie de développement, où les ressources économiques et matérielles sont limitées et où les techniciens manquent, si il n'y a pas une source d'eau alternative pauvre en fluorures, il est recommandé, voire utile d'appliquer un traitement de défluoruration avant sa distribution, qui soit le plus simple et économique possible et capable, au même temps, de garantir l'abattement désiré des fluorures. Les cendres d'os de veaux ont été utilisées comme adsorbant pour la défluoruration. Ceci consiste à faire valoriser les déchets d'abattoirs, vu le nombre innombrable de têtes qui sont élevées, il est évident que l'exploitation d'une telle ressource ne devrait pas poser de problèmes. [27]

VI.2 Défluoruration par la poudre d'os :

Bien que le charbon d'os ait été recommandé pour une utilisation dans la défluoruration de l'eau potable dans les pays en développement, les paramètres et les caractéristiques relatifs à l'adsorption des fluorures (F⁻) par noir d'os ne sont pas clairs. [26]

Nous avons vu préalablement que la défluoruration pouvait s'effectuer avec la poudre d'os provenant d'os naturels, ou de noir animal. Nous avons testé dans un premier temps

Résultats et interprétations

l'adsorption des fluorures sur farine d'os issue du broyage des os, puis nous avons fait des tests d'adsorption sur des os calcinés, en effet. La calcination des os permet d'éliminer les matières organiques ainsi que les odeurs mais aussi d'augmenter la capacité de défluoruration.

VI.2.1 Préparation de l'adsorbant :

Nous avons utilisé des poudres poreuses d'apatites naturelles (provenant d'os de veaux calcinés), pour cela, nous avons récolté une quantité suffisante d'os, puis avons opté pour un traitement physique qui se réfracte en trois étapes.

VI.2.2 Etapes du traitement de l'os brut :

L'obtention de la cendre d'os poreuse à partir des os de veaux a seulement nécessité un traitement physique qui s'est fait en trois étapes.

VI.2.2.1 Dégraissage :

En premier lieu, les morceaux d'os ont été dégraissés en les mettant dans de l'eau bouillante pendant 15 min, l'expérience a été répétée 3 fois, ceci pour s'assurer que les os soient dépourvus de matières grasses.

VI.2.2.2 Concassage :

Après avoir sécher à l'air libre les morceaux d'os, cette étape consiste à les concasser, ce qui a permis d'obtenir des fragments moins grossiers ces morceaux d'os, jusqu'à obtenir une granulométrie de (2-3cm), à l'aide d'un concasseur (Fig.VI.1).



Résultats et interprétations

Figure VI.1 *concasseur.*

VI.2.2.3 Broyage :

Le broyage est une opération consistant à diviser un solide, pour augmenter sa surface spécifique (surface développée de la poudre par unité de masse) et donc sa réactivité (pouvoir adsorbant). Après la récolte des entités d'os concassées, vient l'étape du broyage qui a permis d'aboutir à une poudre blanche, en utilisant un moulin à café.

VI.2.2.4 Calcination :

Nous avons placé 15 g de poudre d'os dans trois différents creusets en porcelaine (adaptés aux températures de calcination), puis nous les avons mis pendant 2h de temps dans un four à moufle (**Fig.VI.1**), Nous avons réglé le four aux températures suivantes (200°C, 400°C, 600°C), ces températures ont été maintenues constantes pendant toute l'opération de calcination.



Figure VI.2 : *four à moufle.*

Nous avons choisi préalablement les trois températures de calcinations (200 °C, 400°C, 600°C) pour tester l'adsorption avec les cendres d'os à ces températures.

En effet une masse de 15 g d'os broyés a été calcinée à 200°C, 400°C, 600°C pendant 2 heures de temps.

Résultats et interprétations

VI.1 Essai d'adsorption en batch sur poudre d'os :

Nous avons mis une solution synthétique de NaF en contact avec 2 g d'os broyés, et nous avons maintenu une agitation à 700 tr/min, afin de suivre la cinétique d'adsorption des ions fluorures contenus en solution. Des prélèvements de 2 ml d'échantillons ont été faits, ce qui a permis d'effectuer une analyse potentiométrique par électrode spécifique aux ions fluorures. Les conditions opératoires sont résumées dans le tableau VI.1

Tableau VI.1: Conditions opératoires pour étudier la cinétique d'adsorption des fluorures sur poudre d'os.

$[F^-]_0$ (mg/l)	Quantité d'adsorbant (g)	pH _i	Volume de solution (ml)
5	2	6	200

Les résultats expérimentaux sont résumés sur la figure VI.3.

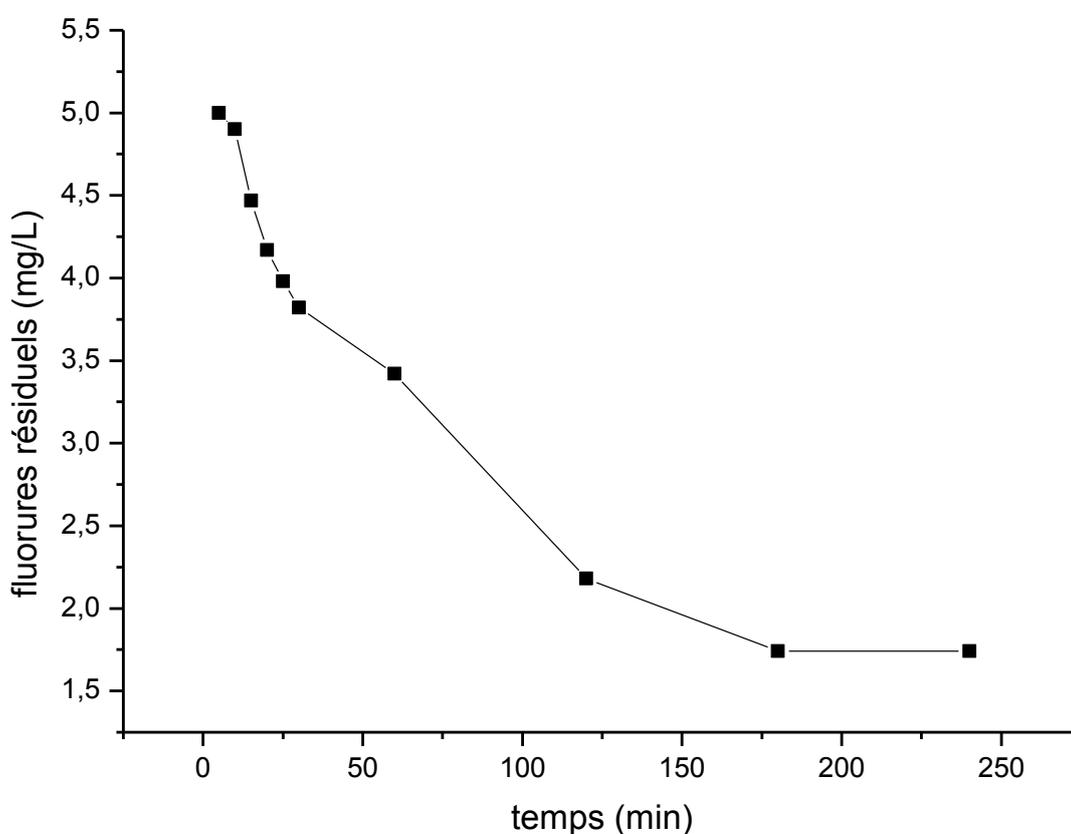


Figure VI.3 : cinétique d'adsorption des fluorures sur poudre d'os,

Résultats et interprétations

$Vitesse\ d'agitation=700\ tr/min, V_{(NaF)}=200ml, pH_i=6, [F^-]_0=5\ mg/l.$

D'après la figure VI.3 nous constatons une faible réduction des ions fluorures, la valeur de réduction maximale atteinte au bout de 3h d'agitation, a permis de réduire les concentrations en fluorures résiduels jusqu'à 1.74 mg/L, qui dépasse la norme exigée par l'O.M.S(0.8-1mg/L), ceci est du à la non homogénéité de la solution, car l'adsorbant qui est la farine d'os à un poids moléculaire très important du fait des différents composés qu'ils contient, alors il forme des floes en solution, qui rendent l'adsorption des fluorures mauvaises et qui ne permet pas d'avoir des résultats reproductibles. En plus de ces inconvénients s'ajoutent les problèmes bactériologiques que pourrait avoir l'eau en utilisant ce matériau comme adsorbant.

