

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE



ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE  
DEPARTEMENT DU GENIE DE L'ENVIRONNEMENT  
MEMOIRE DU PROJET DE FIN D'ETUDES POUR  
L'OBTENTION DU DIPLOME D'INGENIEUR D'ETAT EN  
GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

THEME :

**DEFLUORURATION PAR ADSORPTION SUR LA CENDRE D'OS DES VEAUX**

Proposé et dirigé par:

Mr. MAZIGHI Ahmed

Etudié par :

M<sup>elle</sup> BENHAMAID Rima

Soutenu devant le jury :

Président du jury : Mr MAMERI Nabil

Pr (ENP)

Examineur : Mr GRIB Houcin

M.C.A (ENP)

Promoteur : Mazighi Ahmed

M.A.B (ENP)

Invité: LOUNICI Hakim

Pr (UMV.BOUIRA)

ENP.1, Avenue Hassen-Badi, El Harrach, Alger

Promotion 2012

## *Remerciement*

Je remercie **ALLAH** qui m'a offert la force et la patience pour accomplir le présent travail.

Ce travail a été effectué sous la direction de Monsieur MAZIGHI A., chargé de cours à l'ENP et Monsieur LOUNICI H., professeur à l'Université de Bouira. Je tiens à les remercier pour leur encadrement, disponibilité et conseils au cours de ce travail.

Monsieur MAMERI N., Professeur à l'ENP me fait un grand honneur en présidant ce jury de thèse, qu'il me soit permis de lui exprimer ma profonde gratitude.

Je tiens à remercier également Monsieur GRIB H. qui a accepté d'être examinateur de cette étude et pour participer à mon jury de thèse.

Mes remerciements et profondes reconnaissances s'adressent également à Amai Salah directeur de la bibliothèque annexe qui est toujours disponible pour un coup de main, un grand merci.

Merci également à Monsieur Derouiche N., de m'avoir permis d'effectuer des analyses nécessaires à la contribution de cette étude au sein de son laboratoire.

Je ne pourrai terminer ces remerciements sans y associer les membres de ma famille, qui m'ont toujours apporté leur soutien et leur appui afin d'arriver au terme de ce travail.

Je voudrais tout autant exprimer mes vifs remerciements à tous ceux qui ont participé de près ou de loin à l'élaboration de ce travail Merieme, Chouaib, Soumia, Kafia, Djamila, Badidou et Mohdja.

Il est très difficile de remercier toutes les personnes qui ont eu une influence sur ma vie de tous les jours pendant la durée de ma formation. Ces personnes sauront combien ma tendresse et mon amitié sont grands pour eux. Je voudrais remercier Dieu pour m'avoir guidé dans une autre ville et pour m'avoir donné la force de lutter contre les obstacles. Cette thèse apporte la fierté méritée de moi-même.

*Dédicace*

*A TOUS CEUX QUI ME SONT CHERS*

*A MERIEME*

*A MOI-MEME*

## Résumé

Dans le sud algérien, selon quelques enquêtes épidémiologiques, un problème de santé connu sous le nom de fluorose endémique se pose largement dans la zone orientale. Il découle essentiellement de l'ingestion de quantités excessives de fluor par le biais de l'eau de boisson. Face à la raréfaction des ressources en eaux alimentaires de bonne qualité, le traitement des eaux fluorées deviendra de plus en plus une nécessité.

Dans ce contexte, notre projet se porte sur l'utilisation des cendres d'os de veaux comme adsorbant pour réduire la concentration des eaux en ion fluorures. Les essais sont effectués sur des eaux synthétiques.

La première partie est consacrée à la caractérisation des cendres d'os qui vont servir comme adsorbant, et dans la deuxième partie est réservée pour effectuer des essais de défluoruration par adsorption en système discontinu et optimiser les différents paramètres accompagnant les traitements.

**Mots clés:** les fluorures, la défluoruration, la cendre d'os, l'hydroxyapatite, l'adsorption, la cinétique.

## Summary

In the Algerian south, according to some epidemiologic investigations, an endemic problem of health known under the name of fluorose arises largely in the Eastern zone. It rises primarily from the ingestion of excessive quantities of fluorine by the means of the drink water. Vis-a-vis the rarefaction of the food water resources of good quality, the fluorinated water treatment will become more and more a need.

In this context, our project goes on the use of ashes of calf bone like adsorbent to reduce the concentration of water in ion fluorides. The tests are carried out on synthetic water.

The first part is devoted to the characterization of ashes of bones which will be useful like adsorbent, and in the second part is reserved to carry out tests of defluoruration by adsorption in discontinuous system and optimiser the various parameters accompanying the treatment.

**Key words:** fluorides, the defluoruration, the ash of bone, the hydroxyapatite, adsorption, the kinetics.

## ملخص

وفقا لبعض الدراسات الوبائية، يوجد في جنوب الجزائر مشكلة صحية تعرف باسم التسمم بالفلور المتوطنة بدرجة كبيرة في المنطقة الشرقية. كانت أساسا نتيجة لابتلاع كميات كبيرة من الفلوريد عن طريق مياه الشرب، و نظرا لاستنزاف الموارد المائية ذات نوعية جيدة، فأصبحت معالجة المياه المفلورة أمر ضروري على نحو متزايد. تحقيقا لهذه الغاية، وقع اختيارنا على تقنية الإدمصاص على رماد العظم الأبقار نظرا لكفاءتها وسهولة التنفيذ .

في هذا المضمون، مشروعنا يدرس استعمال رماد عظام البقر كمادة ممتزة من أجل خفض نسبة تركيز الفلوريد في الماء، قمنا بتجارب على مياه محضرة اصطناعية .

الجزء الأول مخصص لدراسة خصائص رماد العظام كمادة ممتزة، و أما الجزء الثاني فقد خصص لقيام بتجارب لنزع الفلوريد من المياه ضمن نظام متقطع و تحديد مختلف المعايير المصاحبة لهذا العلاج.

**كلمات مفتاحية:** الفلوريدات، نزع الفلور، رماد العظام، هيدروكسيباتيت، حركية الإدمصاص .

## Liste des abréviations

OMS	Organisation Mondiale de la Santé
mg.L <sup>-1</sup>	milligramme par litre
Z	Numéro atomique
Kj.mol <sup>-1</sup>	Kilojoule par mole
mg.Kg <sup>-1</sup>	milligramme par kilogramme
µg.mL <sup>-1</sup>	Microgramme par millilitre
Mg	Microgramme
Ppm	particule par million
°C	Degré celsius
Ph	potentiel d'Hydrogène
KWh.m <sup>-3</sup>	Kilowatt par mètre cube
<	Inférieure
>	Supérieure
MEI	Membrane Echangeuse d'Ions
g.L <sup>-1</sup>	Gramme par litre
EC	Electrocoagulation
m <sup>2</sup> .g	mètre carré par gramme
Nm	Nanomètre
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
Pa	Pascal
K	Kelvin
mol.g <sup>-1</sup>	Mole par gramme
CAP	Charbon Actif en Poudre
ISN	Institut Sénégalais de Normalisation
EC	Electrocoagulation

## *Sommaire*

Liste des abréviations .....	6
<i>INTRODUCTION GENERALE</i> .....	17
<i>Chapitre I : Le fluor</i> .....	18
I.1. Généralités .....	18
I.1.1. Introduction .....	18
I.1.2. Caractéristiques physiques et chimiques du fluor .....	18
I.1.3. Les fluorures .....	19
I.2. Les sources de fluor .....	19
I.2.1. Sources naturelles .....	19
I.2.1.1. Les minéraux .....	19
I.2.1.2. Les roches et les sols .....	20
I.2.1.3. La végétation .....	20
I.2.1.4. L'eau .....	20
I.2.1.5. L'atmosphère .....	21
I.2.2. Sources anthropiques .....	21
I.2.2.1. Domaine industriel .....	21
I.2.2.2. Domaine de l'agriculture .....	21
I.3. L'apport de fluor chez l'homme et sa présence au niveau de différents tissus .....	21
I.3.1. Apports chez l'homme .....	21
I.3.2. Répartition des fluorures dans le corps humain .....	22
I.4. Les effets biologiques du fluor .....	23

I.4.1. Les effets bénéfiques du fluor .....	23
I.4.1.1 L'effet carioprotecteur .....	23
I.4.2. Les effets toxiques du fluor.....	23
I.4.2.1. Les lésions dentaires .....	23
I.4.2.2 Lésions osseuses .....	24
I.5. Normes de potabilité .....	25
I.6. Le fluor en l'Algérie .....	25
I.6.1. Ressources en eaux dans le Sahara septentrional.....	25
<i>Chapitre II : TECHNIQUES DE DEFLUORURATION</i> .....	27
II.1 Coagulation floculation .....	28
II.2 Procédés de précipitation.....	28
II.2.1 Précipitation à la chaux.....	28
II.2.2 Précipitation aux sels de calcium.....	28
II.3 Procédés d'adsorption .....	28
II.3.1 Alumine activée .....	28
II.3.2 La bauxite activée .....	29
II.3.3 L'argile .....	29
II.3.4 Sur des matériaux échangeurs d'ions .....	30
II.4 Procédés membranaires .....	30
II.4.1 Osmose inverse.....	30
II.4.2 Nanofiltration (osmose inverse à basse pression).....	30
II.5 Procédés électro-membranaires .....	31
II.5.1 Dialyse de Donnan.....	31
II.5.2 Electrodialyse .....	31
II.6 Procédés électrochimie .....	32

II.6.1 Electro sorption.....	32
II.6.2 Electrocoagulation .....	32
<i>Chapitre III : Phénomène d'adsorption.....</i>	<i>34</i>
III.1. Adsorption et adsorbants .....	35
III.1.1 Adsorption.....	35
III.1.2 Adsorbants.....	35
III.2. Processus d'adsorption.....	35
III.2.1 Adsorption physique ou physisorption.....	35
III.2.2 Adsorption chimique ou chimisorption.....	35
III.3. Facteurs influençant l'adsorption.....	36
III.3.1 Surface spécifique et diamètre des pores de l'adsorbant.....	36
III.3.2 Structure et concentration du polluant.....	36
III.3.3 Facteurs physiques .....	36
III.3.3.1 La température.....	36
III.3.3.2 pH .....	36
III.3.3.3 L'agitation.....	36
III.4 Classification des isothermes d'adsorption.....	37
III.5 Adsorption discontinue en cuve agitée.....	37
III.6 Modèles d'adsorption.....	38
III.6.1 Modèle de Henry .....	38
III.6.2 Modèle de Langmuir .....	39
III.6.3 Modèle de Freundlich.....	39
III.6.4 Modèle de Brunaur-Emett-Feller (B.E.T) .....	39
<i>Chapitre IV : Hydroxyapatite et famille des .....</i>	<i>40</i>
phosphates de calcium.....	40

Introduction .....	41
IV.1. LES PHOSPHATES NATURELS.....	41
IV.1.1 Composition du minerai de phosphates naturels.....	41
IV.1.2 Composition de la matière phosphatée.....	41
IV.2. Structure des apatites.....	42
IV.3. Applications générales de l'hydroxyapatite.....	42
IV.3.1 Défluoruration des eaux .....	42
<b>IV.3.2 Dans le domaine médical</b> .....	45
<i>Chapitre V : Protocole expérimental</i> .....	46
Introduction .....	47
V.1. Produits utilisée .....	47
V.2. Matériels utilisés.....	47
V.4. Appareillages.....	47
V.4. Préparation des solutions.....	48
V.5. Protocole expérimental.....	49
V.5.1. Prétraitement des os bruts.....	49
V.5.1.1. Découpage en petits morceaux.....	49
V.5.1.2. Dégraissage.....	49
V.5.1.3. Concassage .....	49
V.5.1.4. Broyage.....	50
V.5.2. Détermination des caractéristiques chimiques des cendres d'os.....	51

V.5.2.1. L'humidité.....	51
V.5.2.2. Matière sèche.....	51
V.5.4. Calcul du rendement.....	52
V.5.4.1. Calcul du rendement massique de la carbonisation.....	52
V.5.5. Caractéristiques chimiques.....	53
V.5.5.1. Capacité d'adsorption vis-à-vis du bleu de méthylène.....	53
V.5.5.2. Indice du phénol.....	53
V.5.5.3. Indice d'iode.....	53
V.5.5.4. Point de zéro charge pH PZC.....	53
V.5.6. Méthode de dosage des ions fluorures.....	54
V.5.7. Analyse des échantillons.....	54
V.5.8. Courbe d'étalonnage.....	54
V.5.8.1. Etablissement de la courbe d'étalonnage.....	54
V.5.9. Le processus d'adsorption:.....	54
V.5.9.1. Système en batch.....	54
<i>Chapitre VI : Résultats et discussions.....</i>	<i>56</i>
VI.1. Les caractéristiques chimiques des cendres d'os.....	57
VI.1.1. Les rendements de <b>carbonisation</b> .....	57
VI.2. Caractéristiques chimiques.....	57
VI.2.1. Capacité d'adsorption vis-à-vis du bleu de méthylène.....	57
VI.2.2. Indice du phénol.....	61
VI.2.4. Point de zéro charge pH PZC.....	66
VI.3. Essai d'adsorption en batch sur cendre d'os.....	68

VI.3.1. Effet du pH.....	68
VI.3.2. Effet de la quantité d'adsorbant .....	70
VI.3.3. Effet de la concentration initiale .....	71
VI.4. Isotherme d'adsorption .....	76
VI.5. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	76
Annexe I: Dosage potentiométrique des fluorures .....	84
Annexe II: Dosage spectrophotométrique du bleu de méthylène.....	86
Annexe III: Dosage spectrophotométrique du Phénol.....	87

## *Liste des figures*

Figure I.1: fluorose dentaire [18].....	24
Figure I.2: Cas des personnes atteints de fluorose osseuses. [17] .....	24
Figure I.3: Les villes du sud Algérien représentant un excès en ions fluorures [31]. .....	26
Figure II.4: Représentation schématique de la dialyse de Donnan. [35].....	31
Figure II.5: Représentation schématique du procédé d'electrodialyse. [35].....	32
Figure II.6: Représentation schématique du procédé d'électrodialyse. [37].....	33
Figure III.7: Types d'isothermes d'adsorption dans les systèmes d'adsorption gazeux. [38] .....	37
Figure III.8: Adsorption sur une particule de charbon actif [46].....	38
Figure IV.9: Représentation tridimensionnelle d'une maille élémentaire de fluoroapatite [50].....	42
Figure IV.10: Dispositif de défluoruration domestique utilisant le noir animal [3].....	44
Figure IV.11: Défluoruration à travers une colonne contenant du noir animal [3] .....	45
Figure V.12: Concasseur .....	49
Figure V.13: L'os concassé.....	50
Figure V.14: Mortier .....	50
Figure V.15: L'os broyés à des températures (400°C; 600°C; 700°C; 800°C et 900°C) après le broyage. .....	51
Figure V.16: Four à moufle.....	52

Figure V.17: L'os calcinés à des températures (400°C; 600°C; 700°C; 800°C et 900°C) avant le broyage .....	52
Figure VI.43: Evolution de la concentration du F <sup>-</sup> à différentes températures de calcination pour une concentration initiale égale à 4 mg.L <sup>-1</sup> .....	75
Figure VI.44: Evolution de la concentration du F <sup>-</sup> à différentes températures de calcination pour une concentration initiale égale à 4 mg.L <sup>-1</sup> en éliminant le premier point.....	75
Figure VI.45: Evolution de la concentration du F <sup>-</sup> à différents température de calcination pour une concentration initiale égale à 10 mg.L <sup>-1</sup> .....	75
Figure VI.46: Evolution de la concentration du F <sup>-</sup> à différents température de calcination pour une concentration initiale égale à 10 mg.L <sup>-1</sup> en éliminant le premier point.....	75
Figure VI.47: Isotherme d'adsorption des fluorures sur les cendres d'os calcinées à 400°C.....	76
Figure VI.48: Isotherme d'adsorption de Freundlich.....	77

## *Liste des tableaux*

Tableau I.1: Carte d'identité du fluor [4] .....	19
Tableau I.2: La teneur en fluor de certains minéraux fluore [7].....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
Tableau I.3 : Teneur en fluorure des aliments d'origine végétale en mg. Kg <sup>-1</sup> de matière sèche. [14]..	21
Tableau I.4: Les taux du fluor des nappes phréatiques et albiennes de diverses villes [28] .....	25
Tableau VI.5: Le taux d'humidité et la matière sèche de l'os broyé .....	57
Tableau VI.6: Evolution de rendement massique (%) en fonction de la température de calcination....	57
Tableau VI.7: conditions opératoires pour étudier la capacité d'adsorption vis-à-vis du bleu de méthylène .....	58
Tableau VI.8: La quantité adsorbée du bleu de méthylène sur la quantité de la cendre d'os .....	58
Tableau VI.9: Conditions opératoires pour étudier la capacité d'adsorption vis-à-vis du phénol .....	61
Tableau VI.10: La quantité adsorbée du phénol sur la quantité de la cendre d'os.....	61
Tableau VI.11: Conditions opératoires pour calculer l'indice d'iode. ....	65
Tableau VI.12: Evolution de l'indice d'iode en fonction de la température de calcination. ....	65
Tableau VI.13: Conditions opératoires pour déterminer le point de charge nulle.....	66
Tableau VI.14: Conditions opératoires pour déterminer le point de charge nulle.....	66
Tableau VI.15: Conditions opératoires pour étudier l'effet du pH.....	68
Tableau VI.16: Conditions opératoires pour étudier l'effet de la quantité d'adsorbant.....	70

Tableau VI.17: Conditions opératoires pour étudier l'effet de la concentration initiale. ....	71
Tableau VI.18: Conditions opératoires pour étudier l'effet de la température de calcination.....	73
Tableau VI.19: Valeurs des paramètres de Freundlich.....	77

## *INTRODUCTION GENERALE*

**L**e fluor est un élément fréquemment présent dans les eaux souterraines du Sahara septentrional algérien. Bien qu'assez rares, des études épidémiologiques donnent une idée éloquente de la fluorose dentaire et squelettique dans la partie orientale du Sahara septentrional. 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 hyperfluorées.

Ces eaux dépassent fréquemment les teneurs recommandées par l'organisation mondiale de la santé; soit 0.6 à 0.8 mg.L<sup>-1</sup>, selon la température diurne maximale de la région considérée. Cependant, ces eaux constituent la seule source d'approvisionnement en eau potable et le climat chaud et sec oblige les habitants à consommer beaucoup d'eau et donc à élever le taux de fluor absorbé quotidiennement. De ce fait, le traitement des eaux fluorées devient indispensable.

Les techniques de défluoruration des eaux sont classées généralement en quatre grandes catégories: les procédés chimiques ou encore dits de précipitation et les procédés physicochimiques classiques (adsorption, échange d'ions) qui consistent principalement à éliminer le fluor par l'utilisation de composés chimiques qui servent à fixer ce fluor après avoir libéré d'autres ions équivalents. La troisième catégorie consiste aux nouveaux procédés soit membranaires (électrodialyse, osmose inverse et nanofiltration) et la quatrième est basée sur les procédés électrochimiques.

L'utilisation ou le choix d'une telle ou telle autre technique reste conditionnée par la qualité physico-chimique de l'eau à traiter, la simplicité du procédé et la situation socioéconomique du pays concerné. Confrontés à ces exigences, nous avons axé notre travail sur l'étude du pouvoir défluorant de la cendre d'os de veaux vis-à-vis des eaux synthétiques.

La cendre d'os de veaux, qui est un matériau poreux, peut être préparée localement sans aucun traitement chimique. Elle est composée essentiellement de l'hydroxyapatite qui est une espèce minérale de la famille de phosphate de formule théorique  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ .

Le mécanisme de fixation des ions fluorures sur les matrices d'hydroxyapatite est gouverné par le phénomène de substitution entre les ions hydroxyles  $\text{OH}^-$  et les ions fluorures  $\text{F}^-$ .

A fin d'optimiser les paramètres physico-chimiques et vérifier la performance de cette méthode pour ramener les eaux fluorées à la norme exigée par l'O.M.S, des essais sont réalisés dans ce cadre là.

## *Chapitre I : Le fluor*

## I.1. Généralités

### I.1.1. Introduction

De manière générale, l'excès de certains produits chimiques dans l'eau est à l'origine de graves problèmes de santé. C'est le cas de l'aluminium (maladie d'Alzheimer), de l'arsenic (cancers cutanés), du cadmium (effets neurologiques) mais aussi des fluorures. Ces dernières sont à l'origine de graves pathologies connues sous le nom de fluoroses (figure I.1 et I.2) dont le degré de gravité est fonction croissante du taux d'ingestion de cet élément. De nombreux pays possèdent des eaux dont la concentration en fluorures dépasse largement la norme exigée ou fixée par l'O.M.S. qui est de  $1,5 \text{ mg.L}^{-1}$ . C'est ainsi que des zones de fluorose endémique sont alors observées à travers le monde. Le nombre de personnes affecté est estimé à plus de 200 millions. [1]

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons essentiellement aux caractéristiques de cet élément ainsi qu'à la répartition de la fluorose et les eaux fluorées en Algérie.

