

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



**ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE**

**DEPARTEMENT : GENIE DE L'ENVIRONNEMENT**

**Laboratoire des Biotechnologies Environnementale et Génie des procédés  
(BIOGEP)**

**PROJET DE FIN D'ETUDE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME  
D'INGENIEUR D'ETAT EN GENIE DE L'ENVIRONNEMENT**

**Présenté par : M<sup>elle</sup> ALBANE Hassiba**

**THEME**

**DEFLUORURATION SUR NOUVEAUX SUPPORTS**

**Soutenu le : 25 Juin 2008 devant le Jury Composé de :**

<b>Président :</b>	<b>M<sup>r</sup> N.MAMERI</b>	<b>Professeur à l'ENP</b>
<b>Examineurs</b>	<b>M<sup>me</sup> L.KITOUS</b>	<b>chargée de cours à l'ENP</b>
	<b>M<sup>me</sup> N.ABDI</b>	<b>Maître de conférence à l'ENP</b>
<b>Rapporteurs</b>	<b>M<sup>r</sup> H.LOUNICI</b>	<b>Professeur à l'UMMTO</b>
	<b>M<sup>r</sup> A.MAZIGHI</b>	<b>Chargé de cours à l'ENP</b>

**PROMOTION 2008**  
**ENP.10, Avenue Hassen-Badi, El Harrach, Alger**

## Remerciements

*Ce travail a été réalisé au laboratoire des biotechnologies environnementales et génie des procédés du département de Génie l'Environnement de l'Ecole Nationale Polytechnique et a été effectué sous la direction de Monsieur LOUNICI H., professeur à l'Université Mouloud Mammeri à Tizi-Ouzou et Directeur du Laboratoire BIOGEP/ENP, et Monsieur MAZIGHI A., chargé de cours à l'ENP. Je tiens à les remercier pour leur encadrement, disponibilité et conseils au cours de ce travail.*

*Ma gratitude et mes vifs remerciements à Madame TEGHAR H., pour son aide précieuse depuis mon arrivée au laboratoire, et de me faire bénéficier de son expérience, sa compétence et la motivation apportée durant la réalisation de ce mémoire.*

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

*Je suis très honorée de compter parmi les membres du jury ABDI N., Kitous L., qu'ils trouvent ici mes profonds remerciements.*

*Mes remerciements et profondes reconnaissances s'adressent également à tous mes collègues ainsi qu'à toute l'équipe du laboratoire notamment (Ninette, Leila, Wassila, Kahina, Yasmine, Yacine, Hamza, Raouf, Karim, Seif et Abderhman, Houcine), qui ont fait pour que ce travail se passe dans une agréable ambiance. Une pensée sincère pour vous tous, vous qui deviennent « frères et soeurs » et sont toujours disponibles pour un coup de main, Un grand Merci.*

*Enfin je ne remercierais jamais assez, mes chers parents qui ont tous fait pour en arriver là, ainsi que mes adorables frères Amirouche, Massinissa, Koceila,*

# SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

## Chapitre I : PROBLEME DU FLUOR EN ALGERIE

I.1 Généralités sur le fluor.....	3
I.2 Sources du fluor.....	3
I.2.1 Sources naturelles .....	3
I.2.1 Sources anthropiques.....	4
I.3 Effet sur la santé de teneurs élevées en fluorures.....	4
I.3.1 Données toxicologiques et épidémiologiques.....	4
I.3.1 Ressources et qualité des eaux du Sahara septentrional.....	6
I.4 Normes internationales concernant la présence d'ions fluorures dans les eaux d'alimentation.....	7

## Chapitre II : TECHNIQUES DE DEFLUORURATION

II.1 Les méthodes classiques .....	9
II.1.1 Précipitation.....	9
II.1.2 Coagulation floculation.....	9
II.1.3 Résines échangeuses d'ions.....	10
II.1.4 Adsorption sur matériaux.....	10
II.2 Techniques à membranes.....	11
II.2.1 Osmose inverse.....	11
II.2.2 Electrodialyse.....	11
II.2.3 Nanofiltration.....	11
II.3 Les techniques électrochimiques.....	12
II.3.1 Electrocoagulation.....	12
II.3.2 Electrosorption.....	13

## Chapitre III: PHENOMENE D'ADSORPTION

III.1 Définition de l'adsorption.....	14
---------------------------------------	----