Afin d'éliminer ces contraintes nous avons tenté de calciner les os pour les utiliser comme adsorbant.

VI.1 Essai d'adsorption en batch sur charbon d'os :

Dans le but d'optimiser le procédé de défluoruration sur les cendres d'os, divers paramètres physico-chimiques tel que (vitesse d'agitation, concentrations initiales en fluorures, ...) ont été étudiés en faisant des essais d'adsorption en batch.

La solution synthétique de NaF a été mise en contact avec le charbon d'os dans des flacons de capacité de 200 ml et maintenue en agitation à l'aide d'un agitateur magnétique de type *Wisestir (MS-MP8) Instruments*. La concentration en fluorures a été mesurée à l'aide d'une électrode spécifique aux ions fluorures de type *HI4110* et d'un pH/mV mètre de type *HANNA (Fig. VI.4)*.



Résultats et interprétations

Figure VI.4 : Electrode spécifique aux fluorures branchée à un pH/mV mètre.

VI.1.1 Effet de la quantité d'adsorbant :

L'effet de la dose de l'adsorbant sur l'élimination des fluorures a été étudié à température ambiante (24°C), à pH 6, avec un temps de contact de 180 min, et pour une concentration de fluorure initiale de 5 mg / l. Les résultats ont été présentés sur la Figure VI.5. La dose de l'adsorbant a varié de 0,02 g à 1.5 g.

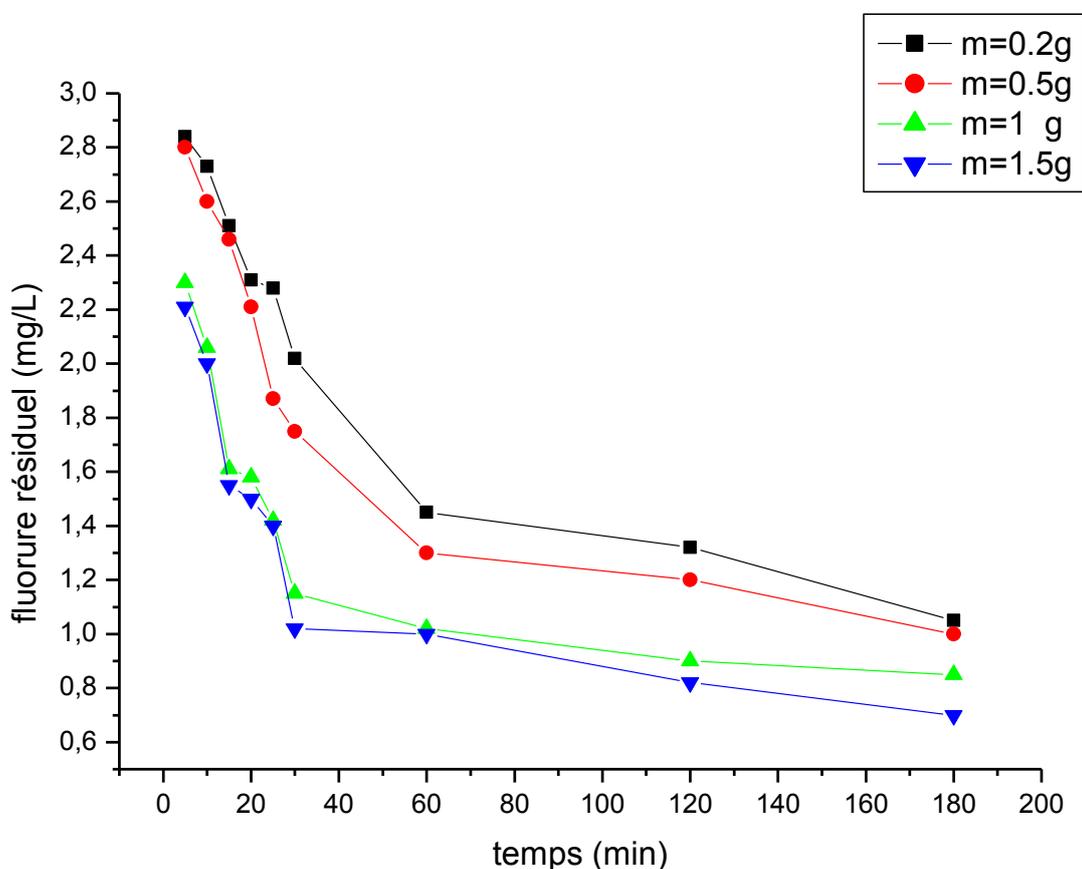


Figure VI.5 : influence de la quantité d'adsorbant sur l'adsorption des ions fluorures, Vitesse d'agitation=700 tr/min, $V_{(NaF)}=200ml$, $pH_i=6$, $[F^-]_0=5 mg/l$.

D'après les courbes illustrées sur la figure VI.5, il est clair que l'élimination du fluorure augmente avec l'ajout de l'adsorbant. L'adsorption max a été retenue pour une masse de cendre d'os de 1.5g, et l'adsorption min a eu lieu avec l'ajout d'une masse de 0.2g de cendre d'os.

Résultats et interprétations

Les résultats obtenus sont similaires aux rapports d'autres auteurs [24]. Ce phénomène pourrait s'expliquer par l'augmentation des sites actifs responsables du phénomène d'adsorption, par l'ajout de quantités d'adsorbant.

Nous remarquons une très forte réduction de la concentration en fluorures dès les premières minutes de contact entre le solide et la solution, qui atteint 1mg/L après un temps de contact de 25 min et pour une dose de 1,5 g d'adsorbant, cependant on remarque pour cette même dose d'adsorbant que la quantité de fluorures diminue et atteint une valeur de 0.6 mg/L.

VI.1.2 Effet de la concentration initiale en fluorure :

La quantité de fluorure adsorbée à différentes concentrations initiales en fluorures a été étudiée, pour les concentrations suivantes : 2mg/l, 3mg/l, 4mg/l, 5mg/l, tout en gardant les autres paramètres constants, les conditions opératoires sont résumées dans le tableau **VI.2**.

Tableau VI.2: conditions opératoires pour étudier l'effet de la teneur initiale en fluorures.

Quantité d'adsorbant (g)	vitesse d'agitation (tr/min)	pH_i	Volume de solution(ml)
1	700	6	200

Les résultats des différentes cinétiques d'adsorptions obtenues sont représentés sur la figure **VI.6**.