### I.1.2. Caractéristiques physiques et chimiques du fluor

Aux conditions normales de températures et de pression, le fluor est un gaz jaune pâle à odeur piquante. De numéro atomique  $Z=9$ , il occupe la case voisine du néon dans la classification périodique où il est le premier des halogènes. [2]

Il fut découvert, il y a un peu plus d'un siècle et demi, par le chimiste Henri Moissan (1852-1907), lors de l'électrolyse d'une solution de fluorure de potassium dans le fluorure d'hydrogène anhydre. [2]

La valeur de l'énergie de la liaison F-F est de  $158,3 \text{ KJ.mol}^{-1}$ . Cette faible valeur contribue à donner aux réactions du fluor un caractère très exothermique. [2]

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. [2]

Il réagit sur l'eau pour former l'oxygène et l'acide fluorhydrique, ainsi qu'un peu d'ozone ( $\text{F}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{HF} + 1/2 \text{O}_2$ ). La réaction qui dégage de l'hydrogène  $\text{H}_2$ , est explosive. Il décompose avec violence les halogénures hydrogénés, avec dégagement gazeux de l'halogène. Il attaque pratiquement tous les métaux sauf l'or, le platine et l'iridium qui résistent à la température ordinaire. [3]

Sous forme de combinaisons, le fluor est relativement abondant dans le règne minéral. Il occupe le 13<sup>ème</sup> rang des éléments rencontrés dans la nature et constituerait environ 0.078% de l'écorce terrestre. Il serait donc plus abondant que le chlore, beaucoup plus que des métaux comme le cuivre ou le plomb. Le fluor est aussi présent dans le soleil et les nébuleuses. Les gaz volcaniques sont assez riches en composés fluorés. Dans la biosphère, on le rencontre dans les os; dans le règne végétal, il est rare. [3]

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

**Tableau I.1:** Carte d'identité du fluor [4]

Nom	Fluor
Symbole	F
Numéro atomique	9
Masse atomique	18,998
Groupe	Halogènes
Point de fusion	-219,62°C
Point d'ébullition	-188,12°C
Etat physique à 20°C	Gaz
Origine de nom	Du latin fluor signifiant <<écoulement>>
Particularité	essentiel à la formation des os et des dents

### I.1.3. Les fluorures

Le fluorure est la forme réduite du fluor. Le fluorure, comme les autres halogénures, est un ion monovalent. L'ion fluorure  $F^-$  a la même structure que le néon ( $Z=10$ , gaz rare).

Le fluorure est une forme complexée du fluor : ces combinaisons plus stables associent l'ion fluorure  $F^-$  avec toutes sortes d'éléments (presque tous les autres corps simples de la classification périodique des éléments, excepté l'hélium, le néon, et l'argon). [5]

Fluorure forme de très puissantes liaisons hydrogène avec l'eau (5 molécules d'eau par l'ion), ce qui explique sa stabilité en solution aqueuse. C'est un élément dit structurant. [6]

## I.2. Les sources de fluor

### I.2.1. Sources naturelles

#### I.2.1.1. Les minéraux

Plus de 50 minéraux contenant des fluorures ont été identifiés, dont la plupart sont des silicates. [5]

Les principaux minerais du fluor au niveau commercial et industriel sont:

- La fluorine (ou fluorite ou encore spath fluor),  $CaF_2$ , présente dans les roches granitiques ou sédimentaires.
- La cryolithe,  $NaAlF_6$ , utilisée dans l'industrie de l'aluminium
- La fluoroapatite,  $CaF(PO_4)_3$

Les teneurs en fluor de ces minéraux sont tabulés dans le tableau (I.2):

**Tableau I.2:** La teneur en fluor de certains minéraux fluore [7]

Minéraux	Formule	% de fluor en poids
Fluorine	CaF <sub>2</sub>	48
Topaze	Al <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> F <sub>2</sub>	13-20
Apatite	Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> F	3-4
Titanite	complexe	0.1-0.5
Tourmaline		0.05-1.3
Biomalin		0.05-0.3

### I.2.1.2. Les roches et les sols

Ce sont les roches d'origine volcanique ou les gisements de sel marins qui contiennent le plus de fluorures. [5]

La concentration moyenne des fluorures dans les roches continentales de l'écorce terrestre a été estimée à 650 ppm, ou 0.065%. On pense que les fluorures dans les sols seraient dérivés des matériaux géologiques parents. [5]

Dans les sols non salins, le calcium est l'agent principal de fixation du fluorure; la solubilité de ce composé est limitée et on trouve des concentrations de fluorure soluble dans l'eau aux alentours de 1 ppm. L'aluminium des sols argileux peut également avoir un rôle de fixation du fluorure. Dans les sols salins, le sodium domine et la solubilité des fluorures est plus élevée: on trouve des concentrations de plusieurs ppm de fluorure dans l'eau. [5]

Les éruptions volcaniques déposent par le biais des cendres de grandes quantités de fluorure à la surface des sols; cette quantité déposée brusquement se retrouve dans l'eau rapidement et on peut en extraire la majeure partie par ce moyen. [5]

L'activité humaine est également une source de charge des sols en fluorures.

### I.2.1.3. La végétation

La concentration normale de fluorures dans les feuilles varie généralement de 2 à 20 ppm sur la masse sèche. Cela dépend de l'espèce, de l'âge de la feuille, du sol, de l'usage d'engrais, de l'irrigation et d'autres facteurs. Ce fluorure provient en majorité du sol, et plus particulièrement sur les sols salins. [5]

### I.2.1.4. L'eau

L'eau de pluie contient toujours une certaine quantité de fluorures provenant soit directement de l'eau de mer, soit de l'atmosphère contenant des poussières provenant des sels fluorés, des fumées industrielles, des foyers domestiques (surtout ceux utilisant le charbon). La solubilité des fluorures après rejet en mer, la solubilité totale est essentiellement due au complexe formé avec les ions magnésium. Les eaux de surface peuvent contenir des fluorures provenant des rejets industriels et autres. Mais l'enrichissement de cet élément dans l'eau de consommation se fait surtout par la solubilisation des roches fluorées au cours de la pénétration en profondeur des eaux de ruissellement. [3]

### **I.2.1.5. L'atmosphère**

On trouve des traces de fluorures dans l'atmosphère d'une manière naturelle (Activité volcanique, poussières, gouttelettes d'eau de mer dispersées dans l'atmosphère. [5])

## **I.2.2. Sources anthropiques**

### **I.2.2.1. Domaine industriel**

Des usines de fabrication de produits chimiques et des étangs d'eaux résiduaires peuvent rejeter directement dans des sources d'eau brutes du fluorure sous forme d'effluents, ou le faire, indirectement par volatilisation [8]; [9].

Le fluor sert dans la fabrication de l'aluminium, de l'acier, du verre, de l'émail, de la brique, de la tuile, de la poterie et du ciment, dans la production de substances chimiques fluorées et d'engrais phosphatés, ainsi qu'en fonderie, soudage et brasage des métaux [9]; [10].

On utilise du fluorure de sodium (NaF) comme décapant pour désoxyder l'acier effervescent, comme élément d'acides de buanderie (enlèvement des taches de fer), dans les colles à la caséine et les sels de thermo traitement, ainsi que dans la refonte de l'aluminium, la fabrication d'émaux vitreux et de papiers couchés, et le décapage de l'acier inoxydable. [11]

Le fluorure de sodium sert aussi dans la préparation de divers produits antiparasitaires, y compris des insecticides, et de produits de préservation du bois. [12]

### **I.2.2.2. Domaine de l'agriculture**

L'utilisation agricole intensive d'engrais phosphatés (fluorapatite), d'insecticides ou d'herbicides contenant des fluorures en tant que constituant essentiel ou sous forme d'impuretés (cryolite, fluorosilicate de baryum) induit généralement une pollution des nappes phréatiques aux alentours des sols ayant subi un tel traitement. L'importance de la contamination due aux engrais phosphatés a été mise en évidence par Rao N.S (1997) à travers une étude menée en Inde sur la contribution relative de la géologie et des engrais. [13]

## **I.3. L'apport de fluor chez l'homme et sa présence au niveau de différents tissus**

### **I.3.1. Apports chez l'homme**

La majorité de l'apport fluoré chez l'homme provient de l'alimentation et de la boisson quotidienne (tableau I.3), la source majeure étant l'eau de boisson. Cependant, la consommation de certains aliments comme le poisson, les fruits de mer ou encore le thé contenant de grandes quantités de fluorures, peut faire varier la quantité absorbée de fluorures [5].

**Tableau I.3** : Teneur en fluorure des aliments d'origine végétale en mg. Kg<sup>-1</sup> de matière sèche. [14]

Salade	5.6 -6,7	Pommes de terre	0.8-1.3	Pommes	2.0	Thé sec dans 100 g	120-190
Tomates	1.0- 2.4	Salade	5.6-6,7	Miel	1.3	Cacao	0.5-2.0
Céréales	0.2-1.7	Café	0.2-1.6	Veau (muscle)	0.8-0.9	Thon	0.6-1.0
Farine	0.3-1.3	Bananes	0.6	Veau (foie)	2.3	Sardine	1.8
Pain	0.5-1.0	Cerises	0.6	Bœuf (muscle)	1.2-2.0	Miel	1.3
Riz	0.5-0.7	Sucre	0.3	Bœuf (foie)	0.8-5.8	Lait	0.1-0.7
Pâtes	0.8-0.11	Framboises	0.2	Porc (muscle)	0.8	Beurre	1.5
Carottes, épinards	1.0-8.0	Noisettes	0.3	Agneau	1.2	Fromage	1.6
Choux	1.2-3.4	Noix	7.8	Mouton (foie)	3.5	Œuf (blanc)	1.1-1.4
Haricots	1.0-2.0	Raisin	0.6	Morue salée	5.0	Œuf (jaune)	0.4-2.0

Le dentifrice est le produit dentaire contenant du fluorure le plus couramment utilisé.

D'autres produits dentaires vendus aux consommateurs contiennent également du fluorure : suppléments de fluorure, rince bouche au fluorure et soin dentaire, par exemple. Les produits contenant du fluorure qui sont mis à la disposition des professionnels des soins dentaires comprennent les vernis au fluorure, les gels topiques et les mousses topiques. [12]

Chez le nourrisson, l'apport en fluorures est différent suivant s'il est allaité au sein maternel, ou s'il est nourri au biberon. Le lait maternel contient 6 à 12  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ , aussi bien dans les régions fluorées que dans les régions faiblement fluorées, et l'on estime à moins de 10  $\mu\text{g}$  l'absorption de fluorure par le nourrisson dans ce cas [51]. Lorsque l'enfant est nourri au biberon, l'apport fluoré varie suivant la teneur en fluorures de l'eau utilisée pour les préparations. Il peut être de beaucoup supérieur à l'apport fluoré d'un enfant nourri au sein. [12]

### I.3.2. Répartition des fluorures dans le corps humain

La rétention des fluorures dans le corps humain est due essentiellement aux propriétés de l'apatite : cette forme minérale adoptée par environ 99% de la phase minérale squelettique peut lier et même peut-être incorporer l'ion fluorure dans sa trame cristalline. [5]

La concentration en fluorures dans les tissus mous non minéralisés et dans les fluides tissulaires est relativement faible ou transitoire. Dans le sang, la concentration est variable suivant l'absorption. Ce sont les tissus minéralisés qui ont la plus forte affinité pour les fluorures; la concentration en fluorures dans ces derniers dépend de nombreux facteurs et varie avec l'âge ; les taux sont en général plus élevés en surface. Dans l'os, l'incorporation du fluor n'est pas définitive, à cause du remodelage permanent, et la rétention fluorée

squelettique est plus importante chez l'enfant en croissance que chez l'adulte. En revanche, l'incorporation du fluor dans les tissus dentaires est définitive. [5]

#### **I.4. Les effets biologiques du fluor**

##### **I.4.1. Les effets bénéfiques du fluor**

###### **I.4.1.1 L'effet carioprotecteur**

Depuis des années le fluor est utilisé en prévention de la carie dentaire. On admet aujourd'hui que c'est l'action topique du fluor qui est la plus importante dans le mécanisme carioprotecteur. Cette conception s'oppose à l'idée ancienne qui supposait que c'était le fluor absorbé par voie systémique avant l'éruption dentaire qui était déterminant. Pour être efficace, il faut que le fluor soit présent régulièrement à de faibles concentrations (1 ppm) dans la cavité buccale. [5]

##### **I.4.2. Les effets toxiques du fluor**

###### **I.4.2.1. Les lésions dentaires**

Elles ont une grande valeur diagnostique. Il s'agit d'une dystrophie de l'émail dentaire due à la fixation du fluor. Elles sont caractérisées par la présence de tâches dépolies blanchâtres d'aspect crayeux. Ces dernières peuvent parfois présenter des stries jaunes, puis des tâches brunâtres laissant la place à de multiples zones brunes, déprimées, irrégulières punctiformes ou linéaires. Ces lésions prédominent à la face vestibulaire des incisives (figure I.1). Cette dystrophie de l'émail dentaire atteint surtout les dents de la deuxième dentition et nécessite une intoxication au cours des six premières années de la vie avec des concentrations dépassant  $2 \text{ mg.L}^{-1}$  [15]. Les dents de lait ne sont que rarement atteintes [16]. Leurs lésions peuvent s'accompagner d'un retard d'apparition de la première molaire et des incisives ainsi que d'irrégularités d'implantation dentaire.



**Figure I.1:** fluorose dentaire [18]

#### I.4.2.2 Lésions osseuses

Connue encore sous le nom d'ostéose fluorée, elle résulte d'une intoxication massive ( $>4\text{mg.L}^{-1}$ ) et surtout prolongée (10 à 20 ans). Elle se traduit par des changements au niveau de l'os (figure I.2), cette fluorose se manifeste par des douleurs articulaires. Toutefois, ce n'est qu'après 2 ans au moins d'exposition à des concentrations supérieures à  $3\text{ mg.L}^{-1}$  que les symptômes apparaissent. [18]



**Figure I.2:** Cas des personnes atteints de fluorose osseuses. [17]

### I.5. Normes de potabilité

En réponse au développement des maladies, essentiellement liées à la consommation d'eau riche en fluor, bien que les apports alimentaires, comme le thé (plus de  $440 \text{ mg.L}^{-1}$  de fluor, ou une contamination atmosphérique (rejet d'industrie d'aluminium ou de briqueterie) puissent y contribuer, l'OMS fixa en 1972 la valeur tolérée en fluor dans les eaux destinées à la consommation à  $0.8 \text{ mg.L}^{-1}$  pour les pays chauds et  $1.5 \text{ mg.L}^{-1}$  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. [5]

- Institut Sénégalais de Normalisation (ISN) :  $2 \text{ mg.L}^{-1}$
- Normes Françaises (décret 2001 – 1220) :  $1 \text{ mg.L}^{-1}$
- Recommandation de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) :  $< 1.5 \text{ mg.L}^{-1}$  suivant la température.

### I.6. Le fluor en l'Algérie

#### I.6.1. Ressources en eaux dans le Sahara septentrional

Pour le Sahara Septentrional Algérien, l'essentiel des ressources est constitué par les eaux souterraines. Ces dernières, contenues dans les formations continentales du continental intercalaire (C.I) et du complexe terminal (C.T) constituent l'un des plus vastes réservoirs hydrauliques du monde [19];[20], dont les potentialités mobilisables sont estimés à 5 milliards de mètres cube d'eau [21].

Du point de vue qualitatif, ces eaux souterraines sont fortement minéralisées [22]; [23];[24].

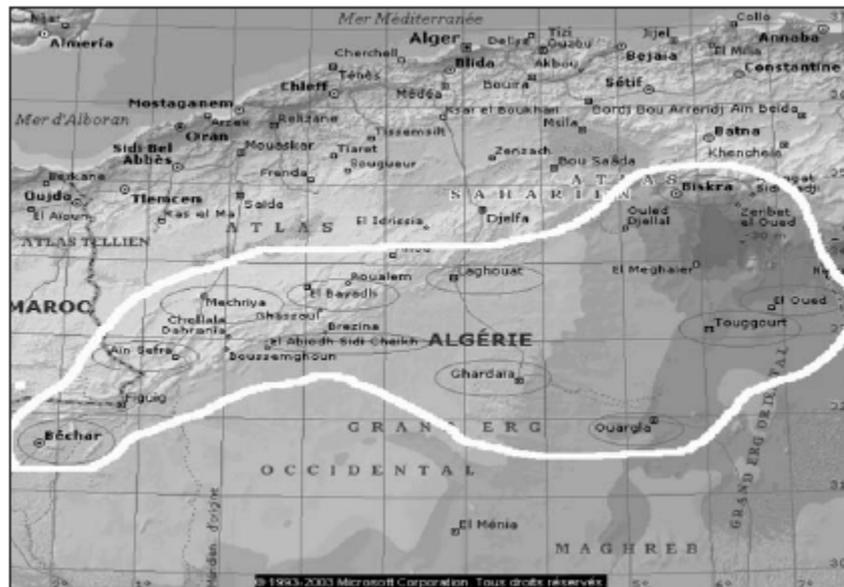
Les concentrations en fluor dans les nappes les moins profondes du CT dépassent fréquemment les teneurs recommandées par l'O.M.S, soit  $0,6$  à  $0,8 \text{ mg.L}^{-1}$ , selon la température diurne maximale de la région considérée. Le problème de l'excès en fluor a été soulevé, à l'échelle régionale, à travers des études diverses sur la qualité des eaux du Sahara algérien (tableau I.4). [25]; [26]; [27]

**Tableau I.4:** Les taux du fluor des nappes phréatiques et albiennes de diverses villes [28]

Villes	Nappes phréatiques Taux du fluor en $\text{mg.L}^{-1}$	Nappes albiennes Taux du fluor en $\text{mg.L}^{-1}$
OUARGLA	1.00-2.20	1.00-2.15
EI OUED	1.90-4.55	1.00-2.15
BISKRA	1.75-2.00	1.95-2.20
GHARDAI	0.2-1.30	1.10-1.25

L'origine du fluor des eaux septentrionales peut être expliqué par divers phénomènes tels que: [29]

- La dissolution des roches détritiques (sable, argile et grés) ce qui est le cas des nappes de sable.
- La précipitation des substances naturelles présentes dans les sols.
- Les échanges anioniques rencontrés dans les intercalaires argileux.
- Le contenu élevé de phosphates dans ces eaux. [30]

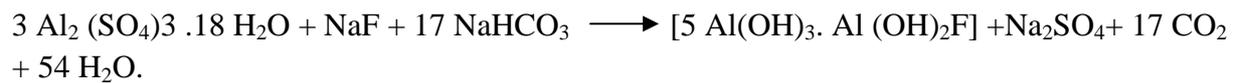


**Figure I.3:** Les villes du sud Algérien représentant un excès en ions fluorures [31].

## *Chapitre II* : TECHNIQUES DE DEFLUORURATION

## II.1 Coagulation floculation

La technique la plus connue est celle de Nalgonda utilisée couramment en Inde. La technique consiste en un mélange rapide suivi d'une floculation, d'une sédimentation et enfin d'une filtration. Le mécanisme issu de la technique est très complexe, Nawlakhe (1993) l'a réduit à une combinaison de complication et précipitation des hydroxyalumino-polymériques avec les fluorures suivis d'une adsorption sur ces floes formés, selon la réaction ci-après: [28]



## II.2 Procédés de précipitation

Ce procédé est bien adapté à l'élimination spécifique du fluor avec une nécessité de maîtrisé le pH du milieu.

### II.2.1 Précipitation à la chaux

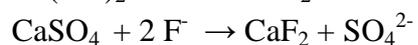
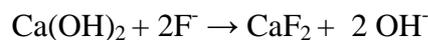
Il est possible d'éliminer les fluorures par précipitation à la chaux. Ce traitement est utilisé pour diminuer en même temps la dureté de l'eau. Les fluorures précipitent sous forme de fluorures de calcium. [32]



### II.2.2 Précipitation aux sels de calcium

Les sels de calcium comme  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaCl}_2$  et  $\text{CaSO}_4$  sont les plus utilisés pour précipiter les ions fluorures sous forme d'un produit insoluble  $\text{CaF}_2$  (fluorure) dans l'eau. [17]

Les réactions mises en jeu sont les suivantes :



## II.3 Procédés d'adsorption

### II.3.1 Alumine activée

L'alumine activée est obtenue par calcination, sans dépasser 500°C, de l'alumine hydratée  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  provenant d'une attaque alcaline de la bauxite.

L'alumine activée assure de façon fiable une élimination spécifique de l'ion fluorure (> 80%) avec de plus une élimination quasi totale du fer présent dans la solution. Cependant son manque d'efficacité sur l'élimination de la salinité compromettrait la pertinence de son utilisation pour le traitement des eaux saumâtres fluorurées. C'est pourquoi sa mise en œuvre devrait tenir compte des critères techniques (caractéristiques de l'eau à traiter) et économiques

(coût de la régénération au sulfate d'alumine ou à la soude et à l'acide, ou bien à l'aluminate de soude qui pourraient être remplacés par des produits locaux tel que le charbon de noix de coco). [33]



Il y a relâchement des ions  $OH^-$  et fixation des ions  $F^-$  [17]



Il n'y a pas de relâchement d'ions. [17]

### II.3.2 La bauxite activée

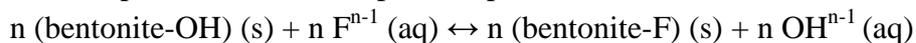
Elle est constituée essentiellement par un mélange de composés Al-O-OH et FeO-OH, ce procédé est semblable à celui utilisant l'alumine activée, mais avec une efficacité moindre.

Cependant, il est beaucoup plus efficace que le charbon actif. La réduction des fluorures est importante lorsque le pH de l'eau à traiter est situé entre 5.5 et 7.0. [6]

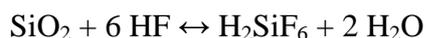
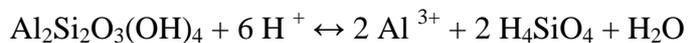
### II.3.3 L'argile

D'après Cousin (1980), la seule possibilité d'échange d'anions en utilisant les argiles serait le remplacement dans la structure de l'argile des ions hydroxyle par d'autres anions. Or, ces ions  $OH^-$  sont situés à l'intérieur des feuillets et seuls de petits ions de rayons ioniques similaires.  $OH^-$  pourraient théoriquement y pénétrer, ce serait le cas de  $F^-$ .

Le processus est défini comme une réaction d'équilibre dans le cas de l'élimination du fluor par la kaolinite. On peut adopter la même réaction comme suit et on peut écrire:



Dans les argiles aluminosilicates, une augmentation de l'acidité favorise le relargage des ions aluminium et ions silicates de la matrice argileuse, ceux-ci peuvent former des sels avec le fluor comme le montrent les réactions suivantes :



On peut aussi admettre qu'il se forme de l'HF avec l'augmentation de l'acidité (pH < 5), ce qui fait augmenter la solubilité des ions fluorures. [34]

### II.3.4 Sur des matériaux échangeurs d'ions

L'échange d'ions est un procédé qui utilise des résines ioniques ayant une affinité pour l'ion fluorure. Les résines actuelles sont malheureusement souvent peu spécifiques ; on fixera mieux les ions monovalents  $\text{OH}^-$  et les ions divalents  $\text{SO}_4^{2-}$  que les ions  $\text{F}^-$ .

Ce procédé admet certains inconvénients tels que les résines préparées perdent leur activité après plusieurs utilisations et leurs coûts de régénération des résines limitent fortement l'utilisation de ce procédé et n'est applicable que pour les eaux faiblement fluorurées. [17]

## II.4 Procédés membranaires

### II.4.1 Osmose inverse

L'osmose, phénomène important dans la nature et connu depuis le XVIIIe siècle, n'a vu des applications, par l'osmose inverse, que dans la deuxième moitié du XXe siècle.

Le principe de l'osmose est le suivant : si d'un côté d'une membrane d'osmose (semi-perméable), on a une solution concentrée et de l'autre une eau pure ou une solution diluée, la pression osmotique de l'eau pure permet à celle-ci de traverser seule la membrane et d'aller diluer la solution la plus concentrée, rééquilibrant ainsi la différence de potentiel chimique initiale due à la différence de concentration.

Le principe de l'osmose inverse consiste à appliquer, du côté du compartiment le plus concentré, une pression hydrostatique ( $>30$  bars) supérieure à la pression osmotique de l'eau.

En inversant ainsi le phénomène d'osmose, on fait passer l'eau pure depuis le milieu concentré vers le milieu dilué.

Bien que possédant des taux de rétention très élevés, sa faible spécificité et sa forte consommation d'énergie rendent cette technique difficilement accessible aux pays en voie de développement, souvent les plus concernés. [13]

### II.4.2 Nanofiltration (osmose inverse à basse pression)

L'apparition de membranes sélectives pour les sels minéraux a permis de développer le traitement des eaux peu minéralisées à des faibles pressions ( $<20$  bars). Ainsi, bien que le principe de cette méthode soit le même que celui de l'osmose inverse, le coût énergétique de la séparation diminue à  $0,5-2 \text{ kWh.m}^{-3}$ , ce qui représente cinq fois moins que la méthode précédente. De plus, l'étape de reminéralisation est simplifiée, et celles de maintenance et d'entretien sont assez réduites. [13]

## II.5 Procédés électro-membranaires

### II.5.1 Dialyse de Donnan

En ce qui concerne la dialyse de Donnan, seuls les ions de même charge s'échangent en sens opposé à travers la MEI si la membrane est idéale (figure II.4). La différence d'activité de l'ion  $Y^{z-}$  qui se maintient de part et d'autre de la membrane constitue la force motrice au transfert des ions  $X^{z-}$  et  $F^-$ . Il est donc nécessaire d'utiliser une solution d'activité initiale nettement plus élevée dans le receveur (R), généralement 100 fois plus concentrée que la solution initiale dans l'alimentation (A).

Malgré son faible coût de fonctionnement la dialyse a été peu appliquée en défluoruration contrairement à l'électrodialyse. [35]

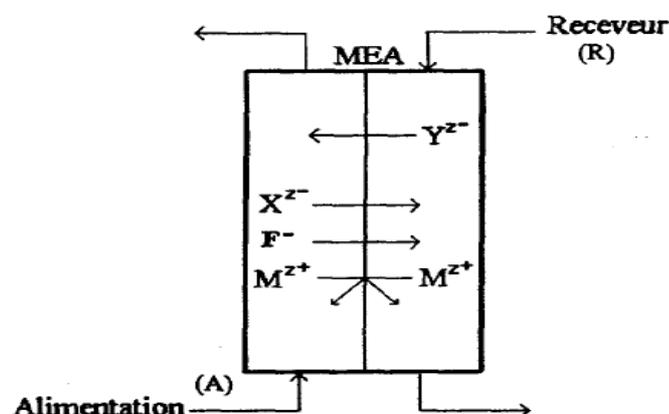
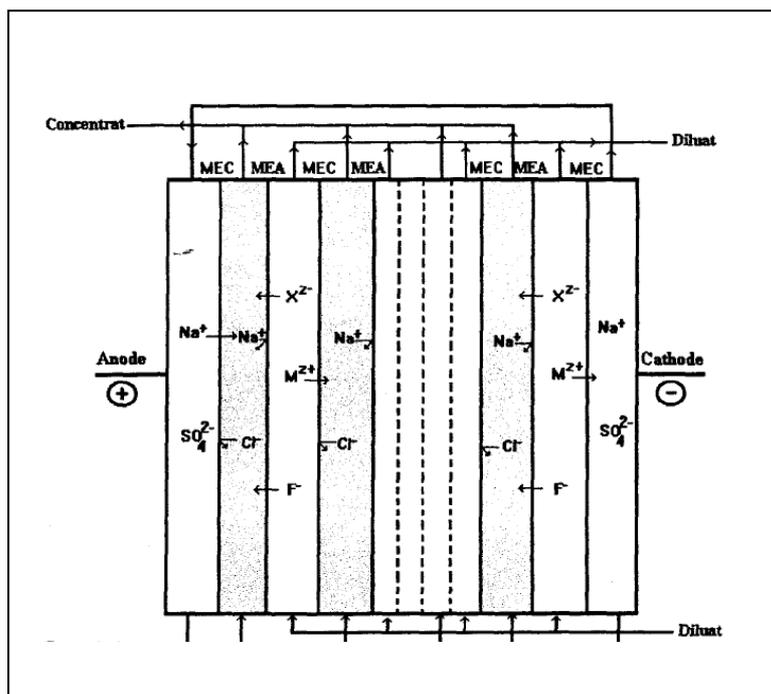


Figure II.4: Représentation schématique de la dialyse de Donnan. [35]

### II.5.2 Electrodialyse

C'est une technique séparative dans laquelle des sels dissous sont transportés à travers des membranes ioniques sous l'action d'un champ électrique. Lorsqu'une solution est envoyée dans les compartiments séparant ces membranes, les cations migrent vers la cathode en traversant des membranes cationiques et les anions vers l'anode en traversant des membranes anioniques. Grâce à une disposition alternée des membranes échangeuse d'anions et de cations, les ions capables de traverser les membranes de type cationique sont arrêtés par les membranes de types anionique et réciproquement. La concentration dans les compartiments de même parité augmente alors (concentrat) et celle des compartiments adjacents diminue (diluat) (figure II.5). L'électrodialyse est une technique qui permet une élimination du fluor afin que le produit réponde aux normes prescrites par l'ISN ou l'OMS.

Cependant elle est inadaptée aux eaux saumâtres ( $salinité > 1g.L^{-1}$ ) et n'assure pas une désinfection de l'eau à traiter. L'effet Donnan en dialyse permet aussi, à faible débit, une bonne rétention des ions fluorure. La compétition avec les autres anions reste un inconvénient majeur. [17]



**Figure II.5:** Représentation schématique du procédé d'électrodialyse. [35]

## II.6 Procédés électrochimie

### II.6.1 Electrosorption

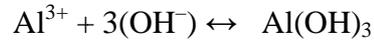
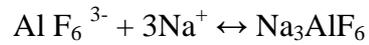
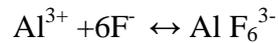
L'électrosorption est un phénomène de surface caractérisé par adsorption en solution dans lesquelles, la quantité de produits adsorbés dépend du potentiel électrochimique appliqué à l'adsorbant ou bien c'est une adsorption en présence d'un voltage. [28]

### II.6.2 Electrocoagulation

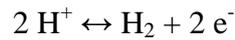
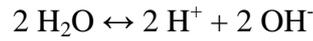
Cette technique se résume à utiliser des anodes pour former un coagulant actif qui servent à dépolluer par précipitation et flottation in situ. Comparée avec la coagulation traditionnelle, L'EC n'exige pas de dilution ni l'ajustement de pH (figure II.6). [36]

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

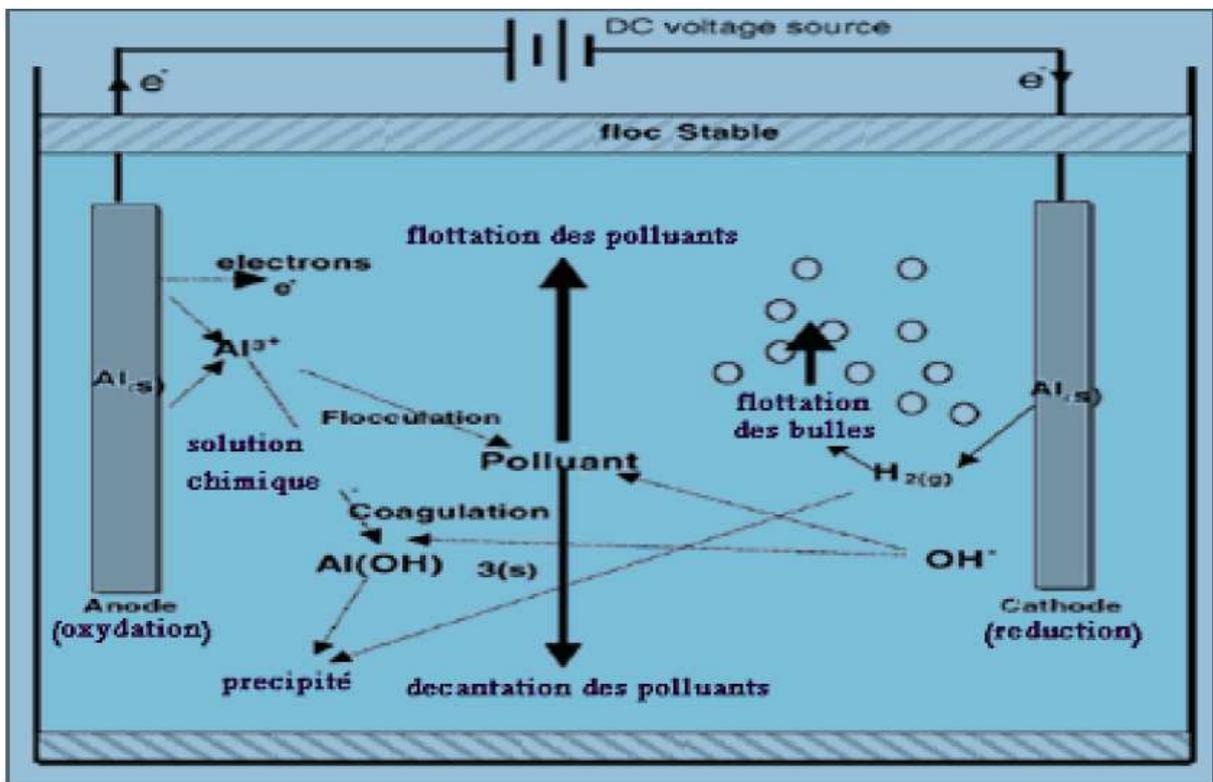
Quand une anode en aluminium est placée dans l'eau contenant des ions fluorures, les réactions mises en jeu sont :

**Réactions à l'anode****Réactions à la cathode**

Au niveau de la cathode, il y a dégagement de l'hydrogène d' $\text{H}_2$  :



Les fluorures se trouvent à la fin sous forme de complexes contenant l'ion  $\text{AlF}_6^{3-}$  .



**Figure II.6:** Représentation schématique du procédé d'électrodialyse. [37]

*Chapitre III* : Phénomène d'adsorption

### III.1. Adsorption et adsorbants

#### III.1.1 Adsorption

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé 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.

L'adsorption est un processus exothermique qui se produit donc avec un dégagement de chaleur, ce qui peut conduire à un échauffement du solide et à une réduction des quantités adsorbées. Les variations de température sont souvent importantes dans les procédés industriels d'adsorption et peuvent constituer un des principaux facteurs de la dégradation de performances. L'exothermicité d'un système d'adsorption est caractérisée par les chaleurs d'adsorption qui peuvent être mesurées par des techniques calorimétriques ou estimées à partir des isothermes d'adsorption à différentes températures. [38]

#### III.1.2 Adsorbants

Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de  $100 \text{ m}^2/\text{g}$ , atteignant même quelques milliers de  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ . Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou mésoporeux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm et macropores supérieures à 50 nm (selon la classification de l'IUPAC). Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants : les charbons actifs, les zéolites, les gels de silice et les alumines activées. Les zéolites se distinguent des trois autres types d'adsorbants par leurs structures cristallines conduisant à des micropores réguliers de taille uniforme (d'où le nom de tamis moléculaires). [38]

### III.2. Processus d'adsorption

#### III.2.1 Adsorption physique ou physisorption

La fixation des molécules d'adsorbat sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement par les forces de Van der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation, dipôle et quadripôle pour les adsorbants ayant une structure ionique.

L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température). [38]

#### III.2.2 Adsorption chimique ou chimisorption

Le processus résulte d'une réaction chimique avec formation de liens chimiques entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant. L'énergie de liaison est beaucoup plus forte que dans le cas de l'adsorption physique et le processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible. [38]

Les procédés d'adsorption industriels font intervenir généralement les propriétés de l'adsorption physique.

### **III.3. Facteurs influençant l'adsorption**

#### **III.3.1 Surface spécifique et diamètre des pores de l'adsorbant**

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est proportionnelle à sa surface spécifique, plus la surface est importante, plus grande sera la quantité de molécules adsorbées. Il faut que le diamètre du pore soit supérieur à la taille de la molécule pour que celle-ci puisse diffuser rapidement dans le volume poreux et atteindre le site d'adsorption. [39]

#### **III.3.2 Structure et concentration du polluant**

La solubilité est inversement proportionnelle à la capacité d'adsorption. L'adsorption est aussi influencée par les dimensions du composé à éliminer (surface, volume), ainsi que par les groupements fonctionnels de la molécule (alcools, aldéhydes, cétones, acide carboxylique, amines, soufre, halogène..). La forte réactivité de certaines molécules peut donner lieu à des réactions d'oxydation à la surface de l'adsorbant qui joue alors le rôle de catalyseur. [40]

La structure de la molécule influence sa capacité d'adsorption. Plus une molécule se rapproche d'une structure symétrique, plus elle sera adsorbable. [41]

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. [42]

### **III.3.3 Facteurs physiques**

#### **III.3.3.1 La température**

L'adsorption étant exothermique, les résultats sont meilleurs à faibles températures.

L'augmentation de la température abaisse non seulement le taux de saturation et de l'efficacité, mais peut également libérer l'adsorbat (désorption). [43]

#### **III.3.3.2 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. [44]

#### **III.3.3.3 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.

### III.4 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. [38]

Les quantités adsorbées à l'équilibre pour un système adsorbat – adsorbant sont généralement caractérisées par des isothermes d'adsorption déterminées à une température donnée (figure III.7):

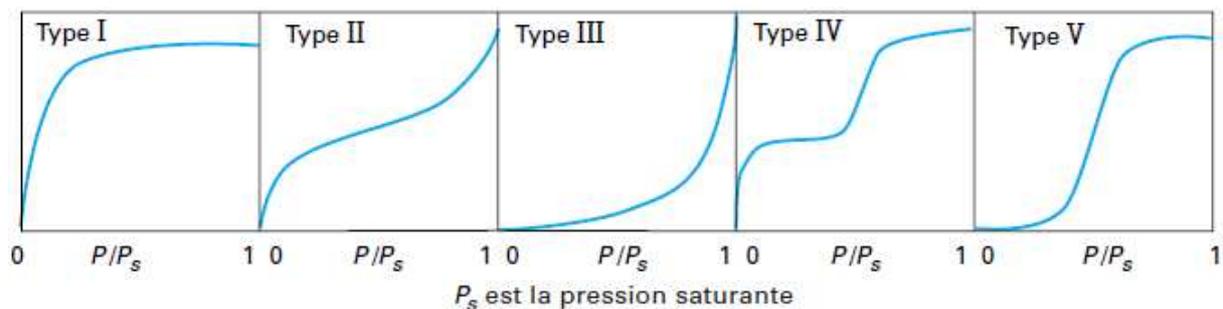
$$n_i = f(p_i, p_j, T) \quad n_i = f(c_i, c_j, T) \quad (1)$$

**$n_i$**  : La quantité adsorbée du constituant  $i$  généralement exprimée en nombre de moles ramenée à l'unité de masse d'adsorbant ( $\text{mol}/\text{kg}^1$ ),

**$p$**  : Les pressions partielles (Pa),

**$T$**  : La température (K),

**$C$**  : Les concentrations dans la phase fluide ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ). [38]



**Figure III.7:** Types d'isothermes d'adsorption dans les systèmes d'adsorption gazeux. [38]

Quand les dimensions des pores sont comparables à celles des molécules adsorbées l'isotherme est de type **I**. Occasionnellement, si nous avons interaction entre les molécules adsorbées, alors l'isotherme est de type **V**.

Une isotherme de type **IV** suggère la présence de macropores comparativement à la taille des molécules à adsorber et à la formation de couches sur la surface externe ou encore sur les parois des pores. Les isothermes de types **II** et **III** sont observées dans le cas d'adsorbants possédant une large distribution des pores. En général, l'adsorption évolue de la monocouche vers les polycouches pour se terminer finalement par la condensation. [45]

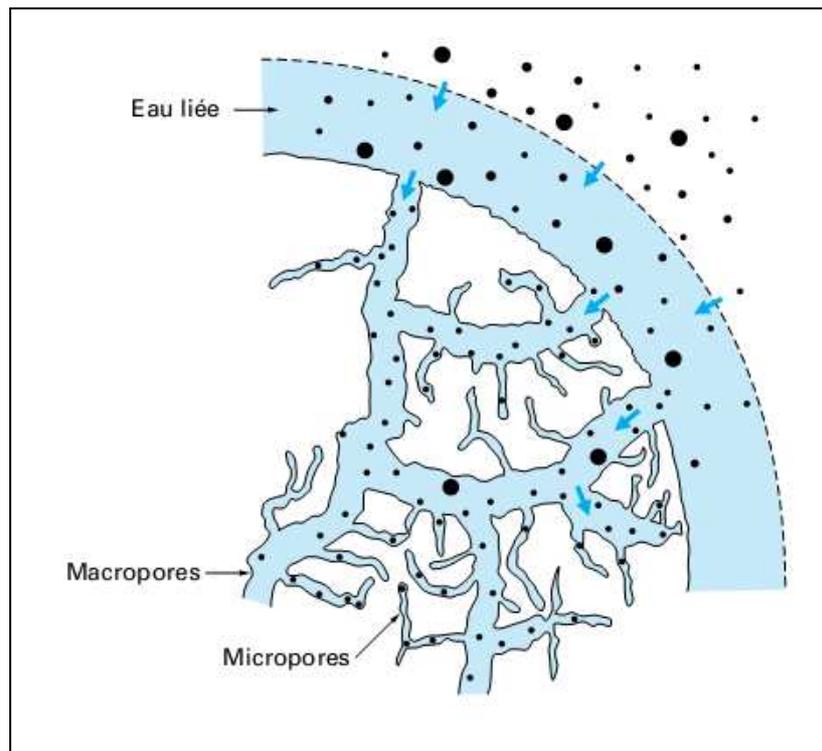
### III.5 Adsorption discontinue en cuve agitée

En phase liquide, on a souvent recours à des opérations discontinues (batch), où l'adsorbant est ajouté au liquide, mélangé en cuve, et ensuite après un certain temps de contact, séparé par filtration ou décantation. Ce mode opératoire est surtout utilisé pour éliminer des impuretés en faible concentration dans le liquide (décoloration, séchage,

composés nocifs...) et où l'on dispose d'un adsorbant très sélectif et de faible coût. Dans ce cas, et s'il ne faut pas récupérer les impuretés adsorbées, on peut se permettre de jeter l'adsorbant après usage. [46]

Ce phénomène se déroule en général en trois étapes (figure III.8):

- Le transport du soluté du milieu vers l'adsorbant et la diffusion à travers la couche limite.
- La diffusion à la surface de la particule
- La diffusion à l'intérieur de la particule. [45]



**Figure III.8:** Adsorption sur une particule de charbon actif [46]

### III.6 Modèles d'adsorption

#### III.6.1 Modèle de Henry

Ce modèle prédit que, à faible concentration, la quantité adsorbée croît linéairement avec la concentration :

$$P_s n = K c \quad (2)$$

**K:** la constante de Henry,

**P<sub>s</sub>:** la masse volumique de l'adsorbant (kg.m<sup>-3</sup>).

La relation de Henry doit être valable pour tous types de systèmes adsorbant-adsorbé dans un domaine de concentration suffisamment faible, appelé le domaine de Henry. Dans ce domaine, les interactions entre les molécules adsorbées sont faibles et les quantités adsorbées également. [38]

### III.6.2 Modèle de Langmuir

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

$$\frac{1}{X} = \frac{1}{X_m} + \frac{1}{X_m} (K_L \cdot C) \quad (3)$$

**C** : concentration de la phase liquide à l'équilibre (M.L<sup>-3</sup>)

**X<sub>m</sub>** : concentration maximale de soluté dans la phase solide (M soluté. M<sup>-1</sup> d'adsorption).

**K<sub>L</sub>** : constante d'équilibre (L<sup>-3</sup>.M<sup>-1</sup>). [47]

### III.6.3 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 :

$$\text{Log}(X/M) = \text{Log } K_f + n \text{ Log } C_e \quad (4)$$

**K<sub>f</sub>** et **n** sont des constantes qui dépendent de la solution et de la température. [47]

### III.6.4 Modèle de Brunaur-Emett-Feller (B.E.T)

BET est le modèle le plus utilisé pour décrire l'adsorption en multicouche. Ce modèle est exprimé par l'équation suivante: [48]

$$X = \frac{X_m \cdot A \cdot C_e}{C_s - C_e} \cdot \frac{1 + (A-1) \cdot C_e}{C_s} \quad (5)$$

**X** : quantité de soluté adsorbée (mg)

**C<sub>e</sub>** : Concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l).

**C<sub>s</sub>** : Concentration du soluté dans une phase liquide à la saturation de l'adsorbant (mg/l).

**A** : Constante liée à l'énergie d'interaction avec la surface.

**X<sub>m</sub>** : quantité du soluté adsorbé ultime (mg).

*Chapitre IV* : Hydroxyapatite et famille des phosphates de calcium

# CHAPITRE IV HYDROXYAPATITE ET FAMILLE DES PHOSPHATES DE CALCIUM

---

## Introduction

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, les phosphorites, de même que dans les os. On pense que dans l'apatite, de formule  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCO}_3$ , l'ion carbonate est remplacé par du fluor pour donner de la fluorapatite insoluble ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ ). Pour la défluoruration, on utilise dans la pratique soit des produits tirés des os de bétail, soit de l'apatite synthétique. L'emploi de la poudre d'os est plus répandu et fait partie des toutes premières méthodes de défluoruration. La régénération peut se faire indéfiniment avec de la soude.