Résultats et interprétations

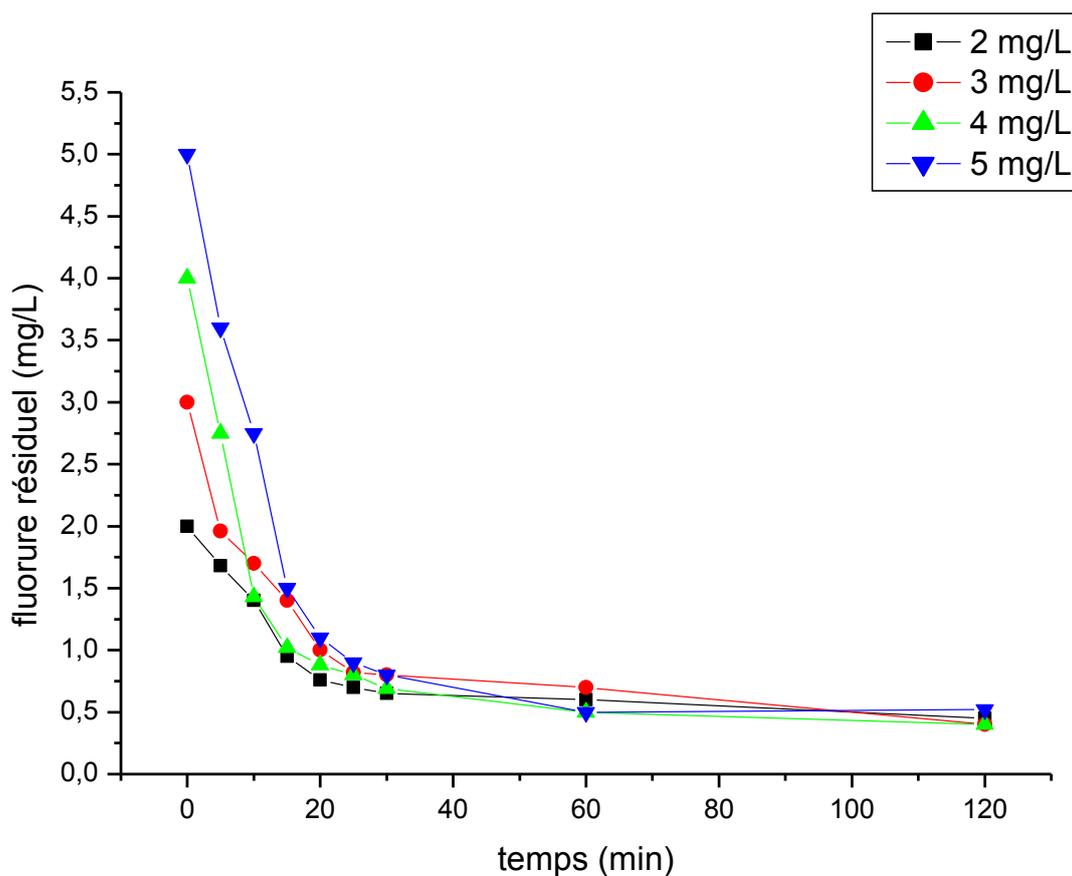


Figure VI.6 : Influence de la teneur initiale en fluorure sur l'adsorption des ions fluorures

Vitesse d'agitation=700 tr/min, $V_{(NaF)}=200ml$, $pH_i=6$, $m_{adsorbant}=1g$.

Les eaux souterraines de la région du Sahara (exp : El Oued) contiennent une concentration en ions fluorures de l'ordre de 3 mg/l, mais cependant, nos études se sont élargies à un intervalle de concentration allant jusqu'à 5 mg/l.

D'après la **figure VI.6**, nous constatons une réduction de la concentration en ions fluorures jusqu'à atteindre la fourchette des valeurs admissibles recommandées par l'Organisation Mondiale de la Santé (O.M.S : 0,8 mg/l) pour chacune des concentrations initiales. Les pourcentages d'adsorptions ont été calculés après 25 minutes de temps de contact, les résultats sont résumés dans le tableau **VI.3**.

Résultats et interprétations

Tableau VI.3 : *Pourcentages d'adsorption après 25 min de temps de contact.*

[F-] mg/l	2	3	4	5
% ads	62,5	71,66	78,75	81

Nous remarquons que les pourcentages d'adsorption sont d'autant plus importants que la concentration en ions fluorures est élevée. Le meilleur pourcentage d'abattement 81% est inscrit pour une concentration initiale de 5 mg/l, et le plus faible pourcentage 62,5% est inscrit pour une concentration initiale de 2 mg/l, ceci pourrait être expliqué par le fait qu'en augmentant la concentration en ions fluorures, les sites actifs au niveau des pores qui permettent une rétention des fluorures, deviennent de plus en plus accessibles à ces derniers, et par conséquent le pourcentage d'adsorption augmente au fur et à mesure que les ions fluorures se trouvent en plus grande concentration.

VI.1.3 Effet du pH :

Le pH de la solution est un facteur important qui affecte l'adsorption à l'interface eau-adsorbant. La figure **VI.7** montre l'effet du pH sur l'élimination des fluorures par cendre d'os. Le pH a été ajusté de 5,0 à 9,0 à l'aide de volumes appropriés de HNO₃ ou NaOH. Il peut être remarqué que l'élimination du fluorure a augmenté avec la diminution du pH, des résultats similaires ont été observés par **Karthikeyan et al.** [25]. L'élimination du fluorure au maximum a été obtenue à pH 5,0, et le minimum a été atteint à pH 9,0.

Résultats et interprétations

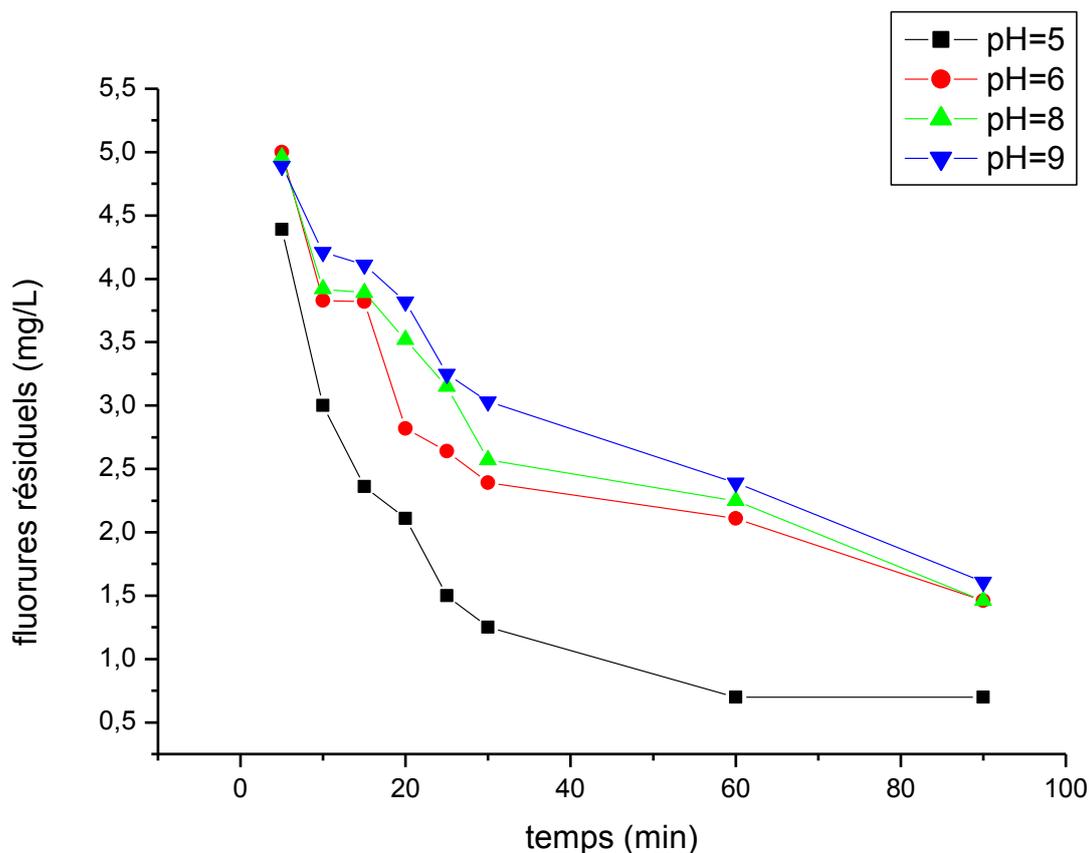


Figure VI.7 : Influence du pH sur l'adsorption des ions fluorures
Vitesse d'agitation=700 tr/min, $V_{(NaF)}=200\text{ml}$, $[F^-]_0=5\text{ mg/l}$, $m_{\text{adsorbant}}=1\text{g}$.