## IV.1. LES PHOSPHATES NATURELS

Les phosphates naturels sédimentaires tiennent leur source des dépôts des excréments d'espèces marines sur fond océanique. Ils sont généralement formés en zone côtière peu profonde. Les gisements exploités dans plusieurs parties du monde, se présentent avec des propriétés chimiques et physiques très contrastées.

### IV.1.1 Composition du minerai de phosphates naturels

Les phosphates naturels comportent une variabilité texturale et structurale liées à leurs origines. Le phosphore se trouve combiné sous différentes espèces minéralogiques dont la plus répandue, est la fluorapatite carbonatée cristallisée.

Cette apatite se trouve plus ou moins substituée et/ou associée à de multiples composés minéraux et organiques qui forment la gangue.

### IV.1.2 Composition de la matière phosphatée

Parmi tous les phosphates, les apatites sont les plus abondantes. 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:

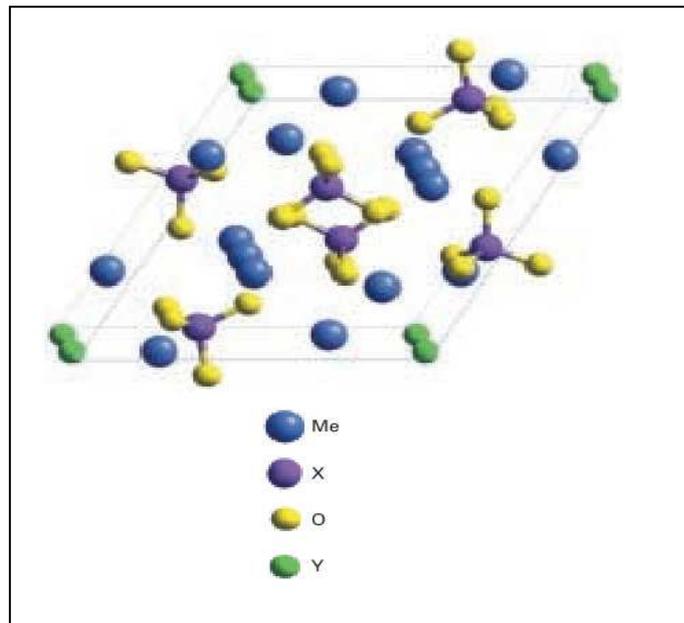
- Substitution des ions fluorures par les ions chlorure ou hydroxyle pour former la chlorapatite et l'hydroxyapatite.
- Substitution des ions orthophosphates  $\text{PO}_4^{3-}$  par les carbonates  $\text{CO}_3^{2-}$  pour donner une fluorapatite carbonatée (francolite).
- Substitution de  $\text{Ca}^{2+}$  par  $\text{Na}^+$  et  $\text{Mg}^{2+}$

Les hydroxyapatites carbonatées sont d'un intérêt primordial pour les biologistes, car ces composés sont les principaux constituants des os et des dents de mammifères. [49]

# CHAPITRE IV HYDROXYAPATITE ET FAMILLE DES PHOSPHATES DE CALCIUM

## IV.2. Structure des apatites

Les apatites répondent à la formule générale  $Me_{10}(RO_4)_6X_2$ , où Me est un métal bivalent ( $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Ln^{2+}$ ...),  $RO_4$  un anion trivalent ( $PO_4^{3-}$ ,  $AsO_4^{3-}$ ,  $MnO_4^{3-}$ ...), et X est un anion monovalent (F, Cl, OH). Ces matériaux constituent une famille cristallographique de composés solides isomorphes qui cristallisent dans le système hexagonal (figure IV.9). [49]



**Figure IV9:** Représentation tridimensionnelle d'une maille élémentaire de fluoroapatite [50]

## IV.3. Applications générales de l'hydroxyapatite

### IV.3.1 Défluoruration des eaux

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 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.
- *Le noir animal*: C'est un solide granulaire noir obtenu en calcinant des os de bétail.

## CHAPITRE IV HYDROXYAPATITE ET FAMILLE DES PHOSPHATES DE CALCIUM

---

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. En effet, il était reconnu que le noir animal carbonisé à des températures de 1100-1600°C avait des qualités supérieures aux autres os non traités.

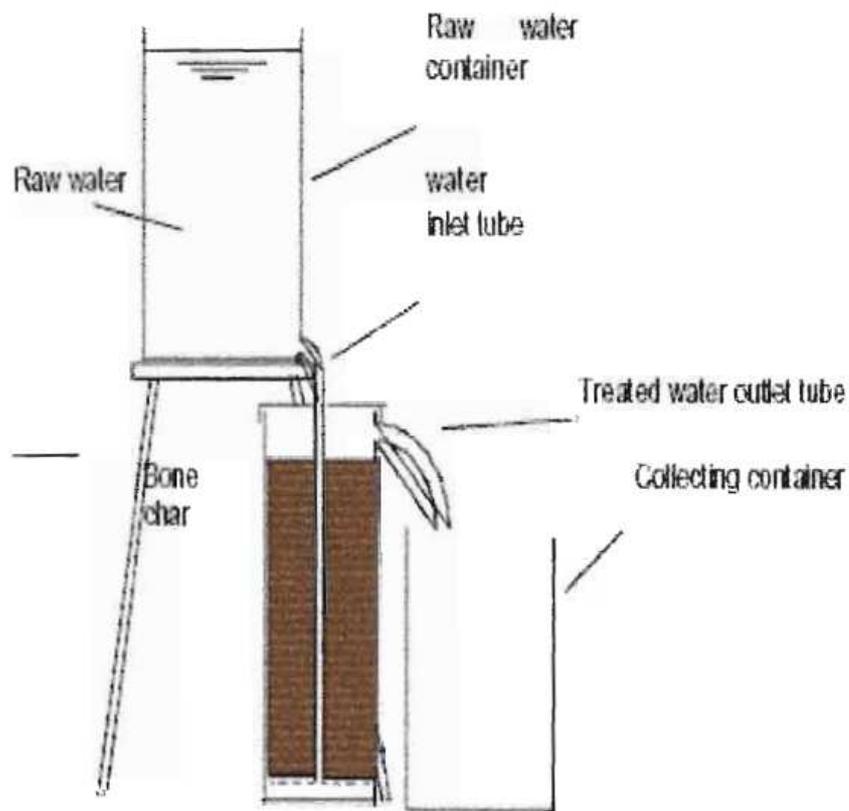
- L'os synthétique : L'os synthétique est un mélange du phosphate tricalcique et de l'hydroxyapatite produit en faisant réagir l'acide phosphorique et la chaux.

En effet, la calcination permet d'éliminer les matières organiques ainsi que les odeurs mais aussi d'augmenter la capacité de défluoruration. Le noir animal a été utilisé comme agent défluorant dans des installations du Sud du Dakota en 1948. Pour les besoins de la défluoruration domestique, cette méthode a été adoptée par l'Organisation Mondiale de la Santé (O.M.S.) et l'I.C.O.H (Intercountry Centre for Oral Health) de Chiangmai, la faculté dentaire de l'université de Chulalongkoran de Bangkok. La technique est basée sur les processus d'adsorption et de filtration par le charbon et la poudre d'os calcinés.

Des systèmes de défluoruration à moyenne échelle et à l'échelle domestique ont été conçus et expérimentés dans certains pays. La figure (IV.10) montre un type de défluorurateur domestique.

Ce dispositif a été implanté dans certains villages de Nalgonda après quelques réticences dues à l'utilisation d'os de bétail. Ce qui constitue un inconvénient non négligeable pour l'application de la méthode malgré sa simplicité et son coût peu élevé. Elle a aussi été introduite en Thaïlande du Nord au niveau des ménages domestiques.





**Figure IV.11:** Défluoruration à travers une colonne contenant du noir animal [3]

### IV.3.2 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, ...). [50]

## *Chapitre V : Protocole expérimental*

**Introduction**

Comme nous l'avons mentionné dans l'introduction générale, la partie expérimentale de ce projet est constituée par deux grands volets, le premier est consacré à la caractérisation de l'adsorbant (les cendres d'os) et le deuxième est destiné à effectuer des essais de défluoruration d'une eau fluorée synthétique par adsorption en système discontinu.

**V.1. Produits utilisés**

- Fluorure de sodium (NaF).
- Acide acétique.
- Pastilles de soude.
- Cyclohexylene dinitrilotetraacétate C.D.T.A.
- Chlorure de sodium NaCl.
- Acide nitrique.
- Bleu de méthylène.
- L'iode.
- KI
- Thiosulfate de sodium.
- Phénol
- Acide chlorhydrique

**V.2. Matériels utilisés**

- Micropipette à 10 mL.
- Fioles jaugée de 1000 mL et 500 mL et 100 mL.
- Flacons de 500 mL.
- Barreaux magnétiques.
- Papier filtre N°4.
- Béchers.
- Eprouvette.
- Burette

**V.4. Appareillages**

- Agitateur magnétique.
- Plaque d'agitation
- Balance.
- Concasseurs
- Electrode spécifique aux ions fluorures de type HANNA Instruments.
- Four à moufle.
- pH mètre de type HANNA Instruments
- pH/mV mètre de type HANNA Instruments.
- Spectrophotomètre.

**V.4. Préparation des solutions****➤ Solution synthétique de fluorure à 0.1 g.L<sup>-1</sup>**

Fluorure de sodium 0.221 g.

Eau distillée 1000 mL.

Nous allons utiliser cette solution comme solution mère par la suite.

**➤ Solution d'hydroxyde de sodium à 5M**

Pastille de soude 99.992 g.

Eau distillée 500 mL.

**➤ Solution TISAB (Total Ionic Strength Adjustment Buffer)**

Acide acétique 57 mL.

Chlorure de sodium 58 g.

C.D.T.A 0.3 g.

Eau distillée 500 mL .

Ajuster le pH à 5 – 5.5 avec NaOH à 5 M, compléter le volume à 1000 mL.

L'emploi de la solution tampon permet d'éliminer, en principe, l'action de l'activité ionique liée aux variations de la composition des eaux (OH<sup>-</sup>, H<sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, K<sup>+</sup> ect, il y a formation de complexes stables entre les ions fluorures et les ions Al<sup>+3</sup>, Fe<sup>+3</sup> et Si<sup>+4</sup> qui sont évité par l'utilisation de tampon au CYDTA.

**➤ Solution d'iode 0,2 N**

L'iode I<sub>2</sub> 5,0762 g.

Eau distillée 100 mL.

**➤ Solution du thiosulfate de sodium 0,1 N**

Thiosulfate de sodium 12,4095 g .

Eau distillée 500 mL.

**➤ Bleu de méthylène 1 g.L<sup>-1</sup>**

1 g de bleu de méthylène.

Eau distillée 1000 mL.

Les différentes dilutions sont faites à partir de cette solution.

**➤ Solution du phénol 0.2 g.L<sup>-1</sup>.**

Phénol 0.2 g.

Eau distillée 1000 mL.

**➤ Solution de chlorure de sodium 0.01 M**

NaCl 0.5844 g.

Eau distillée 500 mL.

**➤ Solution de NaOH 1M**

Pastille de soude 3,9997 g.

Eau distillée 100 mL.

### V.5. Protocole expérimental

La préparation de la cendre d'os (l'adsorbant) à partir des os de veaux s'est déroulée en deux étapes principales:

- Un prétraitement des os de veaux.
- Une carbonisation du matériau.

#### V.5.1. Prétraitement des os bruts

Pour cela, nous avons récolté une quantité suffisante d'os de veaux, puis nous avons opté pour un prétraitement physique qu'il contient les étapes suivantes:

##### V.5.1.1. Découpage en petits morceaux

##### V.5.1.2. Dégraissage

Les morceaux d'os sont bouillis pendant une période suffisante jusqu'à assurer que les os soient débarrassés totalement de leur matière grasse.

##### V.5.1.3. Concassage

Après avoir sécher à l'air libre les morceaux d'os, nous avons assuré leurs concassages (figure V.12), ce qui a permis d'obtenir des fragments de granulométrie comprise entre 2 et 3 cm (figure V.13).



**Figure V.12: Concasseur**



**Figure V.13:** L'os concassé

#### **V.5.1.4. Broyage**

Après la calcination des petits morceaux d'os concassés, vient l'étape du broyage qui a permis d'aboutir à une poudre de la cendre d'os (figure V.13), en utilisant un mortier (figure V.14).



**Figure V.14:** Mortier



**Figure V.15:** L'os broyés à des températures (400°C; 600°C; 700°C; 800°C et 900°C) après le broyage.

## V.5.2. Détermination des caractéristiques chimiques des cendres d'os

### V.5.2.1. L'humidité

C'est le rapport exprimé en pourcentage du poids de l'eau contenue dans un matériau, au poids du solide.

L'échantillon de masse  $M_0$  est séché dans une étuve à température de 110°C jusqu'à l'obtention d'une masse constante  $M_1$ . L'humidité est calculée par la relation:

$$H = (M_0 - M_1) / M_0$$

Avec:

$M_0$  : masse de la poudre d'os.

$M_1$ : masse de cendre pesée après calcination.

### V.5.2.2. Matière sèche

C'est le résidu obtenu après séchage à 100°C, est calculée par:

$$MS = 100 - H$$

## V.5.3. Carbonisation

Nous avons placé une quantité d'os déjà concassé dans un creuset en porcelaine (adaptés aux températures de calcination), puis nous les avons mis pendant 5 heures de temps dans un four à moufle (figure V.16). Nous avons répétés l'opération plusieurs fois pour les températures suivantes (400 °C, 500 °C, 600°C, 700°C, 800°C et 900°C, ces températures ont été maintenues constantes pendant toute l'opération de calcination.



**Figure V.16:** Four à moufle



**Figure V.17:** L'os calcinés à des températures (400°C; 600°C; 700°C; 800°C et 900°C) avant le broyage

#### **V.5.4. Calcul du rendement**

##### **V.5.4.1. Calcul du rendement massique de la carbonisation**

Le rendement de la carbonisation est donné par la relation suivante:

$$R_C = 100 \times M_{\text{carbonat}} / M_G$$

Avec:

$R_C$  : rendement massique de carbonisation.

$M_{\text{carbonat}}$  : la masse du carbonat.

$M_G$  : la masse de la poudre d'os.

### V.5.5. Caractéristiques chimiques

Elles reposent essentiellement sur la capacité d'adsorption d'un charbon vis-à-vis de substances données. Dans notre étude, on se limite sur la capacité d'adsorption d'un charbon vis-à-vis du phénol (F), l'iode (I) et le colorant bleu de méthylène.

#### V.5.5.1. Capacité d'adsorption vis-à-vis du bleu de méthylène

On prend une masse déterminée de cendre d'os broyé (généralement 1 g). On le met dans des erlenmeyers placés sur des plaques d'agitation, on y ajoute 100 mL de bleu de méthylène  $C_{16}H_{18}ClN_3S$  à traiter d'une concentration qui varie entre 10 à 50  $mg.L^{-1}$  et une quantité bien déterminée de cendre d'os. Ces solutions sont agitées, et on fait des prélèvements à des temps bien déterminés. Les solutions sont filtrées puis analysées par spectrophotométrie pour déterminer la quantité de réactifs adsorbés sur la cendre d'os. Pour le bleu de méthyle la détermination s'est effectuée dans le visible à la longueur d'onde 665 nm.

#### V.5.5.2. Indice du phénol

Il représente la quantité de phénol  $C_6H_5OH$  exprimée en mg, adsorbée sur 100 g de cendre d'os préalablement séché à 110°C.

Le dispositif expérimental comprend des plaques d'agitation magnétiques sur lesquelles sont placées des solutions 100 mL de phénol à traiter dont la concentration qui varie entre 100  $mg.L^{-1}$  à 500  $mg.L^{-1}$  et une quantité bien déterminée de cendre d'os (généralement 1 g).

Ces solutions sont agitées, et on fait des prélèvements à des temps bien déterminés. Les solutions sont filtrées puis analysées par spectrophotométrie pour déterminer la quantité de réactifs adsorbés sur la cendre. Pour le phénol, la détermination s'est effectuée dans l'UV à la longueur d'onde 270 nm.

#### V.5.5.3. Indice d'iode

Pour les charbons actifs destinés à des applications en traitement des eaux, l'indice d'iode représente la quantité d'iode, exprimée en mg, adsorbée sur 100 g de charbon préalablement séché à 110°C et passant entièrement au tamis de 0,08 nm.

Une quantité 0,2 g de la cendre d'os, préalablement séchée dans l'étuve à 110°C, est mise en contact avec 20 mL d'iode de normalité 0,1, et agitée fréquemment à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 30 minutes. La solution est filtrée sur papier filtre, puis 10 mL du filtrat sont prélevés et titrés avec une solution de thiosulfate de sodium 0,1 N, jusqu'à décoloration.

L'indice d'iode est donné par la relation suivante:

$$I = (20 - V) \times 12,7 \times 5$$

V: volume de thiosulfate (0,1) versée pendant le titrage.

20 : volume de thiosulfate (0,1) correspondant à l'essai à blanc.

12,7 : masse d'iode en mg correspondant à 1 mL de thiosulfate 0,1 N.

5: pour correspondre à 1 g de charbon.

#### V.5.5.4. Point de zéro charge pH PZC

Le point de charges nulles pH PZC est le paramètre correspond au pH pour lequel la surface du solide présente une charge nulle. Nous avons utilisé la méthode décrite par Ferro-Garcia et al. et Sontheimer et al. pour déterminer le pH PZC du phosphate naturel.

Cette méthode consiste à ajouter une solution d'acide chlorhydrique (1N) ou de soude (1N), à une solution de NaCl (0,01 M) de volume 50 mL, contenue dans une cellule thermostatée maintenue à 25°C. Lorsque le pH de la solution de NaCl est fixe, on y additionne 0,05g du phosphate naturel. L'ensemble est laissé sous agitation pendant 6 heures, et le pH final est alors noté. Sur la figure (VI.29), nous avons tracé l'évolution du pH final (après addition du phosphate naturel) en fonction du pH initial ajusté. Le point d'intersection entre la courbe obtenue et celle de la bissectrice obtenue sans ajout du phosphate naturel correspond au pH PZC de notre matériau. [49]

#### **V.5.6. Méthode de dosage des ions fluorures**

Pour notre cas, nous avons opté pour la méthode de dosage ionométrique (potentiométrique).

Le principe de cette méthode est la mesure de l'activité ionique du fluor dans des conditions expérimentales bien définies de concentrations 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.

#### **V.5.7. Analyse des échantillons**

Dans un bécher de 30 mL, on prélève à l'aide d'une pipette jaugée 10 mL de l'échantillon, puis on ajoute 10 mL de la solution TISAB. On assure une agitation convenable, et on immerge l'électrode. On lit la valeur de la différence de potentiel après 2 à 3 min, on rapporte cette valeur à la courbe d'étalonnage. [45]

#### **V.5.8. Courbe d'étalonnage**

##### **V.5.8.1. Etablissement de la courbe d'étalonnage**

Introduire dans une série de béchers de 30 mL contenant chacun un barreau magnétique.

15 mL de chaque dilution.

15 mL de la solution tampon.

Agiter en plaçant les béchers sur un agitateur magnétique.

Au bout de 5 min, en commençant par les solutions les plus diluées pour éviter l'effet de la mémoire.

Effectuer la lecture du potentiel en millivolts.

Rincer et essuyer la cellule entre chaque mesure.

Tracer la courbe d'étalonnage. (Voir annexe).

#### **V.5.9. Le processus d'adsorption:**

##### **V.5.9.1. Système en batch**

Dans ce stade, on a étudié l'effet des différents paramètres qu'ils ont influence sur l'adsorption.

Pour cela, on prend une masse déterminée de la cendre d'os. On la met dans des erlenmeyer placés sur des plaques d'agitation, on y ajoute 500 mL de l'eau fluorées synthétique à traiter d'une concentration et pH connus.

Ces solutions sont agitées (figure V.18), et on a fait des prélèvements à des temps bien déterminés. Les solutions sont filtrées puis analysées par la méthode potentiométrique, pour déterminer la quantité de réactifs adsorbés sur la cendre.



**Figure V.18:** Adsorption en batch

## *Chapitre VI* : Résultats et discussions

## VI.1. Les caractéristiques chimiques des cendres d'os

Le taux de l'humidité et la matière sèche sont représentés dans le tableau (VI.5)

**Tableau VI.5:** Le taux d'humidité et la matière sèche de l'os broyé

Humidité	Matière sèche
0,0228	99,9772

Le taux d'humidité représente la quantité d'eau physiquement liée à la cendre d'os. La valeur classique de la teneur en eau varie entre 1 à 5 % en masse, mais ce n'est pas le cas pour notre adsorbant.

### VI.1.1. Les rendements de carbonisation

Nous représenterons dans le tableau (VI.6) les rendements massiques correspondant aux différentes températures de calcination.

L'augmentation de la température de calcination de 400°C à 800°C pour le même temps de calcination, fait diminuer le rendement massique de notre adsorbant de 13,0612 %.

**Tableau VI.6:** Evolution du rendement massique (%) en fonction de la température de calcination.

Température de calcination (°C)	Rendement (%)
400°C	76,36
600°C	67,79
700°C	66,40
800°C	63,30

## VI.2. Caractéristiques chimiques

### VI.2.1. Capacité d'adsorption vis-à-vis du bleu de méthylène

L'indice du bleu de méthylène peut être mesuré pour chiffrer les mésopores de 2 à 5 nm, il est mesuré en [mg bleu de méthylène/g CAP]. Il quantifie la capacité d'adsorption pour des molécules de taille moyenne.

La quantité du bleu de méthylène adsorbée à différentes concentrations initiales a été étudiée, pour les concentrations suivantes : 10 mg.L<sup>-1</sup>, 20 mg.L<sup>-1</sup>, 30 mg.L<sup>-1</sup>, 40 mg.L<sup>-1</sup> et 50 mg.L<sup>-1</sup>, tout en gardant les autres paramètres constants, les conditions opératoires sont résumées dans le tableau (VI.7)

**Tableau VI.7:** conditions opératoires pour étudier la capacité d'adsorption vis-à-vis du bleu de méthylène

Quantité d'adsorbant	Volume de solution	Vitesse d'agitation
5 g	500 mL	300 tour.min <sup>-1</sup>

Nous avons représenté dans le tableau (VI.8) la capacité d'adsorption du bleu de méthylène après une adsorption de 30 minutes sur cendre d'os calcinés aux différentes températures.

Les résultats consignés dans le tableau (VI.8) indiquent que les capacités d'adsorption sont très proches à la même concentration pour les différentes températures de calcination.

Les faibles valeurs sont marquées pour une température de calcination égale à 400°C, veut dire qu'il a une faible affinité pour les molécules à taille moyenne.

Les fortes valeurs sont marquées pour une température de calcination de 700°C pour des concentrations égale à 30, 40 et 50 mg.L<sup>-1</sup> et 900°C pour une concentration de 10 mg.L<sup>-1</sup> et 800°C pour 20 mg.L<sup>-1</sup>.

La température de calcination et la concentration initiale du bleu de méthylène influent sur la capacité d'adsorption par conséquent elles influent sur la capacité d'adsorption pour des molécules de taille moyenne.

**Tableau VI.8:** La quantité adsorbée du bleu de méthylène sur la quantité de la cendre d'os

La quantité adsorbée du bleu de méthylène (mg)/la masse de la cendre d'os					
Température de calcination	10 mg.L <sup>-1</sup> .0.5 L.5 g <sup>-1</sup>	20 mg.L <sup>-1</sup> .0.5 L.5 g <sup>-1</sup>	30 mg.L <sup>-1</sup> .0.5 L.5 g <sup>-1</sup>	40 mg.L <sup>-1</sup> .0.5 L.5 g <sup>-1</sup>	50 mg.L <sup>-1</sup> .0.5 L.5 g <sup>-1</sup>
400°C	0,818	1,703	2,507	3,309	4,240
600°C	0,884	1,851	2,805	3,745	4,618
700°C	0,906	1,887	2,907	3,874	4,812
800°C	0,901	1.910	2.846	3.674	4.559
900°C	0.955	1.856	2.827	3.736	4.663

Nous avons établi des cinétiques d'adsorption du bleu de méthylène sur les cinq types de cendres en fonction de la concentration initiale de l'adsorbat. Pour ces essais le temps de contact a été fixé à 30 minutes. Les résultats obtenus sont indiqués sur les figures (VI.19 à VI.23)

Les cinétiques d'adsorption du bleu de méthylène en solution sur la cendre d'os aux différentes températures de calcination montrent qu'au bout 30 minutes d'adsorption la quasi-totalité du bleu de méthylène est adsorbée entre 80% et 97% cette capacité varie avec la température et la concentration initiale de l'adsorbat.

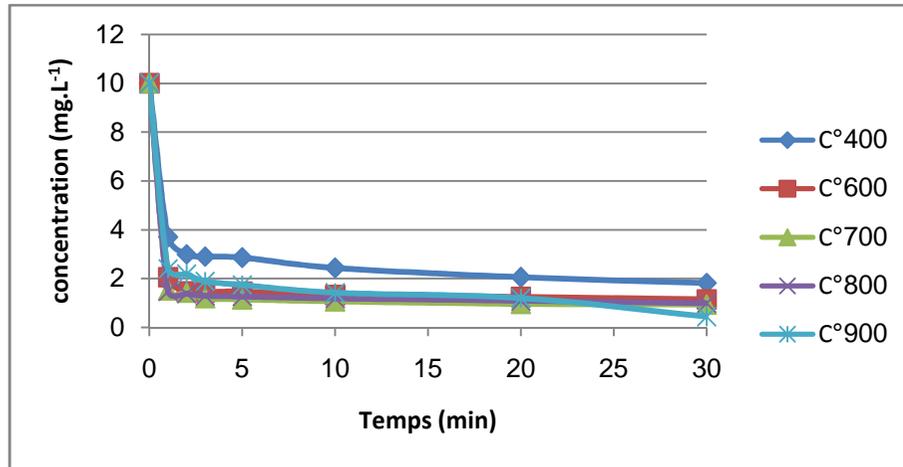


Figure VI.19: Adsorption du bleu de méthylène sur la cendre d'os pour une concentration initiale de 10 mg.L<sup>-1</sup>

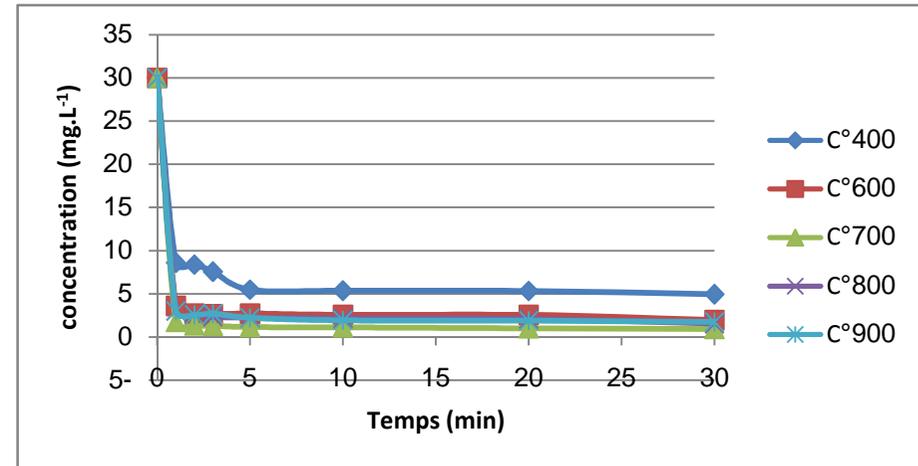


Figure VI.20: Adsorption du bleu de méthylène sur la cendre d'os pour une concentration initiale de 20 mg.L<sup>-1</sup>

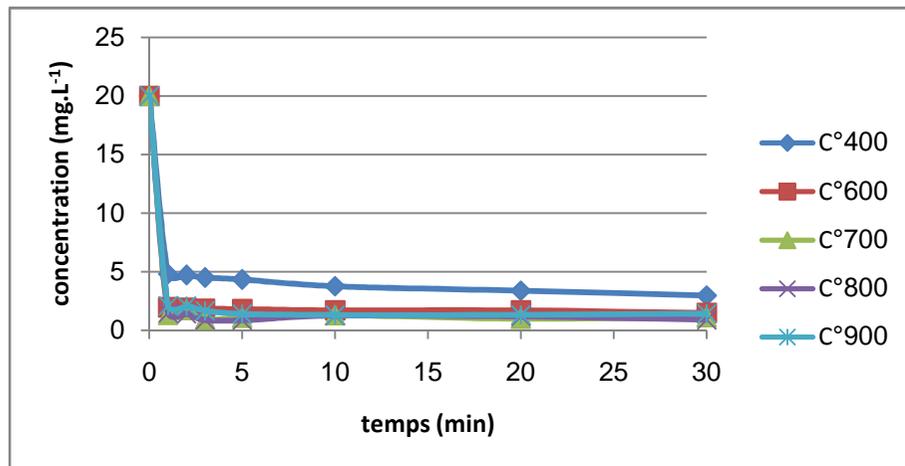


Figure VI.21: Adsorption du bleu de méthylène sur la cendre d'os pour une concentration initiale de 30 mg.L<sup>-1</sup>

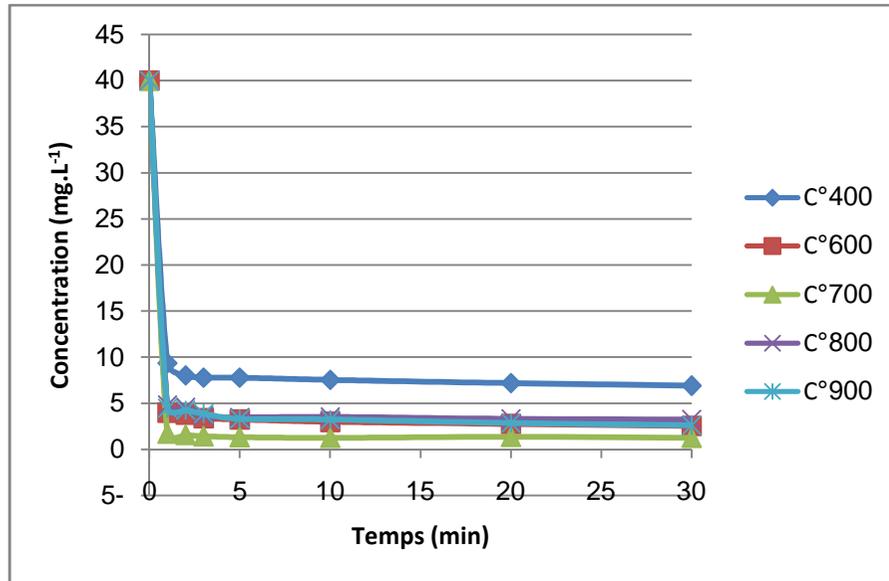


Figure VI.22: Adsorption du bleu de méthylène sur la cendre d'os pour une concentration initiale de 40 mg.L<sup>-1</sup>

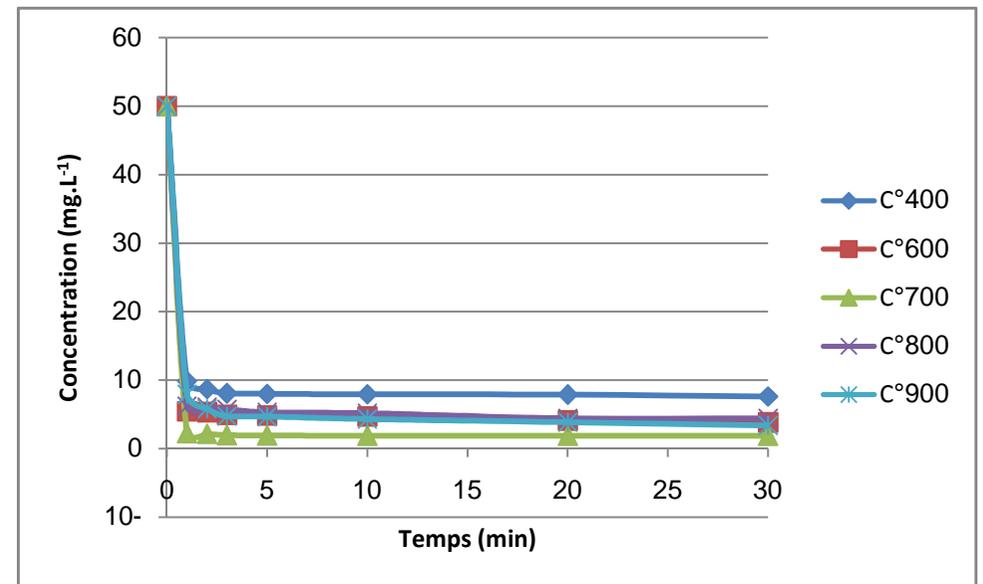


Figure VI.23: Adsorption du bleu de méthylène sur la cendre d'os pour une concentration initiale de 50 mg.L<sup>-1</sup>

### VI.2.2. Indice du phénol

L'indice du phénol permet d'établir si l'adsorbant est approprié aux molécules aromatiques, responsables à des odeurs et du goût. Le phénol s'adsorbe en monocouche sur la surface totale de l'adsorbant.

La quantité du phénol adsorbée à différentes concentrations initiales a été étudiée, pour les concentrations suivantes :  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $20 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $30 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $40 \text{ mg.L}^{-1}$  et  $50 \text{ mg.L}^{-1}$ , tout en gardant les autres paramètres constants, les conditions opératoires sont résumées dans le tableau (VI.9)

**Tableau VI.9:** Conditions opératoires pour étudier la capacité d'adsorption vis-à-vis du phénol

Quantité d'adsorbant	Volume de solution	Vitesse d'agitation
5 g	500 mL	300 tour.min <sup>-1</sup>

Nous avons également examiné l'adsorption du phénol sur la cendre d'os. Le tableau (VI.10) donne les quantités adsorbées du phénol après une adsorption de 30 minutes.

Nous constatons d'après les résultats portés dans le tableau (VI.10) que la quantité adsorbée croît avec la concentration du phénol dans la solution pour une même température de calcination.

Nous avons remarqué aussi que la quantité adsorbée ne change pas avec la température de calcination d'une façon régulière.

Il est à signaler que les températures de calcination et la concentration initiale de l'adsorbant influent sur la capacité d'adsorption de phénol.

**Tableau VI.2:** La quantité adsorbée du phénol sur la quantité de la cendre d'os

La quantité adsorbée du phénol (mg)/la masse de la cendre d'os					
Température de calcination	$10 \text{ mg.L}^{-1}.0.5 \text{ L.5 g}^{-1}$	$20 \text{ mg.L}^{-1}.0.5 \text{ L.5 g}^{-1}$	$30 \text{ mg.L}^{-1}.0.5 \text{ L.5 g}^{-1}$	$40 \text{ mg.L}^{-1}.0.5 \text{ L.5 g}^{-1}$	$50 \text{ mg.L}^{-1}.0.5 \text{ L.5 g}^{-1}$
400°C	0,977	2,000	2,923	4,000	4,827
600°C	0,182	2,000	3,000	4,000	4,700
700°C	0,000	1,759	2,341	4,000	5,000
800°C	0,000	1,841	2,036	4,000	4,882
900°C	0,000	1,845	2,482	4,000	4,300

Nous avons établi des cinétiques d'adsorption du phénol sur les cinq types de la cendre en fonction de la concentration initiale de l'adsorbat. Pour ces essais le temps de contact a été fixé à 60 minutes. Les résultats obtenus sont indiqués sur les figures (de VI.24 à VI.28)

Les cinétiques d'adsorption du phénol en solution sur la cendre d'os aux différentes températures de calcination montrent qu'au bout 30 minutes d'adsorption la quasi-totalité et même la totalité du phénol est adsorbée tel que cette capacité varie avec la température et la concentration initiale de l'adsorbat.

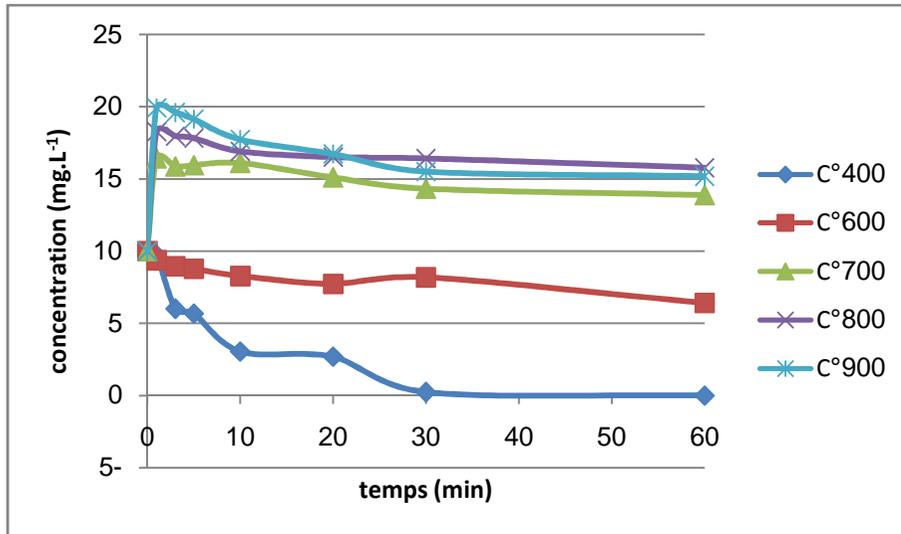


Figure VI.24: Adsorption du phénol à 10 mg.L<sup>-1</sup> sur la cendre d'os.

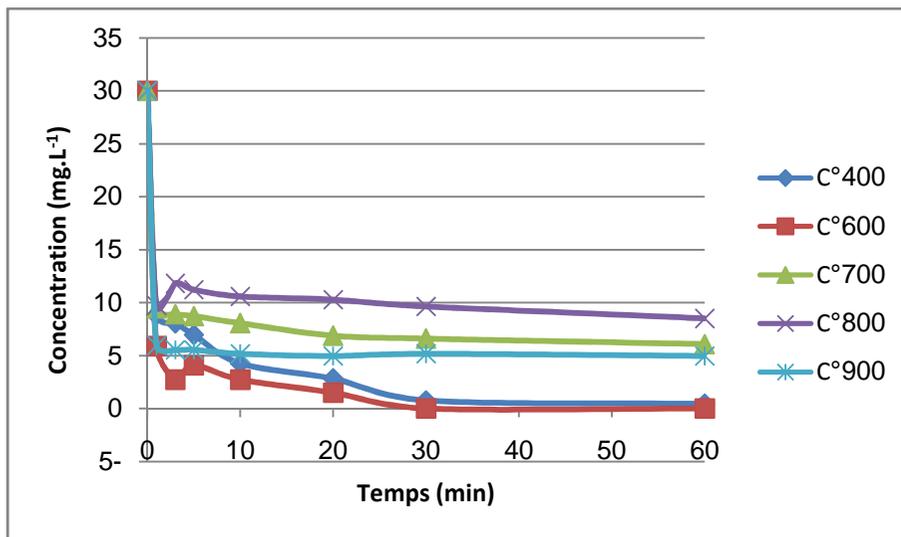


Figure VI.26: Adsorption du phénol à 30 mg.L<sup>-1</sup> sur la cendre d'os.

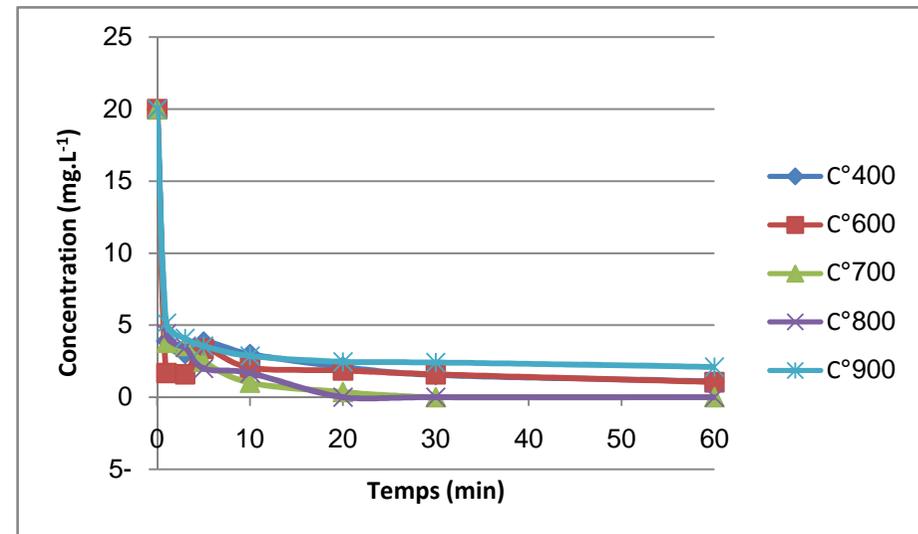


Figure VI.25: Adsorption du phénol à 20 mg.L<sup>-1</sup> sur la cendre d'os.