D'après la figure VI.7, nous constatons une meilleure rétention des ions fluorures à pH=5 (acide) où les ions H^+ prédominent en solution, ceci peut être expliqué par le changement de la charge à la surface de l'adsorbant. Il est bien établi que la surface devient protonée en milieu acide, par conséquent l'élimination des fluorures est attribuée à l'augmentation progressive des forces d'attraction entre les ions chargés positivement de la surface et les ions fluorures chargés négativement.

Par contre, à pH 9, nous observons une augmentation de la valeur de la concentration des fluorures résiduels en solutions, par rapport au pH 5, 6, 8, cette diminution de l'adsorption en milieu alcalin, où les ions OH^- sont prédominants, est peut être due au fait que la surface acquiert une charge négative (due à la présence des ions OH^-) ce qui provoque une répulsion entre la surface chargée négativement et les ions fluorures, par conséquent nous assistons à une rétention moins importante des fluorures qu'en milieu acide.

Résultats et interprétations

VI.1.4 Effet de la vitesse d'agitation :

Après l'étude de l'influence de la quantité de l'adsorbant, et de la concentration initiale en fluorures, nous nous sommes ensuite intéressés à la vitesse d'agitation qui est un facteur essentiel dans le processus d'adsorption solide-liquide, car elle permet d'homogénéiser la répartition des particules en suspension.

Les paramètres fixés durant cette manipulation sont résumés dans le tableau **VI.4** :

Tableau VI.4: *Conditions opératoires pour étudier l'effet de la vitesse d'agitation.*

[F⁻]₀ (mg/l)	Quantité d'adsorbant (g)	pH_i	Volume de solution (ml)
5	1	6	200

Une solution synthétique de NaF de concentration en fluorure 5 mg/l, a été mise en contact avec 1 g de cendre d'os, trois différentes vitesses d'agitation ont été utilisées dans les conditions opératoires énumérées (tableau **VI.4**), nous avons suivi la cinétique d'adsorption pour (200tr/min, 700tr/min, 950tr/min), les résultats obtenus sont représentés dans la figure **VI.5**.

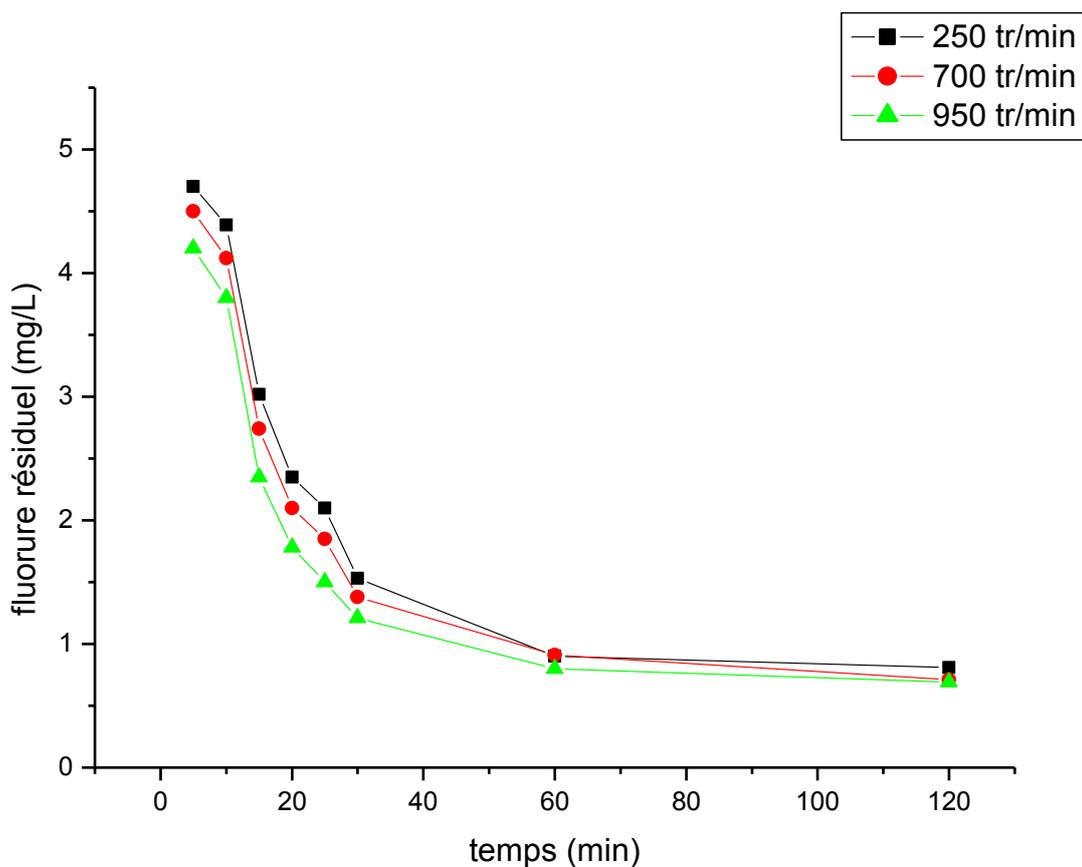


Figure VI.8 : influence de la vitesse d'agitation sur l'adsorption des ions fluorures

$$[F^-]_0 = 5 \text{ mg/l}, V_{(NaF)} = 200 \text{ ml}, pH_i = 6, m_{\text{adsorbant}} = 1 \text{ g}.$$

D'après la figure **VI.8**, l'évolution de la cinétique d'adsorption correspondante à la vitesse d'agitation 950 tr/min est légèrement supérieure à celle observées pour les autres vitesses d'agitation (200tr/min, 700tr/min). D'après les cinétiques d'adsorption, la vitesse d'agitation n'a pas été très influente sur l'adsorption des ions fluorures sur cendres d'os.

VI.1.5 Effet de la température de calcination :

Afin d'optimiser la température de calcination des poudres d'os obtenues après concassage et broyage, nous avons choisi une gamme de trois températures de calcination (200°C, 400°C, 600°C). 1 g de cendre d'os a été mis en contact avec la solution synthétique de NaF, en maintenant une agitation, nous avons suivi la cinétique d'adsorption des ions fluorures pour chacune des cendre d'os obtenues après calcination. Les conditions opératoires sont résumées dans le tableau **VI.9**.

Résultats et interprétations

Tableau VI.5: Conditions opératoires pour étudier l'effet de la température de calcination.

$[F^-]_0$ (mg/L)	Quantité d'adsorbant (g)	pH _i	Volume de solution (ml)
5	1	6	200

Les résultats expérimentaux sont représentés dans la figure VI.9.