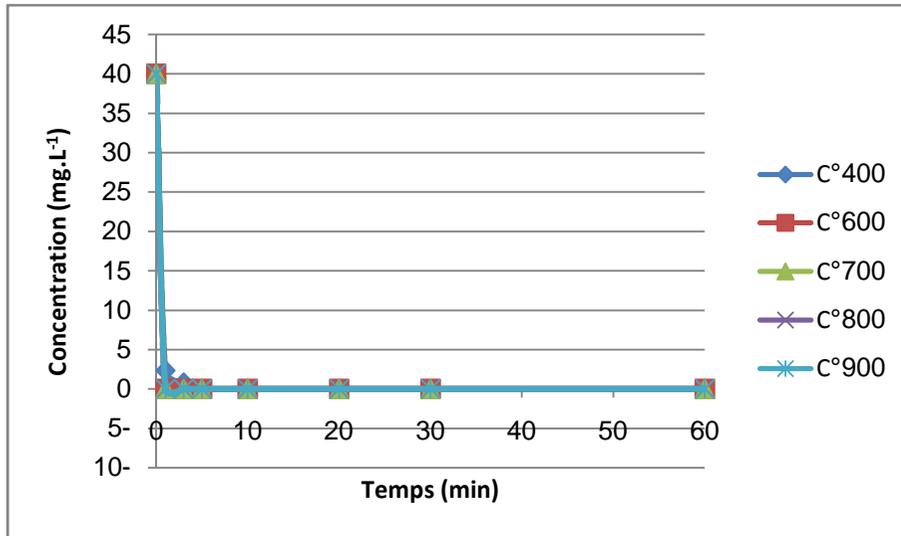


Figure VI.27: Adsorption du phénol à 40 mg.L<sup>-1</sup> sur la cendre d'os.

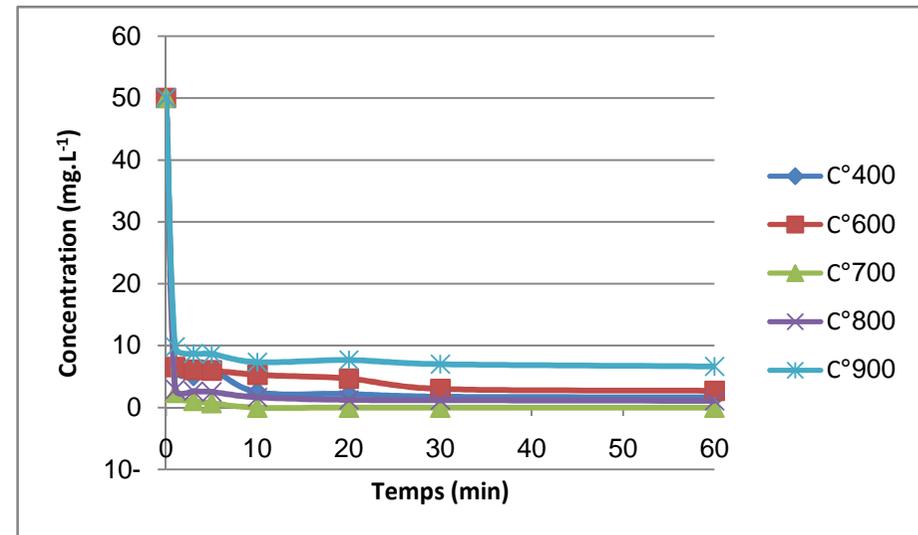


Figure VI.28: Adsorption du phénol à 50 mg.L<sup>-1</sup> sur la cendre d'os.

### VI.2.3. Indice d'iode

L'indice d'iode permet de mesurer la microporosité de la cendre d'os jusqu'à 2 nm, grâce à une solution d'iode. Plus sa valeur est élevée plus l'affinité d'adsorption du matériau pour les petites molécules est grande. Ce paramètre permet également de connaître le degré d'épuisement d'un CAP en cours d'utilisation.

Les conditions opératoires sont résumées dans le tableau (VI.11)

**Tableau VI.3:** Conditions opératoires pour calculer l'indice d'iode.

[I] <sub>0</sub>	Quantité d'adsorbant	Volume de solution	Vitesse d'agitation	[H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]
0.1 N	0.2 g	20 mL	100 tour.min <sup>-1</sup>	0.1 N

Nous avons représenté dans le tableau (VI.12) l'indice d'iode, des cendres d'os calcinés aux différentes températures.

L'iode, de par son faible diamètre, diffuse facilement dans les micropores de la cendre. La mesure de l'indice d'iode est une méthode rapide qui permet d'avoir une idée sur la microporosité de cet adsorbant.

Les résultats du tableau (VI.12), montrent que la température de calcination influe sur la microporosité de notre adsorbant. On note une faible valeur (95,25) à 700°C et la plus grande (254,00) à 800°C.

**Tableau VI.4:** Evolution de l'indice d'iode en fonction de la température de calcination.

Température de calcinations	Indice d'iode
400°C	127,00
600°C	184,15
700°C	95,25
800°C	254,00
900°C	114,30

### VI.2.4. Point de zéro charge pH PZC

La charge de surface nette est conditionnée par la nature des groupements fonctionnels présents sur cette dernière qui sont généralement une combinaison de groupements chargés positivement et d'autres groupements chargés négativement. Ces groupements qui sont en interaction permanente avec les ions présents en solution voient leur charge nette déterminée par le pH de la solution. En effet quand le pH est faible la prévalence en solution des  $H^+$  favorise la neutralisation des charges négatives de surface et la charge nette de surface sera positive. Cependant dans le cas contraire ( $OH^-$  élevés) la charge nette de surface sera négative. Le suivi de l'évolution de la charge de surface permet de constater qu'elle passe par un état de neutralité de cette charge de surface, le pH correspondant à cet état est appelé pH PZC.

En effet le pH PZC représente la frontière où la charge de surface est nulle et change de signe.

pH < pH PZC : la charge de surface nette est positive.

pH > pH pzc : la charge de surface nette est négative.

Les conditions opératoires sont résumées dans le tableau (VI.13)

**Tableau VI.5:** Conditions opératoires pour déterminer le point de charge nulle.

NaCl 0,01 M	Cendre d'os	Vitesse d'agitation
50 mL	0,05 g	100 tr.min <sup>-1</sup>

Le tableau (VI.14) montre que les valeurs du pH PZC pour les températures de calcination de 600°C jusqu'à 800°C sont très semblables, et elles sont autour de huit sauf la cendre calcinée à 400°C a une valeur inférieure aux autres et on peut la considérer la plus neutre et celle de 900°C a une valeur plus élevée.

**Tableau VI.6:** Conditions opératoires pour déterminer le point de charge nulle.

Température de calcination	Le point de zéro charge
400°C	7.2730
600°C	8.0675
700°C	8.1953
800°C	8.2700
900°C	8.8530

La figure (VI.29) montre les points de charges nulles de différentes cendre tel que pour des pH inférieures à pH PZC la cendre est chargée positivement ,et pour des pH supérieures pH PZC la surface est chargée négativement.

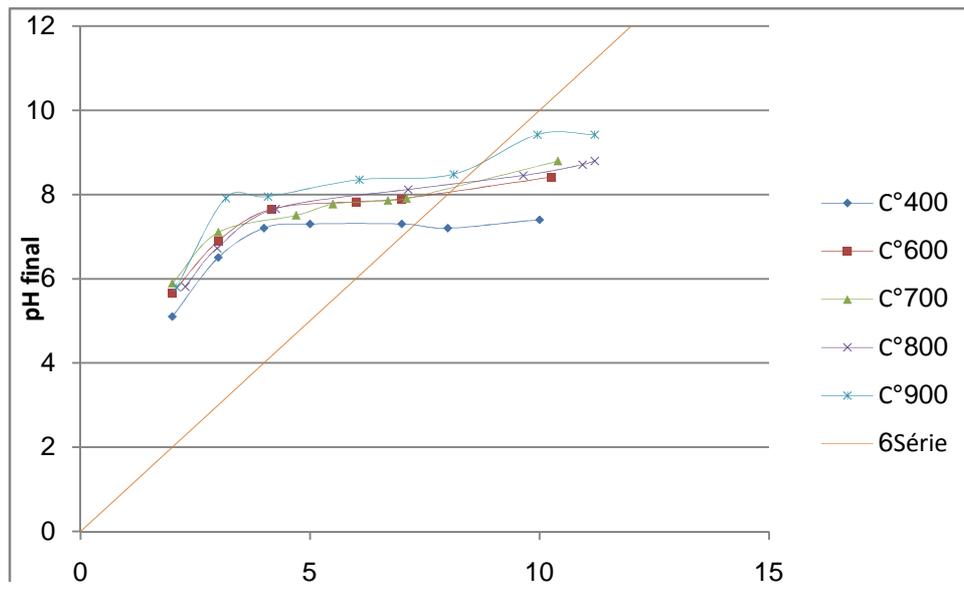


Figure VI.29: Détermination du point de charges nulles du phosphate naturel

### VI.3. Essai d'adsorption en batch sur cendre d'os

Dans le but d'étudier l'efficacité d'adsorption des fluorures par la cendre d'os. Plusieurs essais ont d'adsorption en discontinu ont été effectués pour déterminer le pourcentage d'abattement des fluorures et d'optimiser les différents paramètres accompagnant le traitement.

#### VI.3.1. Effet du pH

Le pH de la solution est un facteur important qui affecte l'adsorption à l'interface eau-adsorbant. La figure montre l'effet du pH sur l'élimination des fluorures par cendre d'os.

Le pH a été ajusté de 4.0 à 8.0 à l'aide de HNO<sub>3</sub> ou NaOH. Les conditions opératoires sont résumées dans le tableau (VI.15)

**Tableau VI.7:** Conditions opératoires pour étudier l'effet du pH

[F <sup>-</sup> ] <sub>0</sub>	Quantité d'adsorbant	Volume de solution	Vitesse d'agitation	Température de calcination
5 (mg.L <sup>-1</sup> )	1 g	500 mL	200 tour.min <sup>-1</sup>	400 °C

Les figures (VI.30; VI.31 et VI.32) montrent l'évolution de la concentration des fluorures dans l'eau aux différents pH (4; 5; 6; 7 et 8).

On remarque dans la figure (VI.30) que l'équilibre est atteint dès la première minute.

D'après la figure (VI.31), on voit une meilleure rétention des fluorures pour pH= 5 (milieu acide) où les ions H<sup>+</sup> prédominent en solution, et une mauvaise rétention pour un pH = 8 (milieu basique) où les ions OH<sup>-</sup> sont prédominants. Ceci peut être expliqué par le changement de la charge à la surface de l'adsorbant tel que cette dernière acquit la charge qui prédomine dans la solution, ceci provoque une attraction ou une répulsion entre les charges des ions OH<sup>-</sup> présentés dans l'eau et les charges présentés sur la surface de la cendre d'os.

Sur la même figure, on voit aussi une mauvaise rétention des fluorures pour un pH égale à 4, ceci peut être expliqué par la réduction de ces ions à HF<sup>-2</sup>.

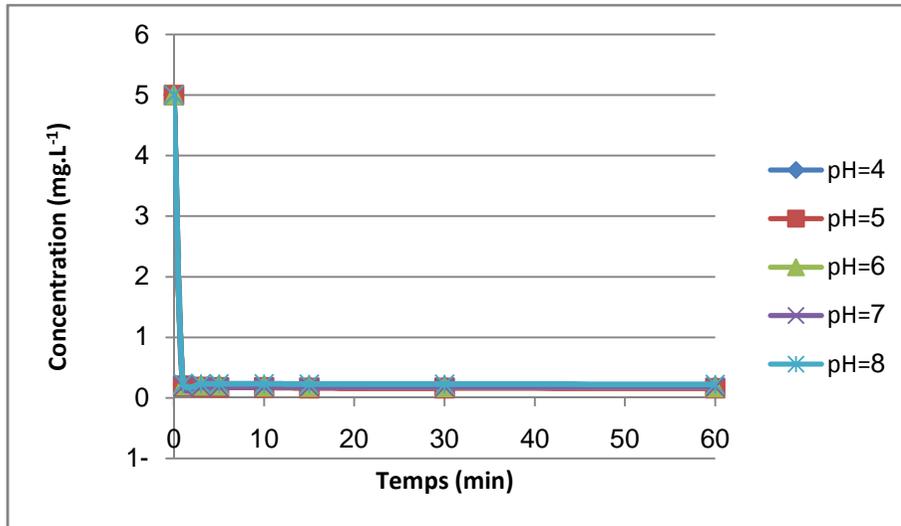


Figure VI.30: Evolution de la concentration du F- à différents pH pour une concentration initiale égale à 5 mg.L<sup>-1</sup>

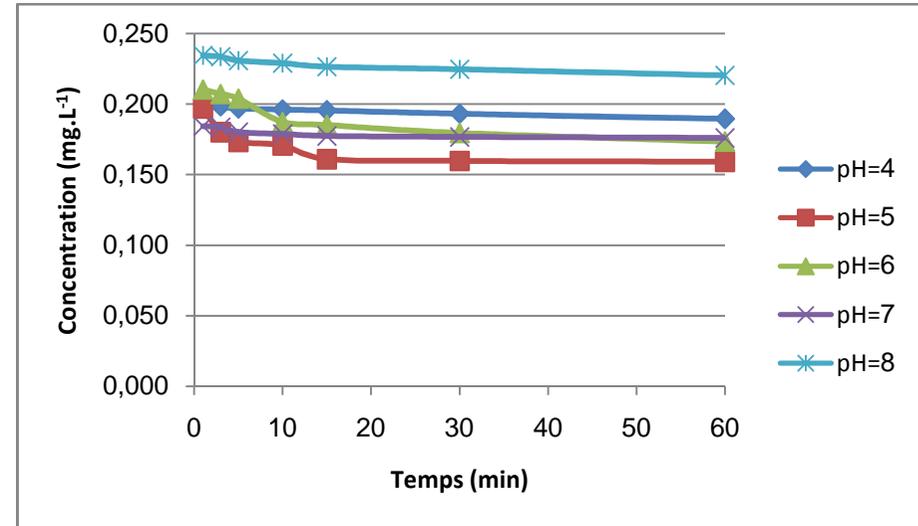


Figure VI.31: Evolution de la concentration du F-1 à différents pH pour une concentration initiale égale 5 mg.L<sup>-1</sup> mais en éliminant t=0 min

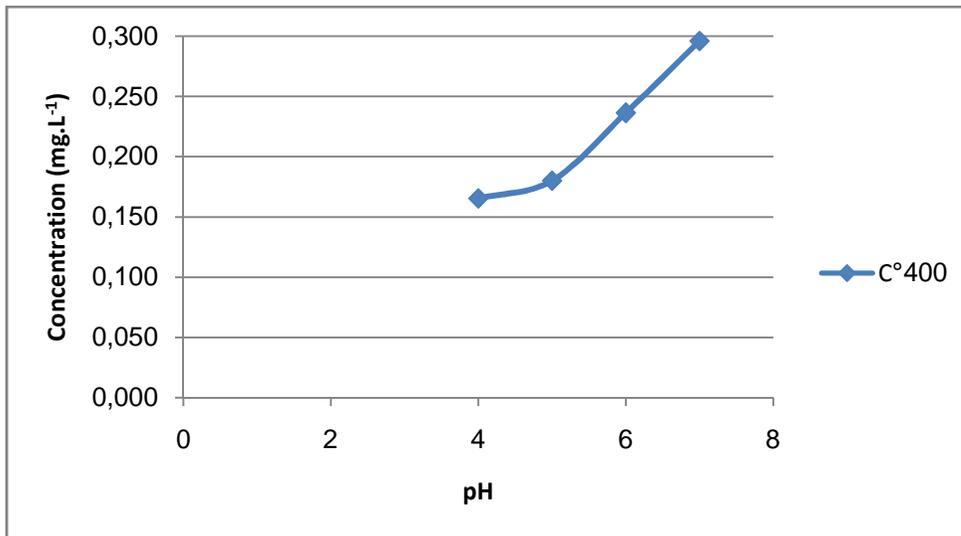


Figure VI.32: La variation de la concentration du fluorure en fonction de la température de calcination à l'équilibre

### VI.3.2. Effet de la quantité d'adsorbant

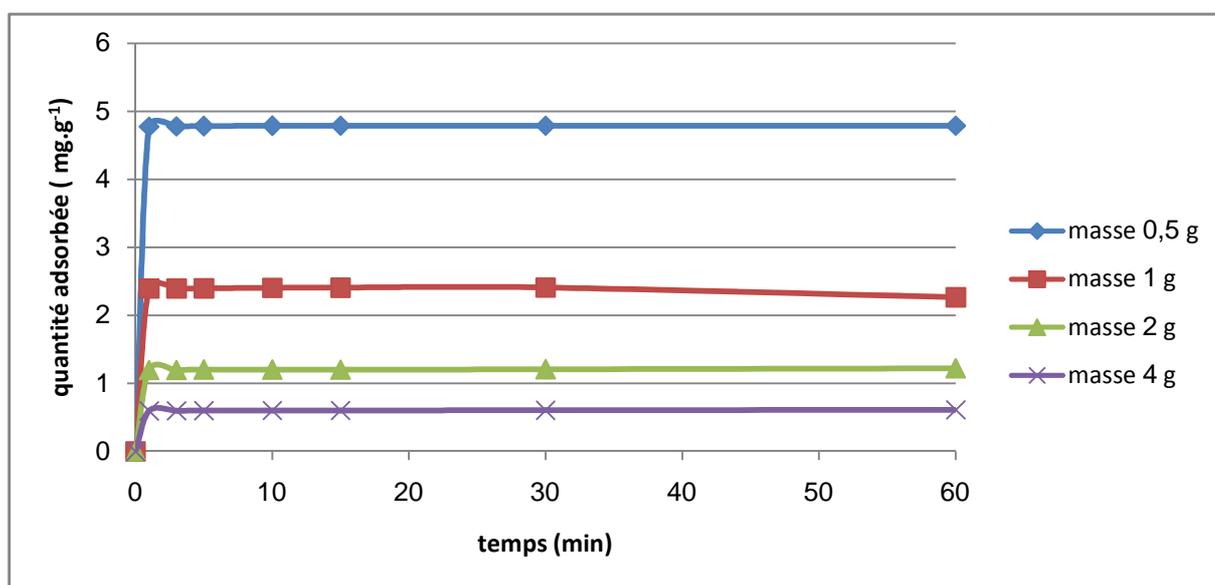
L'effet de la masse de l'adsorbant sur l'élimination des fluorures a été étudié à température ambiante. Pour cela, on a choisi les masses suivantes 0,5 g, 1 g, 2g et 4 g, et les conditions opératoires sont résumées dans le tableau (VI.16)

**Tableau VI.8:** Conditions opératoires pour étudier l'effet de la quantité d'adsorbant.

$[F^-]_0$	pH	Volume de solution	Vitesse d'agitation	Température de calcination
5 mg.L <sup>-1</sup>	6	500 mL	200 tour.min <sup>-1</sup>	400 °C

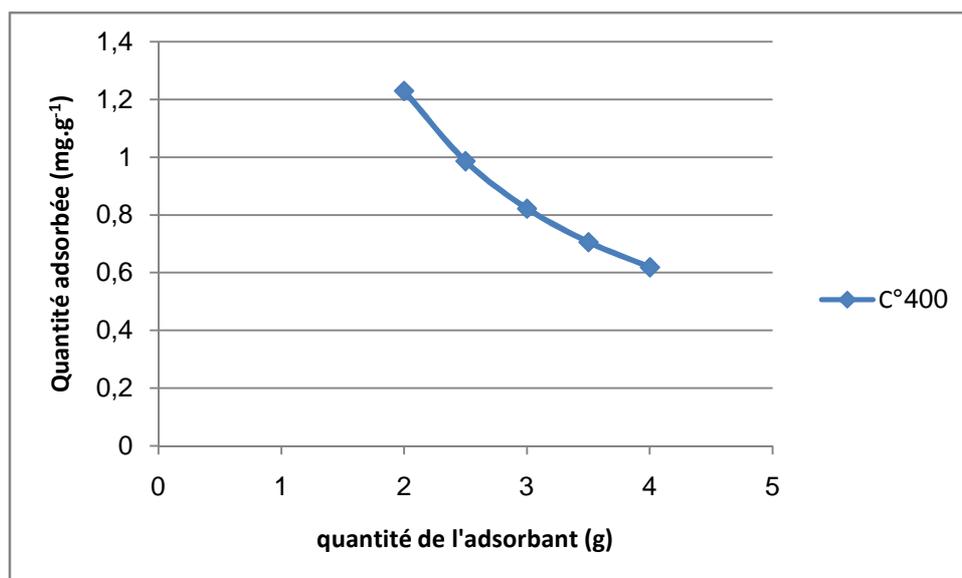
Nous avons établi des cinétiques d'adsorption des eaux fluorées sur la cendre d'os calcinée à 400°C en fonction de la quantité adsorbée. Pour ces essais le temps de contact a été fixé à 60 minutes. Les courbes obtenues sont indiquées sur la figure (VI.33).

Les cinétiques d'adsorption des ions fluorures dans l'eau sur la cendre d'os montrent qu'au bout d'une minute d'adsorption la concentration de l'eau fluorée passe de 5 mg.L<sup>-1</sup> à des valeurs inférieures à 0,5 mg.L<sup>-1</sup> pour différentes masses d'adsorption.



**Figure VI.33:** Effet de la masse de l'adsorbant sur la quantité adsorbée des fluorures sur la cendre d'os

D'après la courbe illustrée sur la figure (VI.34), il est clair que la quantité adsorbée augmente avec la diminution de la quantité de l'adsorbant. L'adsorption maximale a été retenue pour une masse de cendre d'os de 0.5g, et l'adsorption minimale a eu lieu avec l'ajout d'une masse de 4 g de cendre d'os.



**Figure VI.34:** Evolution de la quantité adsorbée en fonction de la quantité de l'adsorbant

### VI.3.3. Effet de la concentration initiale

La quantité de fluorure adsorbée à différentes concentrations initiales en fluorures a été étudiée, pour les concentrations suivantes : 2 mg.L<sup>-1</sup>, 3 mg.L<sup>-1</sup>, 4 mg.L<sup>-1</sup> et 10 mg.L<sup>-1</sup>, tout en gardant les autres paramètres constants, les conditions opératoires sont résumées dans le tableau (VI.17)

**Tableau VI.9:** Conditions opératoires pour étudier l'effet de la concentration initiale.

pH	Quantité d'adsorbant	Volume de solution	Vitesse d'agitation	Température de calcination
6	1 g	500 mL	200 tour.min <sup>-1</sup>	400 °C

Les différents résultats obtenus sont représentés sur les figures de (VI.35 à VI.38) Où sont représentées les cinétiques d'adsorption des ions fluorures en fonction du temps de contact.