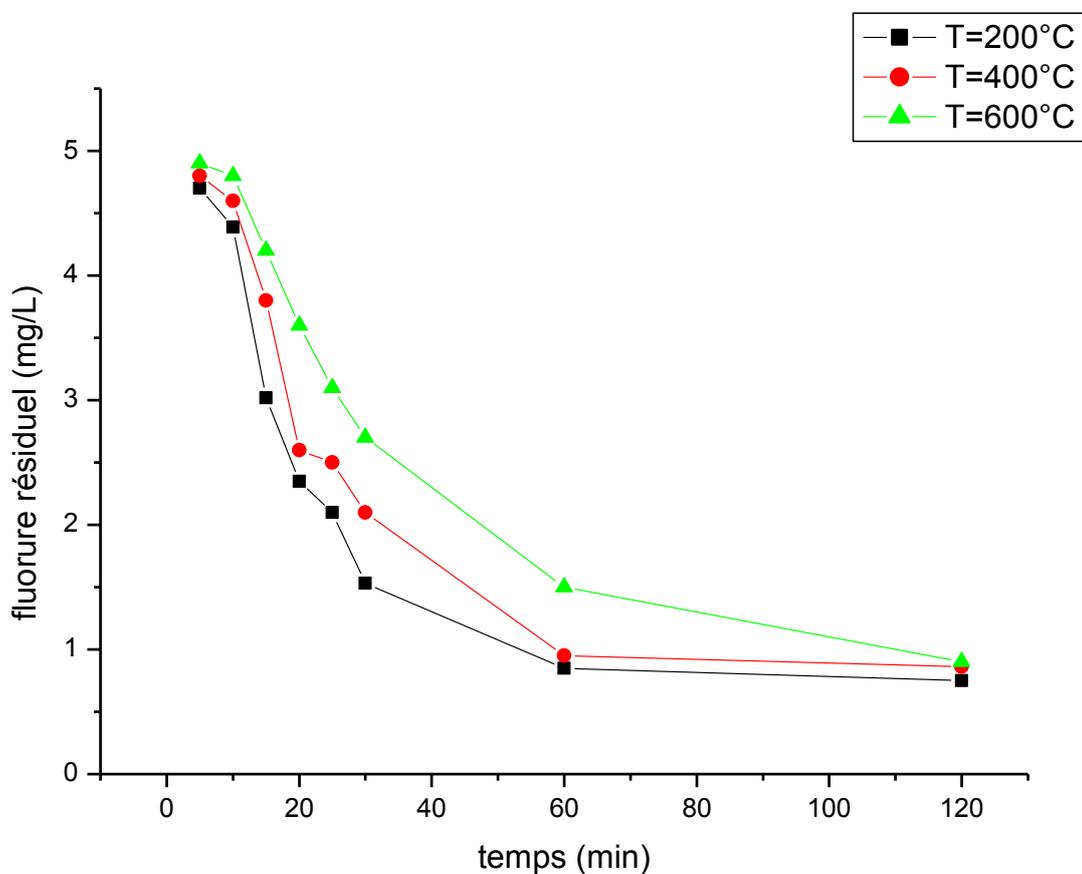


Figure VI.9 : influence de la température de calcination sur l'adsorption des ions fluorures

Vitesse d'agitation=700 tr/min, $V_{(NaF)}=200$ ml, $pH_i=5.5$, $m_{adsorbant}=1$ g.

D'après la figure VI.9, l'adsorption a été meilleure en utilisant des os calcinés à 200°C, les fluorures résiduels ont atteint une concentration de 0.8 mg/L qui est la valeur limite pour la consommation des ions fluorures dans l'eau, nous avons constaté que l'adsorption été de plus en plus mauvaise au fur et à mesure que la température de calcination

Résultats et interprétations

augmente, ceci pourrait être rapporté au fait qu'une température de plus en plus élevée affecterait la structure de l'os et par conséquent ses propriétés adsorbantes.

VI.2 Isothermes d'adsorption :

Pour étudier l'équilibre des isothermes d'adsorption des fluorures sur les cendres d'os, nous avons mis en contact quatre solutions synthétiques de NaF, d'une gamme de concentrations en fluorures allant de 4 à 13 mg/L, et nous avons opéré à température ambiante. La figure VI.10 Représente le tracé des quantités adsorbées (x/m) en fonction des concentrations initiales en fluorures.

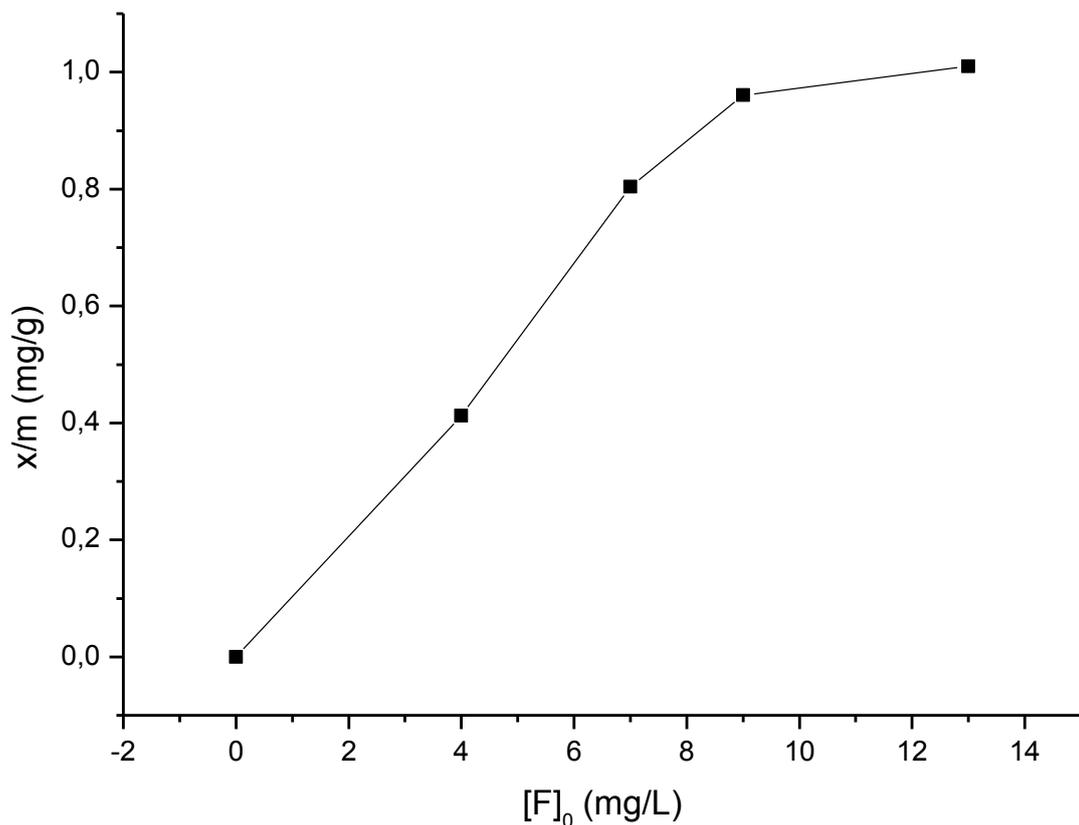


Figure VI.10 : Isotherme d'adsorption des fluorures sur cendres d'os.

Nous observons d'après la figure VI.10 Que l'isotherme d'adsorption des fluorures sur cendres d'os est de type I, la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la

Résultats et interprétations

concentration initiale jusqu'à atteindre un pallié correspondant à un équilibre entre la phase solide et liquide. Cette isotherme caractérise le recouvrement par monocouche moléculaire.

VI.3 Modélisation des isothermes d'adsorption :

Les deux modèles cités dans la partie théorique à savoir, le modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich ont été employés pour la modélisation des isothermes d'adsorption. Les paramètres de Langmuir (K_L et $C_s \text{ max}$) et de Freundlich (K_f et n), obtenus par linéarisation des équations des deux modèles sont reportés dans le tableau VI.6.

VI.3.1 Modèle de Langmuir :

La linéarisation des isothermes d'adsorption pour le modèle de Langmuir est caractérisée par deux paramètres : le coefficient K_L , et $C_{s \text{ max}}$ qui traduit la quantité maximale de fluorures adsorbée sur les cendres d'os. Les résultats expérimentaux sont représentés dans la figure VI.11.

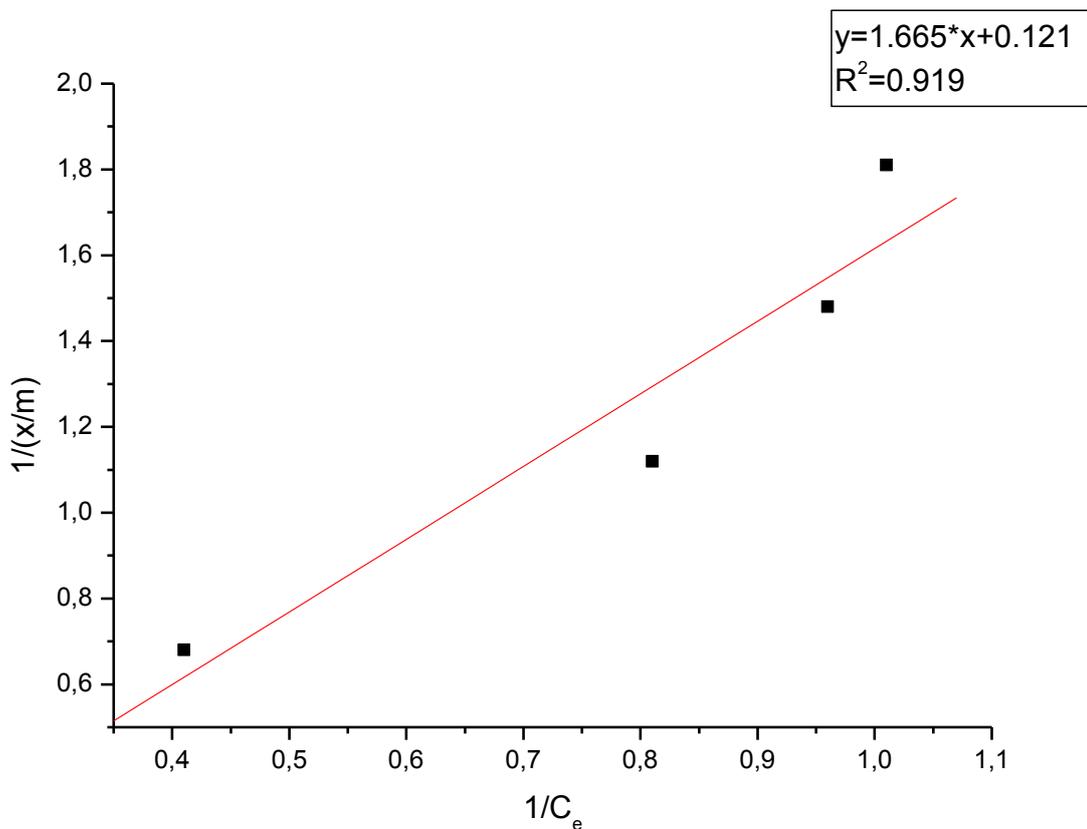


Figure VI.11 : *Isotherme d'adsorption de Langmuir.*

Résultats et interprétations

VI.3.2 Modèle de Freundlich :

Le modèle de Freundlich caractérise les isothermes d'adsorption par deux paramètres : K_f et n . Bien que ces paramètres soient empiriques, K_f est généralement associé à la capacité d'adsorption, tandis que n est considéré comme une mesure du degré d'hétérogénéité des sites d'adsorption. Les résultats expérimentaux sont représentés sur la figure VI.12.

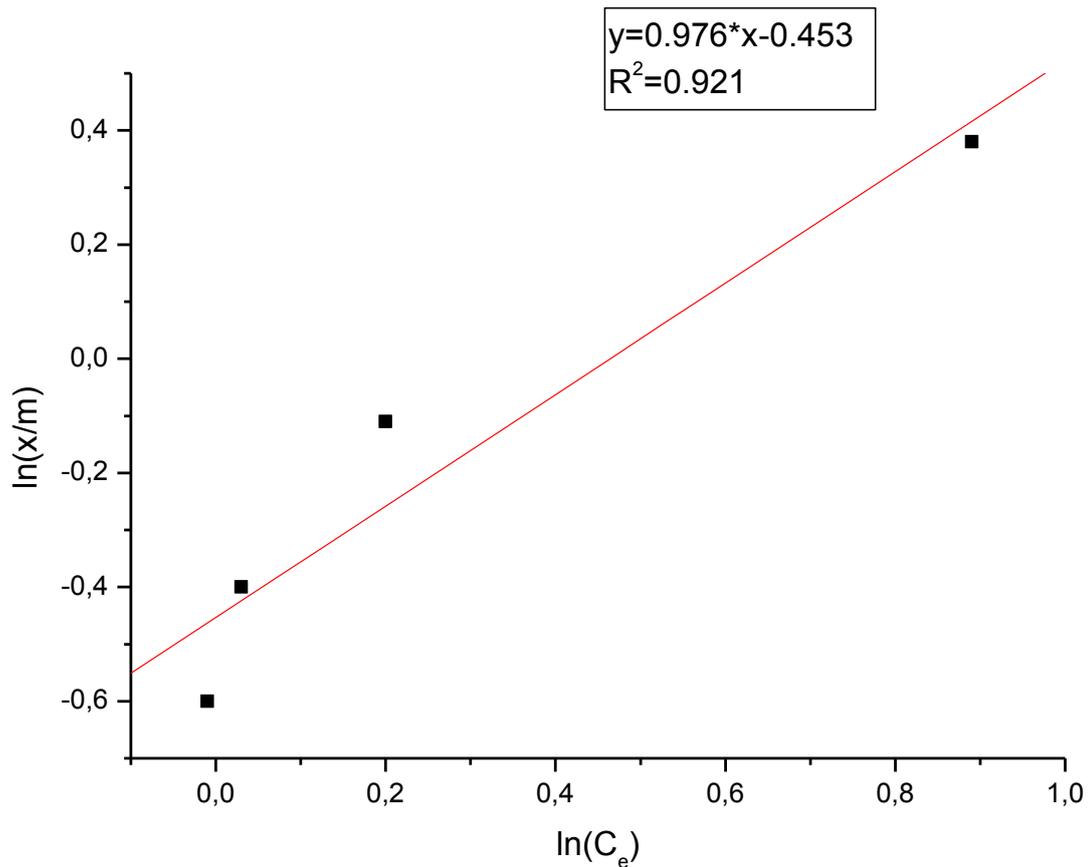


Figure VI.12 : Isotherme d'adsorption de Freundlich.

Résultats et interprétations

Tableau VI.6 : Valeurs des paramètres de Langmuir et Freundlich.

LANGMUIR			FREUNDLICH		
K_L	$Cs_{max} (mg \cdot g^{-1})$	r^2	K_f	n	r^2
0.045	12.99	0.92	0.63	0.976	0.92

La comparaison des coefficients de régression (r^2) montre que les isothermes d'adsorption des F sur cendre d'os peuvent être décrites par les deux modèles, à le modèle de Freundlich et celui de Langmuir ($r^2_{\text{Freundlich}} = r^2_{\text{Langmuir}}$).

Conclusion générale

Conclusion générale

Le but de ce travail est la valorisation des déchets d'abattement, qui constituent une source naturelle pouvant être utilisée dans la défluoruration des eaux, l'utilisation des os de veaux calcinés en tant que matériaux fixateurs, est l'une des techniques les plus rentables, car l'adsorbant est disponible, de ce fait, il peut être préparé et traité localement, et il est aussi peu onéreux, ce qui rend le procédé rentable.

Basée sur la disponibilité de matériaux, et de la capacité d'élimination des fluorures de l'eau, la défluoruration des eaux par cendres d'os peut être appliquée en milieu rural.