Nous constatons que pour l'ensemble des essais effectués en faisant varier la concentration initiale en ion fluorure, le taux d'abattement est toujours maximal, atteignant des valeurs comprises entre 94 et 98%, et la concentration résiduelle en ion fluorure est inférieure à 0.5 mgL<sup>-1</sup>.

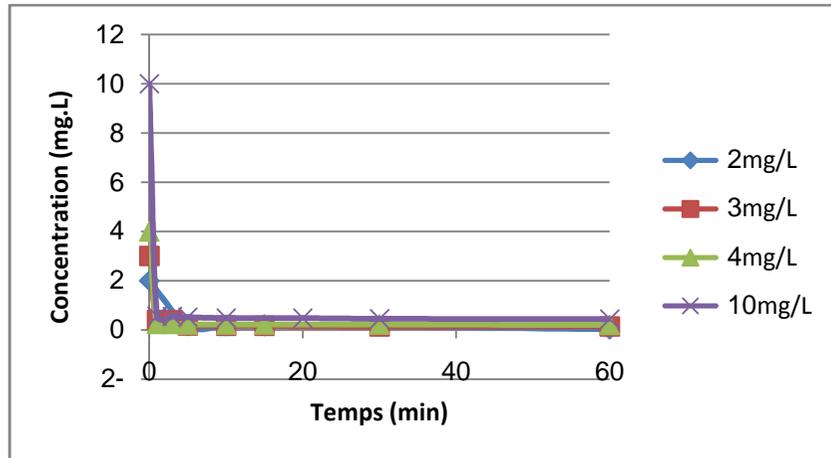


Figure VI.35: Influence de la concentration initiale sur l'adsorption des ions fluorures sur la cendre d'os calcinée à 900°C

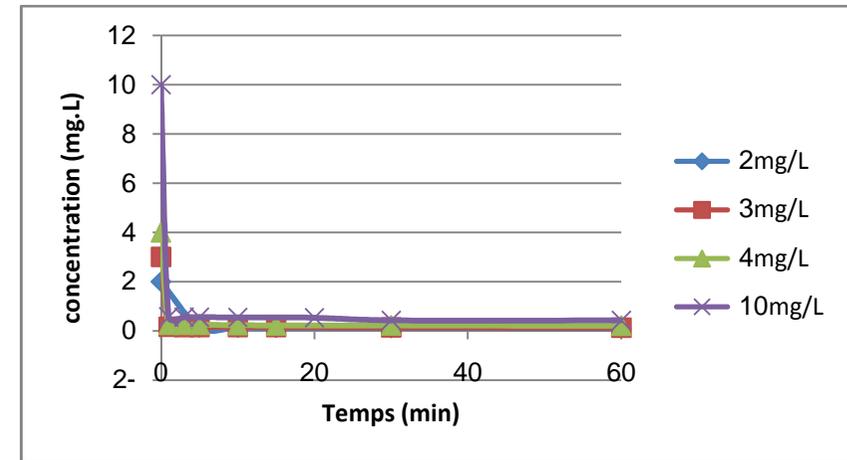


Figure VI.36: Influence de la concentration initiale sur l'adsorption des ions fluorures sur la cendre d'os calcinée à 800°C

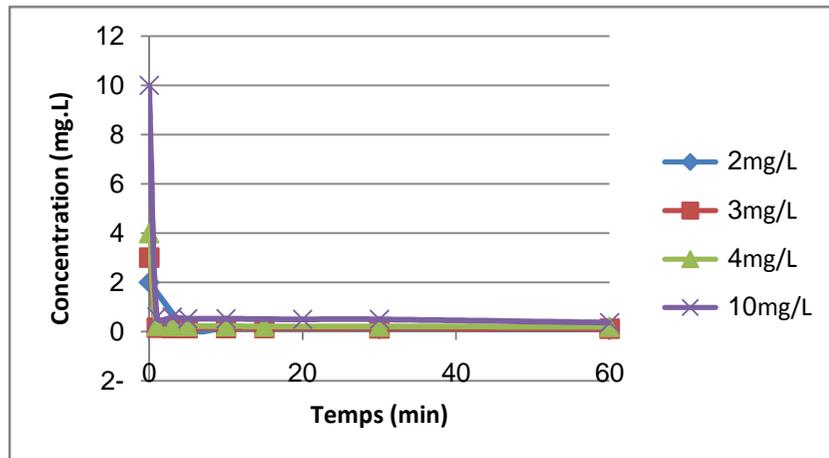


Figure VI.37: Influence de la concentration initiale sur l'adsorption des ions fluorures sur la cendre d'os calcinée à 700°C

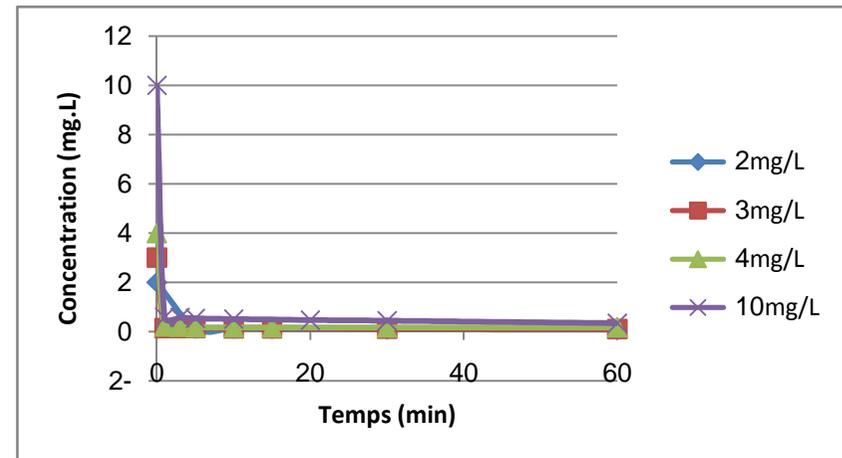


Figure VI.38: Influence de la concentration initiale sur l'adsorption des ions fluorures sur la cendre d'os calcinée à 600°C

### VI.3.4.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 cinq températures de calcination (400°C, 600°C, 700°C, 800°C et 900°C). 1 g de cendre d'os a été mis en contact avec la solution synthétique de NaF, donner la concentration de la solution en maintenant une agitation. Nous avons suivi la cinétique d'adsorption des ions fluorures pour chacune des cendres d'os obtenues après calcination. Les conditions opératoires sont résumées dans le tableau (VI.18)

**Tableau VI.10:** Conditions opératoires pour étudier l'effet de la température de calcination

pH	Quantité d'adsorbant	Volume de solution	Vitesse d'agitation
6	1 g	500 mL	200 tour.min <sup>-1</sup>

Nous représenterons dans les figures (VI.39:VI.46) les cinétiques d'adsorption des ions fluorures sur les cendres d'os calcinées à différentes températures (600°C, 700°C, 800°C et 900°C).

Dans les figures (VI.39; VI.41; VI.43 et VI.45), nous constatons que la cinétique d'adsorption des ions fluorures est identique pour les différentes températures de calcination.

L'examen des résultats qui figurent sur les figures (VI.40; VI.42; VI.44 et VI.46), montre que la cendre d'os calcinée à 600°C a une capacité d'adsorption plus grande par rapport aux autres cendres.

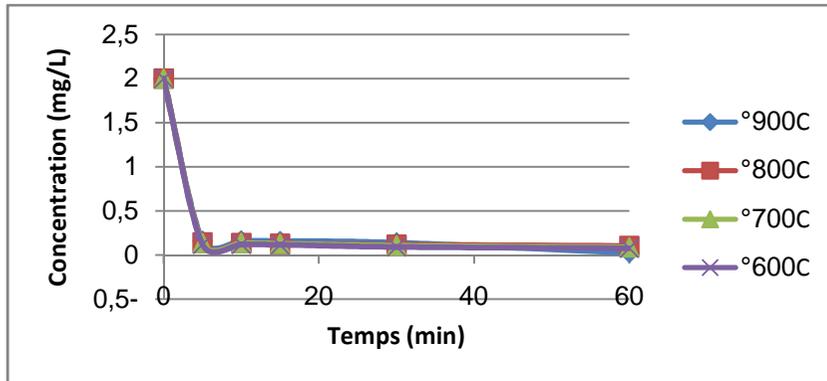


Figure VI.39: Evolution de la concentration du F- à différentes températures de calcination pour une concentration initiale égale à 2 mg.L<sup>-1</sup>.

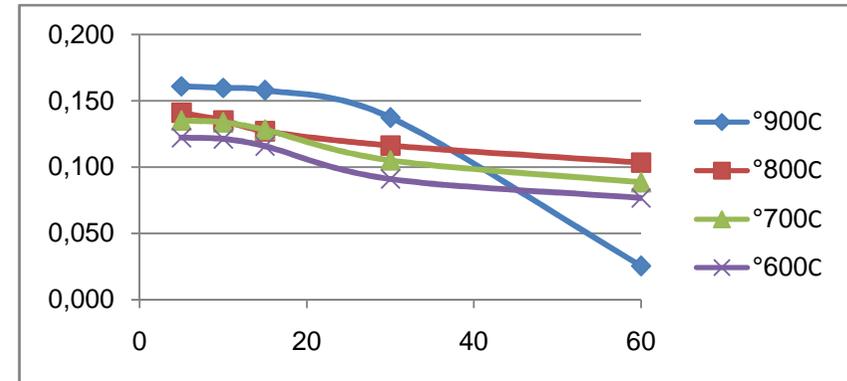


Figure VI.40: Evolution de la concentration du F- à différentes températures de calcination pour une concentration initiale égale à 2 mg.L<sup>-1</sup> en éliminant le point initial.

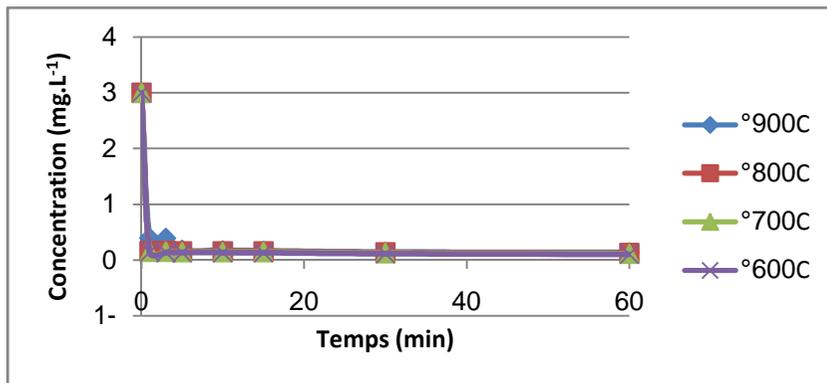


Figure VI.41: Evolution de la concentration du F- à différentes températures de calcination pour une concentration initiale égale à 3 mg.L<sup>-1</sup>.

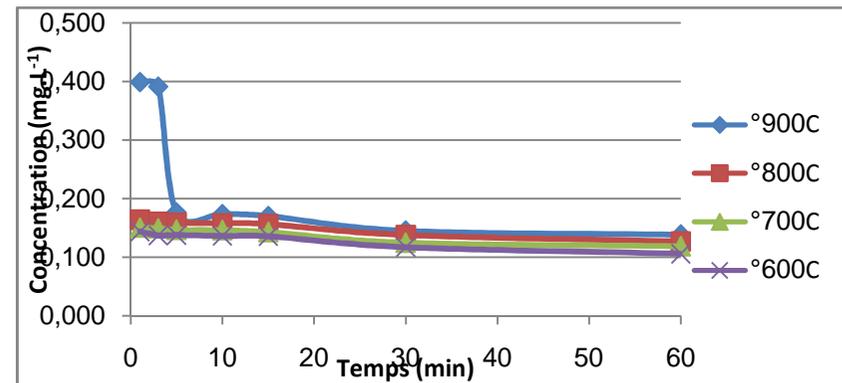


Figure VI.42: Evolution de la concentration du F- à différentes températures de calcination pour une concentration initiale égale à 3 mg.L<sup>-1</sup> en éliminant le premier point.

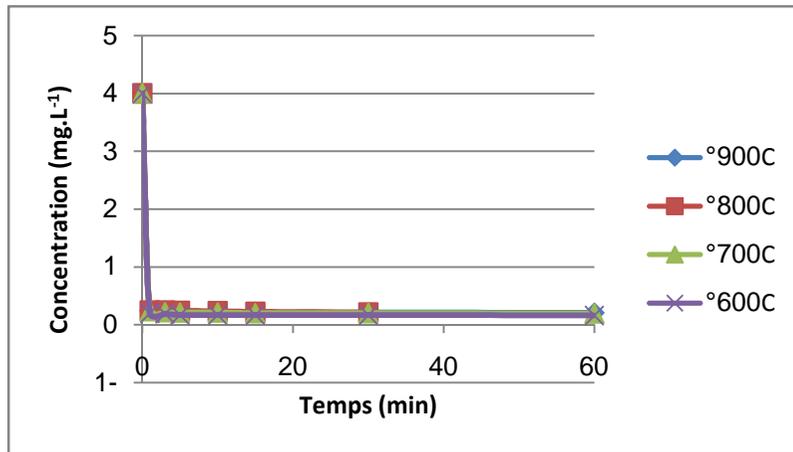


Figure VI.43: Evolution de la concentration du F- à différentes températures de calcination pour une concentration initiale égale à 4 mg.L<sup>-1</sup>

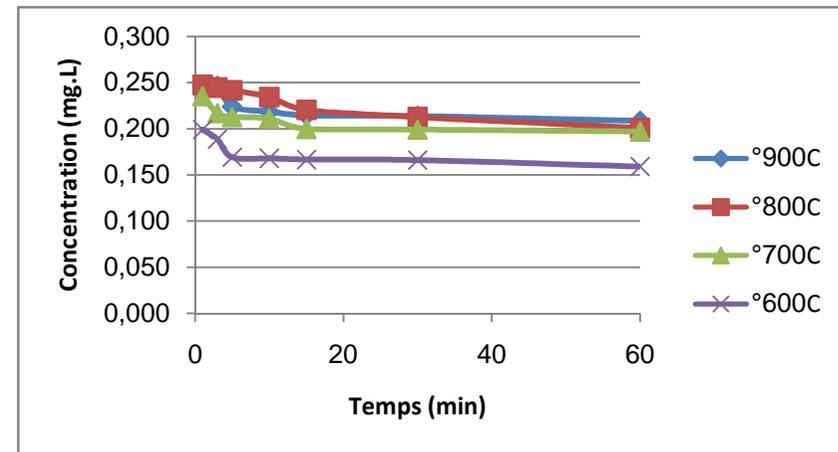


Figure VI.44: Evolution de la concentration du F- à différentes températures de calcination pour une concentration initiale égale à 4 mg.L<sup>-1</sup> en éliminant le premier point

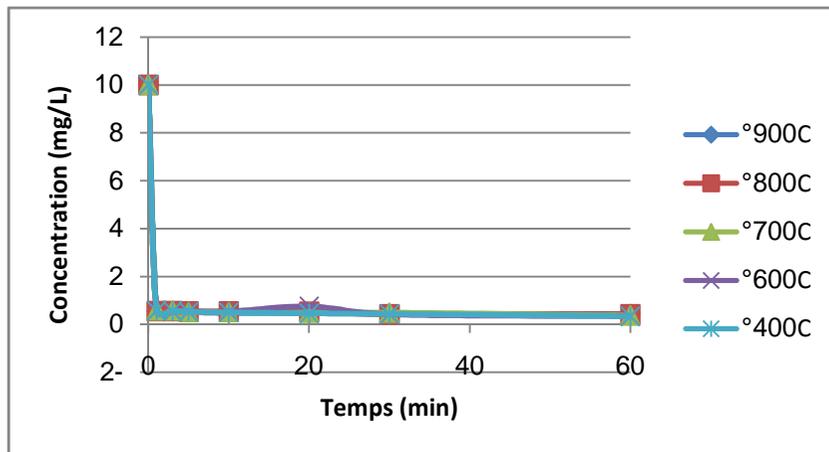


Figure VI.45: Evolution de la concentration du F- à différents température de calcination pour une concentration initiale égale à 10 mg.L<sup>-1</sup>.

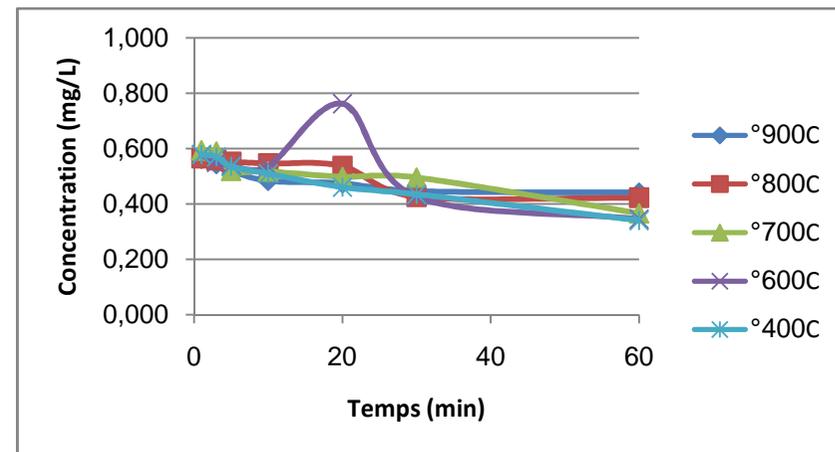


Figure VI.46: Evolution de la concentration du F- à différents température de calcination pour une concentration initiale égale à 10 mg.L<sup>-1</sup> en éliminant le premier point

#### VI.4. Isotherme d'adsorption

Pour étudier l'équilibre de l'isotherme d'adsorption des fluorures sur les cendres d'os calcinées à 400°C, nous avons mis en contact cinq solutions synthétiques de NaF, d'une concentration en fluorures égale à 5 mg.L<sup>-1</sup>, et nous avons opéré à température ambiante.

La figure (VI.47) représente le tracé des quantités adsorbées (x/m) en fonction des concentrations d'équilibre en fluorures.

Nous observons d'après la figure (VI.47) que l'isotherme d'adsorption des fluorures sur cendres d'os est de type II. Et ce type d'isotherme, on le retrouve dans le cas d'adsorbant possédant une large distribution des pores.

Ce type d'isotherme explique les résultats trouvés précédemment concernant les capacités d'adsorption.

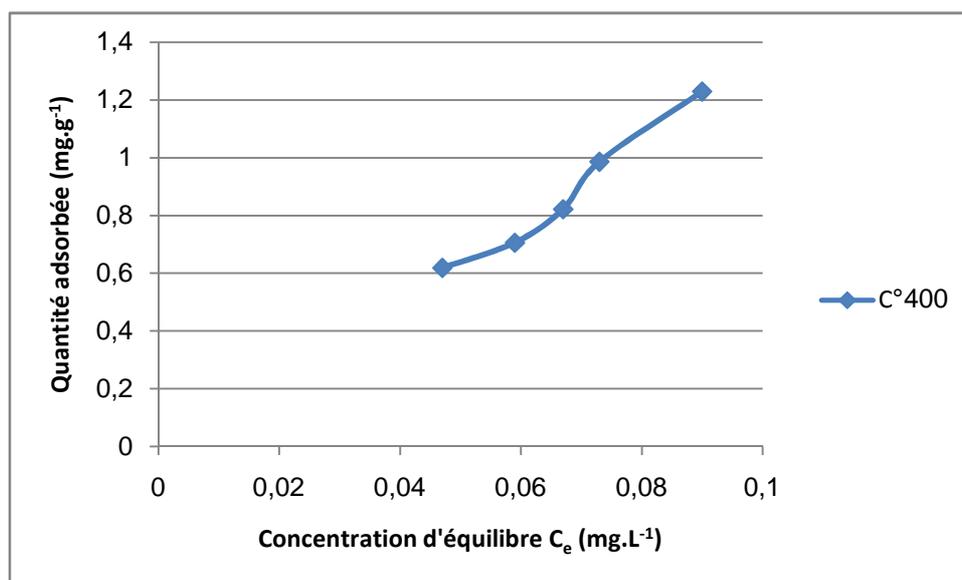


Figure VI.47: Isotherme d'adsorption des fluorures sur les cendres d'os calcinées à 400°C

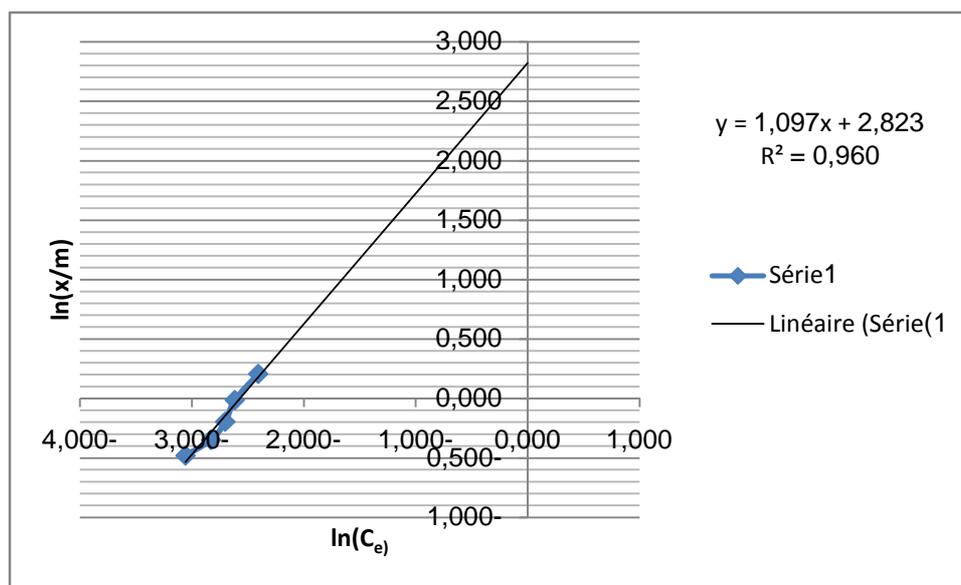
#### VI.5. Modélisation des isothermes d'adsorption

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.48).