Cette méthode a montré de bonnes performances en retrait de fluorure, car elle a permis d'atteindre la valeur de concentration en fluorures exigée par l'O.M.S (0.8 mg/L), à partir de concentrations initiales de 5mg/L en fluorures.

Cette étude a prouvé que la défluoruration des eaux par adsorption sur cendre d'os dépend de plusieurs paramètres physico-chimiques, d'après les résultats obtenus ce procédé s'est avéré intéressant.

Pour l'influence du pH, on a constaté que le meilleur rendement a été obtenu en milieu acide, pour un pH=5 et nous avons noté une mauvaise adsorption en milieu alcalin.

Plus la quantité d'adsorbant augmente, plus la défluoruration est meilleure, la masse optimale des cendres d'os est 1g.

La vitesse d'agitation n'a pas eu un très grand effet sur l'adsorption des fluorures sur cendres d'os, mais nous avons noté une meilleure rétention des ions fluorures en opérant à la vitesse de 950 tr/min.

Concernant l'obtention de l'adsorbant, la plus faible température de calcination a donné les meilleurs résultats (T=200°C), au fur et à mesure que la température augmente, l'adsorption des fluorures diminue.

Conclusion générale

Suivant les résultats des quantités adsorbées en fonction des concentrations initiales en fluorures, nous avons remarqué que l'isotherme ainsi obtenue est de type I, la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration initiale jusqu'à atteindre un pallier correspondant à un équilibre entre la phase solide et liquide, cette isotherme caractérise le recouvrement par monocouche moléculaire.

Références bibliographiques

Annexes

1. Dosage potentiométrique :

La mesure de l'activité ionique du fluor dans des conditions expérimentales bien définies de concentration en ions, de pH et de complexant permet de déterminer la concentration de cet élément dans l'eau à l'aide d'une électrode spécifique. [5]

La potentiométrie est basée sur l'exploitation de la relation de NERNST qui s'écrit :

$$\Delta E = E_0 \pm 2,3 \frac{RT}{Z_x F} \log (a_x)$$

E : Différence de potentiel ;

E_0 : Potentiel normal ;

Z_x : Charge de l'ion à étudier ;

R : Constante des gaz parfaits ;

T : Température ;

F : Constante de Faraday ;

a_x : Activité de l'ion à étudier.

Une électrode indicatrice ne mesure pas une concentration mais une activité. Ces deux paramètres sont liés l'un à l'autre selon la relation suivante :

$$A = \gamma_i * C$$

γ_i : le coefficient d'activité. Il est compris entre 0 et 1.

A force ionique constante, le coefficient d'activité est constant. On pourra alors tracer une droite d'étalonnage représentant la fonction $E=f(\log C)$.

2. Principe du dosage potentiométrique :

L'électrode sélective aux ions fluorures est une électrode combinée à membrane cristalline (cristal de Fluorure de Lanthane). Elle donne une réponse (potentiel) proportionnelle à la concentration aux ions fluorures :

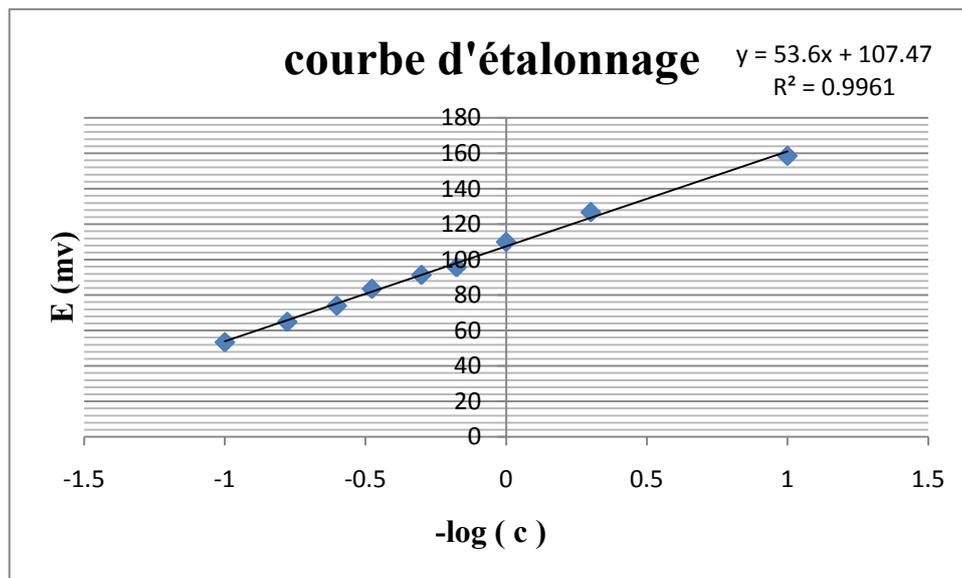
$$E = E_0 - S \log [F^-]$$

La relation ($E = f(\log [F^-])$) est linéaire pour une gamme de concentration allant de 10^{-1} M à 10^{-5} M en ions fluorures.

3. Caractéristiques du dosage potentiométrique :

- L'électrode sélective aux ions fluorures fonctionne à des teneurs supérieures à 50 ug/l.
- La précision de la méthode est de l'ordre de 5%.
- Citrate de sodium peut être remplacé par l'E.D.T.A. (0.30g) qui permet d'éviter que des ions fluorures soient complexés avec des ions tels que l'aluminium, fer, et la silice.
- Les ions lanthane et hydroxydes interfèrent, il est nécessaire que le pH de l'eau soit compris entre 4 et 8. [40]

4. courbe d'étalonnage :



- [1] **C.E. Chitour**, *Physico-chimie des surfaces tome II*, office des Publications Universitaires, (2004), 377.
- [2] **L. E. Hammari**, *Synthèse et études physico-chimiques des phosphates de calcium poreux greffés par des molécules organiques : structure et processus d'adsorption*. Thèse de doctorat, faculté des sciences de Rabat, (2007).
- [3] **M. Ndong, F. Samb, E. Ngom, O. Sock**, *L'adsorption du fluor par les os calcinés : étude de la régénération en batch par l'hydroxyde de sodium après saturation*, Dakar, (2009).
- [5] **S.S. Zumdahl**, *Chimie générale*, De Boeck, (1999), 498.
- [6] **Youcef, Leila, Achour, Samia, Ziane**, *Défluoruration des eaux souterraines du sud algérien par la chaux et le sulfate d'aluminium*, Institut Agropastoral. Centre Universitaire - Djelfa, Algérie, Laboratoire de Recherche en Hydraulique Souterraine et de surface (LARHYSS) -Université Mohamed Khider, Biskra. Algérie, N°01, (2001), pp.65-71.
- [7] **Agence Française De Sécurité Sanitaire Des Aliments**, *Évaluation des risques sanitaires liés aux situations de dépassement des limites et références de qualité des eaux destinées à la consommation humaine*. Tome I, (2007).
- [8] **N. Baraka**, *Etude comparative des propriétés d'adsorption de quelques micro-polluants sur les phosphates naturels et le charbon actif*, **Université Ibn Zohr, Agadir - Diplôme d'études supérieures appliquées de chimie**, (2004).
- [9] **L.M. Sun, F. Meunier**, *Adsorption - Aspects théoriques*, Référence J2730, (2003), techniques de l'ingénieur.
- [10] <http://www.lenntech.com/fran%E7ais/adsorption.htm>
- [11] **F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing**, *Adsorption by Powders and Porous Solids - Principles, Methodology and Applications*, Academic Press, London, 1st edition, (1998).
- [12] http://nte.mines-albi.fr/STP/co/partie_C.html
- [13] **C.W. Dalrymple**, *Electrocoagulation of plating wastewaters*. "15th" Conference on Pollution Prevention and Control", American Electroplaters and Surface Finishers Society. Environmental Protection Agency, Kissimmee, Floride.

- [14] **N.Tabouche, S. Achour**, *Etude de la qualité des eaux souterraines de la région orientale du Sahara Septentrional algérien* ; Laboratoire de recherche en hydraulique souterraine et de surface (LARHYSS), faculté des sciences et des sciences de l'ingénieur. Université de Biskra.
- [15] **H. Lounici, L. Adour, H. Ghrib, D. Belhocin, N. Mameri**, *Le fluor dans l'eau potable et la fluorose*, (2000).
- [16] **M. Pontié, J.C. Schrotter, A. Lhassani et C.K. Diawara**, *Traitement des eaux destinées à la consommation humaine Élimination domestique et industrielle du fluor en excès*, L'actualité chimique - octobre-novembre, n 301-302, (2006).
- [17] **A.H. Bannoud, Y. Darwich**, *Elimination des ions fluorures et manganèses contenus dans les eaux par nanofiltration*, université d'Alep, Syrie, (2006).
- [18] **Z. Berkani, A.klialifl**, *Essais d'adsorption de l'uranium contenu dans H₃PO₄ industriel de Annaba par les bentonites Algériennes*. PFE.USTHB. Alger. (1991).
- [20] **D. Palazzini, S. Sorlini, O. Gueye**, *Défluoruration des eaux avec cendre d'os d'animal*, Manuel de réalisation et fonctionnement des technologies, Université des Etudes de Brescia.
- [21] **N.Mameri, A. Mazighi, B.Bariou et A.Marchand**, *Défluoruration des eaux du sud algérien*.
- [24] **S. Gao , R. Sun , Z. Wei, H. Zhao , H. Li , F. Hua**, *Size-dependent defluoridation properties of synthetic hydroxyapatite*, Journal of Fluorine Chemistry.
- [25] **G. Karthikeyan, A. Shummuga Sundarraj, S. Meenakshi, K.P. Elango**, *Adsorption dynamics and the effect of temperature of fluoride at alumina-solution interface*, J. Indian. Chem. Soc. 81, (2004), pp. 461–466.
- [27] **A, Chrétien, L. Domange, J.Faucherre, M.Geloso, M. Haissinsky, P. Pascal, M^{elle} S. Tribalat**, *Nouveau traité de chimie minérale*, vol XVI, Masson, (1960), p 21.
- [28] **M. Amini, K.C. Abbaspour, M. Berg, L. Winkel, S.J. Hug, E. Hoehn, H. Yang, C.A. Johnson**. *Statistical modeling of global geogenic.arsenic contamination in groundwater*. *Environmental Science and Technology*, (2008), 42, 3669 -3675.

- [29] **S. E. Laouini, S. Ladjel et M.R. Ouahrani**, *Caractéristiques physico-chimiques et qualité des eaux d'alimentation de la ville d'El-Oued étude de cas (Fluor et Arsenic)*, université Kasdi Merbah Ouargla, Algérie. Rev. sci. fond. app. (2009), vol. 1 N°. 1, pp. 13-22.
- [30] **F. Samb**, *Problématique du fluor dans l'alimentation en eau potable du Sénégal*
Analyse de la situation-proposition des solutions, Université Cheikh Anta Diop de Dakar, (2004).
- [31] R.A. Young, *Some aspects of crystal structural modeling of biological apatites*, Coll. Intern. CNRS, Paris, (1975), 230, pp. 21-39.
- [32] R.Z. Legeros, M.H. Taheri, G.B. Quirologico, J.P. Legeros, *Formation and stability of apatites : effects of some cationic substituants*, Intern. Cong. Phosphorus Compounds, Boston, (1980), 89-103.
- [33] **C. K. Diawara**, *Contribution à l'étude de la rétention du fluor et de métaux lourds en solution par des procédés membranaires de nanofiltration et d'ultrafiltration Application à des eaux de boisson de France et du Sénégal et à des solutions de métaux lourds*, Thèse de doctorat. Sénégal. UCAD, Fac. Sciences Tech, (2004), pp.9-15; pp. 17-19; pp.38-39; pp.75-83.
- [34] **N. Drouiche, N. Mammeri**, *Traitement des effluents issus du traitement de surface des plaquettes de silicium par réacteurs électrochimiques*, thèse de doctorat, école nationale polytechnique, Alger, (2010).
- [35] **K. Lahlou, H. Hireche**, *Traitement des dyschromies dentaires par technique ambulatoire*, (2000).
- [36] **S.E. Laouini, S. Ladjel, M.R. Ouahrani**, *Caractéristiques physico-chimiques et qualité des eaux d'alimentation de la ville d'El-Oued, étude de cas (Fluor et Arsenic)*, Institut des sciences et technologie, centre universitaire d'El-Oued, Algérie, (2009).

ملخص

هيدروكسيباتيت هي فصيلة معدنية من عائلة الفوسفات فإنها المكون المعدني الرئيسي للأسنان والعظام. ان استخدام مواد التثبيت مثل "الأباتيت" المكونة من عظام الحيوانات المحترقة لنزع الفلور من الماء ، هي واحدة من التقنيات الأكثر نجاحا. هناك الكثير من الاعمال التي اعتمدت على استخدام الأباتيت، بما في ذلك هيدروكسيباتيت، للإبقاء على أيونات الفلوريد في الماء ، ويبدو أن آلية تثبيت أيونات الفلورايد على مصفوفة الهيدروكسيباتيت مرتبطة بالتبادل الأيوني بينالفلوريد وأيونات الهيدروكسيل من هيدرو اباتيت. وقد تمت دراسة تأثير المعالم الفيزيو-كيميائية المختلفة على امتصاص أيونات الفلوريد ، مثل الPh، وكمية الممتص، وحرارة تقحم برادة العظام.

مفتاح الكلمات : الفلوريد ، هيدروكسيباتيت، فحم العظام، نزع الفلور من الماء ، الامتصاص.

Résumé

L'hydroxyapatite est une espèce minérale de la famille des phosphates de formule théorique $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, elle est la principale composante minérale de l'émail dentaire, et de l'os. L'utilisation de matériaux fixateurs, comme les apatites à base d'os d'animal calcinés pour la défluoruration des eaux est une des techniques les plus rentables. Beaucoup de travaux ont porté sur l'utilisation des apatites, notamment les hydroxyapatites, pour la rétention des ions fluorures dans l'eau. Il semble que le mécanisme de fixation des ions fluorures F^- sur les matrices d'hydroxyapatite est gouverné par un phénomène d'échange d'ions entre les fluorures et les ions hydroxyles (OH^-) de l'hydroapatite. L'effet de divers paramètres physico-chimiques sur l'adsorption des ions fluorures a été étudié, tel que le pH, la quantité d'adsorbant, la concentration initiale en fluorure ainsi que la température de calcination des poudres d'os.

Mots clés : fluorure, hydroxyapatite, charbon d'os, défluoruration, adsorption.

Abstract

Hydroxyapatite is a mineral species of the family of phosphates theoretical formula $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, it is the main mineral component of tooth enamel and bone. The use of fixing materials such as apatites based charred animal bones for defluoridation water is one of the most profitable techniques. Much work has focused on the use of apatite, including hydroxyapatite, for the retention of fluoride ions in water, it seems that the mechanism for exchange setting the F-fluoride ions on the hydroxyapatite matrix is governed by a phenomenon ion between fluoride and hydroxyl ions (OH^-) of hydroapatite. The effect of various physicochemical parameters on adsorption of fluoride ions has been studied, such as pH, amount of adsorbent, initial fluoride concentration as the calcination temperature of bone meal.

Hey words : fluoride, hydroxyapatite, bone charocal , defluoridation , adsorption