Les différents paramètres correspondants ont été calculés et sont illustrés dans le tableau (VI.19).

**Tableau VI.19:** Valeurs des paramètres de Freundlich

Modèle de FREUNDLICH		
$R^2$	n	$K_f$
0,960	1,097	16,827



**Figure VI.48:** Isotherme d'adsorption de Freundlich

### CONCLUSION GENERALE

**L**e fluor dans les eaux d'alimentation peut être soit bénéfique pour la santé humaine s'il est présent à de faibles doses de l'ordre de  $1 \text{ mg.L}^{-1}$ , comme il peut avoir des effets néfastes sur le consommateur si cette dose dépasse les  $5 \text{ mg.L}^{-1}$ , c'est le cas des régions sahariennes orientales de l'Algérie où les eaux souterraines sont assez chargées en ion fluorure dépassant parfois les  $5 \text{ mg.L}^{-1}$ . Dans la majorité de ces localités, les effets indésirables de cette présence excessive des ions fluorures dans les eaux d'alimentation sont clairement apparents et se manifestent généralement par la fluorose dentaire et osseuse, constituant ainsi un vrai problème de santé publique.

Dans ce cadre là, et dans le but de vérifier l'efficacité de certaines méthodes de traitement visant à réduire la concentration en ion fluorure des eaux, nous avons opté pour une méthode simple basée sur le phénomène d'adsorption en utilisant les cendres d'os des veaux comme support adsorbant.

Le travail accompli portait essentiellement sur la préparation et la caractérisation du matériau adsorbant (la cendre d'os) en premier temps, puis à effectuer des essais d'adsorption en discontinu sur une eau fluorée synthétique en optimisant les différents paramètres accompagnant le traitement.

Les résultats obtenus sont satisfaisants ou du moins assez prometteurs pour une éventuelle application du procédé dans la défluoruration des eaux. En effet, la cendre d'os s'apprête d'une manière impeccable et très efficace comme adsorbant pour éliminer les ions fluorures à partir d'une eau fluorée synthétique, de sorte qu'on arrive aux concentrations désirées de l'ordre de  $0.5 \text{ mg.L}^{-1}$  dès la première minute écoulée du traitement. Toutefois, il reste à vérifier l'applicabilité d'un tel procédé sur des eaux de la région étant données que ces dernières possèdent une composition minéralogique riche en différents sels qui risque fort d'interférer dans le processus d'adsorption.

Finalement, nous pensons que la cendre d'os offre une alternative sérieuse, efficace et peu onéreuse aux autres méthodes de défluoruration, comme nous souhaitons que ce travail contribue à l'enrichissement du registre de ces méthodes qui ont été testées jusqu'à présent et permettra d'élargir la gamme de choix offerte à notre pays pour pallier à ce problème de présence des fluorures dans les eaux.



## Références bibliographiques

---

1. **P, MAZET.** *Les eaux souterraines riches en fluor dans le monde.* Montpellier : Maison Des Sciences De l'Eau. Rapport de stage. Juin 2002.
2. **(COGEMA), FRANÇOIS NICOLAS** Ingénieur de recherche à la compagnie générale des matières nucléaires. *Fluor.* France : Techniques de l'Ingénieur. j6325.
3. **SAMB, FATOU.** *Problématique du fluor dans l'alimentation en eau potable du Sénégal analyse de la situation -proposmon de solutions.* Dakar : Ecole Superieure Polytechnique, 2004. GC 0041.
4. *Microsoft Encarta Junior.* 2009.
5. **GUIMARD, Gaële.** *La fluorose dentaire: données actuelles et evaluation. Diplôme d'état de docturen chirugie dentaire.* Academie de Nancy-Metz : Université Henri Poincare-Nancy 1; Faculté De Chirugie Dentaire, 4 avril 2002. 19-0.
6. **O.ANNANE.** *Amélioration de la technique de défluoruration par le nouveau procédé d'électrocoagulation bipolaire.* s.l. : Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, Mémoire Magister 2011.
7. **L'EAU, ASSOCIATION FRANÇAISE POUR L'ETUDE DES EAUX CENTRE NATIONALE D'INFORMATION ET DE DOCUMENTATION** sur. *Les micropolluants minéraux dans les eaux superficielles et continentales. Rapport N° 5: le fluor, le brome, le chlore et l'iode.* Paris : s.n., 1974.
8. **ASSOCIATION CANADIENNE DE SANTE PUBLIQUE.** *Fluoride in the environment. Chapitre 3 dans : Criteria document in support of a drinking water standard for fluoride.* Ottawa : s.n., 1979.
9. **AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY PUBLIC HEALTH SERVICE, U.S.** *Toxicological profile for fluorides, hydrogen fluoride, and fluorine.* s.l. : Department of Health and Human Services, ATSDR (2003).
10. **CANADA, ENVIRONNEMENT CANADA ET SANTE.** *Fluorures inorganiques. Liste des substances d'intérêt prioritaire. Rapport d'évaluation.* s.l. : Approvisionnement et Services Canada, Ottawa, 1993. MAS En 40-215/32F.
11. **MUELLER, W .H.** Sodium fluoride. Dans : Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology. 4 New York, New York : Kroschwitz et M. Howe-Grant (dir. de pub.). John Wiley and Sons, 1994. Vol. 11, p. 426-428.
12. *Recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada - fluorure.* **l'environnement, Comité Fédéral-Provincial-Territorial Sur l'Eau Potable Du Comité Fédéral-Provincial-Territorial Sur La Santé** de. Ottawa (Ontario) : Direction générale de la santé environnementale et de la sécurité des consommateurs, Décembre 2010. H128-1/11-647F-PDF.
13. **MAZET, PIERRE ET COUDRAIN, DR ANNE.** *Les eaux souterraines riches en fluor dans le monde.* s.l. : MAISON DES SCIENCES DE L'EAU de Montpellier; Université des Sciences et Technologies Montpellier II, Juin 2002.

## Références bibliographiques

---

14. **TRILLER M., SOMMERMATTER r, CLERGEAU-GUERITHAULT S.** Fluor et prévention de la carie dentaire. Paris: Masson : s.n., 1992.
15. *Directives de qualité de l'eau de boisson, 2e ed. Recommandation Genève, OMS.* 50, 1994, Vol. 1.
16. **B, OLSSON.** *Dental findings in high-fluoride areas in Ethiopia. Community Dent Oral Epidemiol.* 1979. 1:51-6.
17. **H. LOUNICI , L. ADOUR, H.GRIB, D.BELHOCINE, N. MAMERI.** *Le fluor dans l'eau potable et la fluorose.* 10 Avenue Pasteur, Belfort, Alger : Ecole Nationale Polytechnique d'Alger. Laboratoire des Biotechnologies Environnementales , 2000.
18. **S.E.LAOUINI ET M.R.OUAHRANI, S.LADJEL ET.** *Caractéristique 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 : s.n., 2009. Vol. 1 N° 1. Rev. sci. fond. app.
19. **D, Bel F & Cuhe.** *Etude des nappes du complexe Terminal du bas Sahara.Données géologiques et hydrogéologiques pour la construction du modèle.* Ouargla : s.n., 1970.
20. **CENTRE DE DEVELOPPEMENT DES TECHNIQUES NUCLEAIRES.** *Etude hydrochimique et isotopique des eaux souterraines de la cuvette de Ouargla.* 1er Rapport: 1<sup>ère</sup> campagne novembre 1991. 2<sup>ème</sup> Rapport: 2<sup>ème</sup> campagne 1992.
21. **A.N.R.H.** *Ressources en eau et en sols de l'Algérie.* 1986.
22. **UNESCO.** *Etude des ressources en eau du Sahara Septentrional, Rapport sur les résultats du projet REG-100.* 1972 : UNESCO, Paris.
23. **OSS.** *Système Aquifère du Sahara Septentrional. Modèle Mathématique.Projet SASS ; Rapport interne.* Tunis, Tunisie. : OSS, 2003. Vol. 4, 229.
24. **SY, OULD BABA.** *Recharge et paléo recharge du système aquifère du Sahara Septentrional. Thèse Doctorat.* Tunis : Université El MANAR de Tunis, 2005. 261.
25. **ACHOUR, S.** *La qualité des eaux du Sahara Septentrional en Algérie. Etude de l'excès en fluor.Tribune de l'eau.* 1990. 53-57.
26. **GUENDOZ, A., MOULLA, A.S., EDMUNDS, W.M., ZOUARI,K., SHANDS, P., MAMOU, A.** *Hydrogeochemical and isotopic evolution of water in the complex terminal aquifer in Algerian Sahara. Hydrogeology Journal.* 2003. 11,483-495.
27. **NEZLI, I .E.** *Mécanismes d'acquisition de la salinité et de la fluoruration des eaux de la nappe phréatique de la basse Vallée de l'Oued M'ya (Ouargla). Mémoire de Magister en Géologie.* s.l. : Université de Annaba, Algérie, 2004. 100p.
28. **H, LOUNICI.** *Nouveaux procédés de défluoruration des eaux potables : l'électrosorption et l'électrocoagulation. thèse de doctorat.* s.l. : Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, 2002.

## Références bibliographiques

---

29. **ADOUR.L.** *Amélioration de la capacité d'adsorption des ions fluorures sur alumina active par application du potentiel électrique. Mémoire de magister.* s.l. : Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, 1996.
30. **MAMERI N., MAZIGHI A., BELHOCINE D., BARIOU B.** *Défluoruration des eaux du sud Algérien. Communication Journée Mondiale de l'Environnement.* Ecole Polytechnique d'Architecture et Urbanisme d'Alger : s.n., 1992.
31. **B. AZOUT, J. ABRAHAM.** Existence et causes des fluoroses humaines dans les régions d'El-Oued. Alger : Extrait des Annales de l'I.N.A. d'Alger, 1978. Vol. 8, 3.
32. **A.H. BANNOUD, Y. DARWICH.** *Elimination des ions fluorures et manganèses contenus dans les eaux par nanofiltration.* s.l. : Université d'Alep, Syrie, 2006.
33. **C. K. DIAWARA, H. ESSI-TOME, A. LHASSANI, M. PONTIE, H. BUISSON.** *Filtrations membranaires et qualité de l'eau de boisson en Afrique: cas du fluor au SENEGAL.* 2004. MSAS.
34. **YOUSSEF L., ACHOUR S.** *Etude de l'élimination des fluorures des eaux de boisson par adsorption sur bentonite.* 129-142, Université de Biskra, B.P.145, R.P., 070000, Biskra, Algérie : Laboratoire de recherche en hydraulique souterraine et de surface (LARHYSS), Juin 2004, Vol. 3. ISSN 1112-3680.
35. **M. HICHOURE, F. PERSIN, J. SANDEAUX, J. MOLENAT ET C. GAVACH.** *Défluoruration des eaux par dialyse de Donnan et électrodialyse.* s.l. : Revue des sciences de l'eau, 1999.
36. **A.SOUHILA, OULD RAMOUL.** *Valorisation de la sciure de bois par modification chimique : Application à l'élimination par adsorption d'un pesticide, le DDT. Mémoire de magister.* s.l. : Ecole Nationale Polytechnique, Alger.
37. **MOLLAH M.Y.A., MORKOVSKY P., GOMES J.A.G, KESMEZ M., PARGA J., COCKE D.L.** Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. 2004. Vol. Journal of Hazardous Materials, 199-210. B114.
38. **FRANCIS MEUNIER, LIAN-MING SUN.** *Adsorption - Aspects théoriques.* s.l. : Techniques de l'Ingénieur. 10 mars 2003. j2730.
39. **LEE, M.A., SNOEYINK, V.L., CRITTENDEN, J.C.** *Activated carbon adsorption of humic substances.* 73:440-446, s.l. : Journal AM Water Works Ass, 1981.
40. **JUN Z, HUOZHANY Z, JINREN N.** *Fluoride distribution in electrocoagulation defluoridation process separation and purification technology.* 184-191, 2007. 56.
41. **Z. BERKANI, A.KLIALIFL.** *Essais d'adsorption de l'uranium contenu dans H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> industriel de Annaba par les bentonites Algériennes.* s.l. : PFE. USTHB. Alger, 1991.
42. **CHITOUR, C.E.** *Physico-chimie des surfaces tome II.* s.l. : Office Des Publications Universitaires, 2004. 377.
43. **HASSIBA, ALBANE.** *Defluoruration sur nouveaux supports.* Alger : Ecole Nationale Polytechnique, 2008.

## Références bibliographiques

---

44. **MOURAD, BEHLOUL.** *Traitement des eaux chargées en métribuzine par adsorption sur biomasses.* Alger : Ecole Nationale Polytechnique, 2007.
45. **ABDELKADER, NAMANE.** *Adsorption-Biodégradation du phénol par Pseudomonas aeruginosa immobilisé sur du charbon actifs en grains. Thèse de Doctorat en Sciences.* Alger : Ecole Nationale Polytechnique, 2006.
46. **FRANCIS MEUNIER, LIAN-MING SUN, GINO BARON.** *Adsorption - Procédés et applications.* s.l. : Techniques de l'Ingénieur.10 déc 2005. j2731.
47. **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 : s.n., 2009.
48. **C.E, Chitour.** *Physico-chimie des surfaces.* Alger; Algérie : Office Publication Universitaire, 1992. Vol. 2.
49. **BARKA, NOUREDDINE.** *L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur Tio2 supporté.* Agadir : Université Ibn Zohr, 2008. 65/2008.
50. **MIREILLE DEFRANCESCHI, MARJORIE BERTOLUS.** *Les apatites: des phosphates naturels.* France : Techniques de l'ingénieur. af6610.
51. **EKSTRAND R, FEJERSKOV.** *Fluoride in dentistry.* Copenhagen: Munksgaard : O. SILVERSTONE L.M, 1988. -213-216.
52. **R.Z.LEGEROS, M.H.TAHERI, G.B. QUIROLGICO, J.P. LEGEROS.** *Formation and stability of apatite: effects of some cationic substituants,Intern, Cong. Phosphorus Compounds.* Boston : s.n., 1980.

### Annexe I: Dosage potentiométrique des fluorures

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. [45]

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 :

$$A = \gamma_i * C$$

$\gamma_i$  : 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  $E=f(\log C)$ .

#### 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 :

$$E = E_0 - S \text{ Log } [F^-]$$

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

### 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]

### Courbe d'étalonnage :

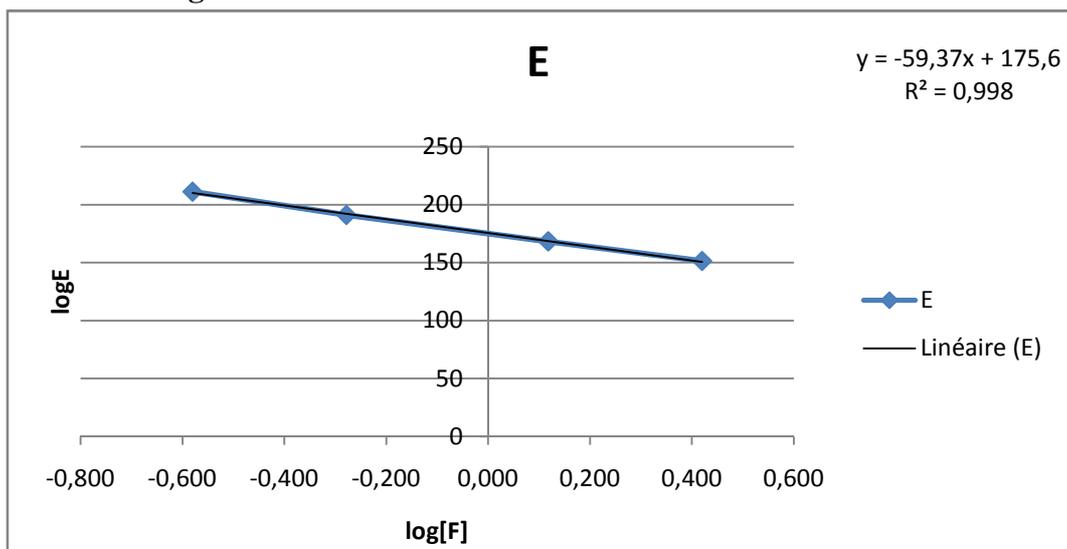


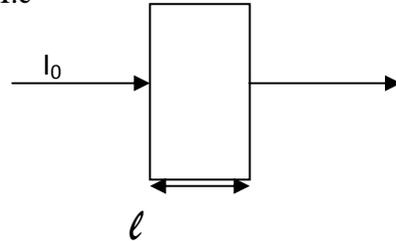
Figure 49: Courbe d'étalonnage de dosage potentiométrique des fluorures

## Annexe II: Dosage spectrophotométrique du bleu de méthylène

### LOI DE BEER-LAMBERT

Soit un rayon lumineux traversant une solution absorbante de concentration  $c$  et de trajet optique égal à  $l$ . Si  $I_0$  est l'intensité du rayon lumineux à l'entrée de la solution et  $I$  son intensité à la sortie :

Alors,  $A = \log(I_0/I) = \epsilon \cdot l \cdot c$



Où  $A$  représente l'absorbance.

Le coefficient d'absorbance caractéristique de la substance étudiée à une longueur d'onde donnée en  $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ .

$l$ : longueur du trajet optique (= épaisseur de la cuve) en cm.

Pour une solution d'une substance absorbante donnée, à une concentration donnée, on peut tracer l'Absorbance en fonction de la longueur d'onde. Le spectre ainsi obtenu présente un maximum d'absorption à une longueur d'onde  $\lambda$  que l'on choisira de préférence pour les mesures.

### Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène

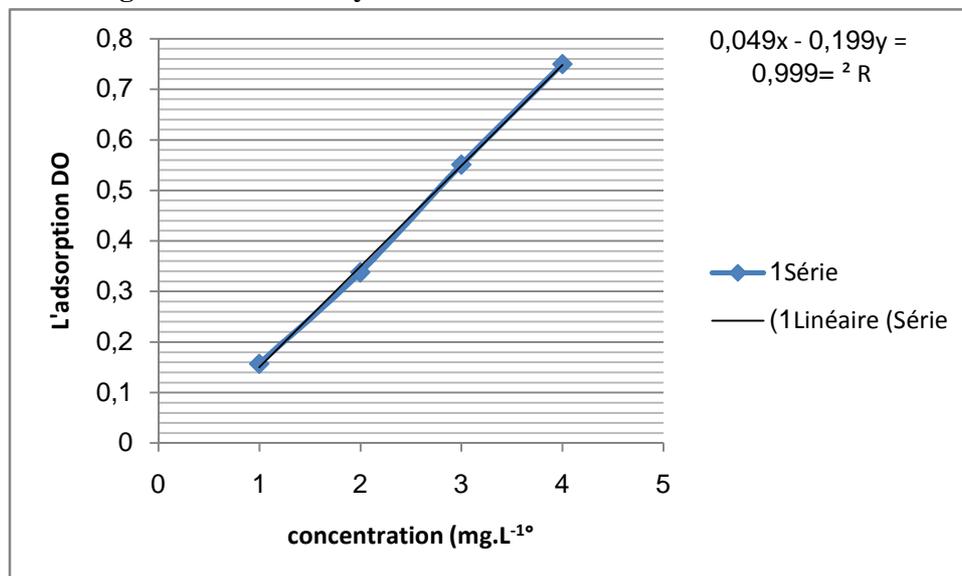
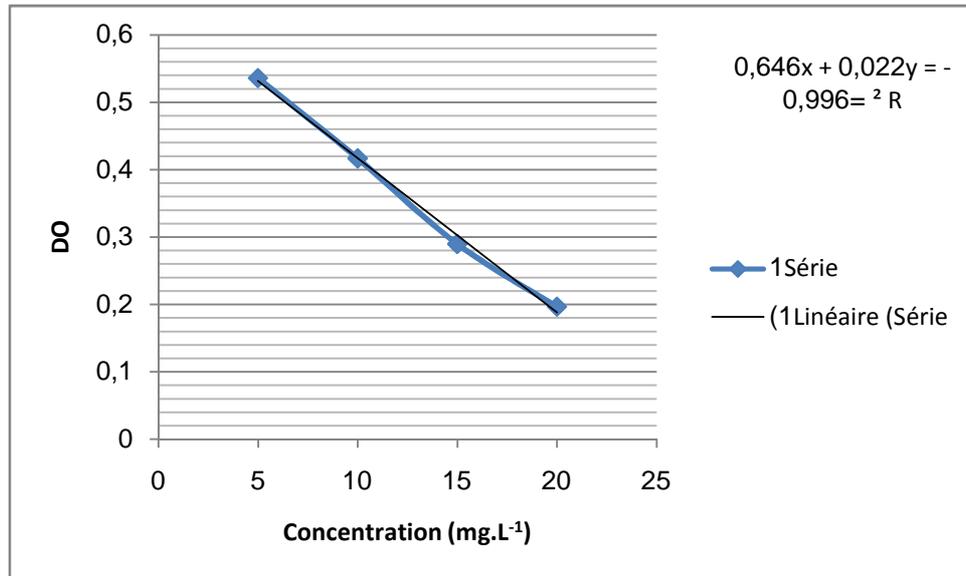


Figure 50: Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène

### Annexe III: Dosage spectrophotométrique du Phénol

Le même principe suivi dans le dosage du bleu de méthylène

#### Courbe d'étalonnage du phénol



**Figure 51:** Courbe d'étalonnage du phénol