III.2	Processus d'adsorption.....	14
III.2.1	Adsorption physique (physisorption).....	14
III.2.2	Adsorption chimique (chimisorption).....	14
III.2.2.1	Adsorption statique.....	15
III.2.2.2	Adsorption dynamique.....	15
III.3	Mécanisme d'adsorption.....	16
III.4	Facteurs influençant.....	16
III.4.1	Nature de l'adsorbat.....	17
III.4.2	Nature de l'adsorbant.....	17
III.4.3	Température.....	17
III.5	classification des isothermes.....	17
III.5.1	Isotherme de type I.....	18
III.5.2	Isotherme de type II.....	18
III.5.3	Isotherme de type III.....	18
III.5.4	Isotherme de type IV.....	18
III.5.5	Isotherme de type V.....	18
III.6	Modèles d'adsorption .....	18
III.6.1	Isotherme d'adsorption de Langmuir.....	19
III.6.2	Isotherme d'adsorption de Freundlich.....	19
III.6.3	Isotherme d'adsorption Brunaur –Emett- Feller (BET).....	20
III.7	Domaine d'application.....	20
III.8	Les adsorbants.....	20
III.8.1	Les adsorbants naturels.....	21
III.8.2	Les biosorbants.....	21

## **Chapitre IV : CHITINE ET CHITOSANE**

IV.1	Structure de la chitine et du chitosane.....	22
IV.2	Source et nature de la chitine et de son dérivé.....	23
IV.3	Extraction de la chitine et de son dérivé.....	24
IV.3.1	Déminéralisation.....	25
IV.3.2	Déprotéinisation.....	25
IV.3.3	Blanchiment.....	25
IV.3.4	Préparation du chitosane à partir de la chitine.....	26

IV.4 caractéristiques de la chitine et du chitosane.....	26
▪ Le degré de désacétylation.....	26
▪ Le poids moléculaires .....	26
IV.5 Applications générales de la chitine et du chitosane .....	27
IV.6 Applications environnementales et contrôle de la pollution.....	28

## **Chapitre V : MATERIEL ET METHODES**

### V.1 Matériel

V.1.1 Matériel biologique.....	30
V.1.2 Matériel non biologique.....	30
a) Solutions et produits utilisés.....	30
b) Petit matériel.....	30
c) Appareillages.....	31

### V.2 Méthodes.....

V.2.1 Préparation des solutions.....	31
a) Solution synthétique de fluorure.....	31
b) Solution TISAB.....	31
V.2.2 Caractéristique structurale.....	31
V.2.3 Dosage des ions fluorures par potentiométrie.....	32
a) Principe du dosage.....	32
b) Caractéristiques de l'électrode spécifique.....	32
c) Conditions opératoires pour les mesures.....	32
d) Courbes d'étalonnage.....	33
e) Analyse des échantillons.....	33
V.2.4 Essai de biosorption.....	33

## **Chapitre VI : RESULTATS ET INTERPRETATIONS**

VI.1 Caractéristique structurale.....	35
VI.2 Essai de biosorption.....	35
VI.2.1 Influence de la vitesse d'agitation.....	38
VI.2.2 Influence de la teneur initiale en fluorures.....	40
VI.2.3 4 Influence de la présence des autres ions .....	42

VI.2.4 Influence du pH.....	43
VI.2.5 Influence de la quantité de biosorbant.....	45

<b>Conclusion générale.....</b>	<b>47</b>
---------------------------------	-----------

**Bibliographie**

**Annexe**

*ABREVIATION, SYMBOLES, UNITES*

<b>symbole</b>	<b>Désignation</b>
ASMIDAL	Groupe industriel au service du développement agricole.
Min	Minimum
Max	Maximum
Opt	Optimale
Lim	Limite
OI	Osmos inverse
pH	Potentiel d'hydrogène
EC	Electrocoagulation
JC	Jésus Christ
IUPAC	Union internationale de chimie pure et appliquée.
IR	Infrarouge
BET	Brunauer Emmett Teller
Z	Numéro atomique
T	Température
M	Molécule d'adsorbat
S	Site d'adsorption
P	Pression
Ps	Pression saturante
E	Potentiel
E0	Potentiel standard
F	Faraday
M	Masse de l'échantillon
X/m	Quantité du soluté adsorbé par unité de masse de l'adsorbant (mg/g)
$Q_m$	Capacité d'adsorption (mg/g)
b	Constante d'équilibre de Langmuir caractéristique de l'adsorbat.
$C_e$	Concentration du soluté à l'équilibre.
$C_0$	Concentration initiale du soluté
V	Volume de l'échantillon.
K, n	Constantes expérimentales de Freundlich qui dépend respectivement de la nature de l'adsorbat et de l'adsorbant.
$K_d$	constante de dissociation de l'adsorbat
A	Quantité de soluté adsorbée (mg)
mg	milligramme
°C	Degré Celsius
Kcal	Kilocalorie
Å	Angstrom
nm	nanomètre
min	minute
cm	centimètre
l	litre
g	gramme

LISTE DES FIGURES

N°	Titre	Page
<b>Figure I-1</b>	<i>Photographies représentant des sujets de fluorose</i>	5
<b>Figure I-2</b>	<i>Les villes du sud Algérien représentant un excès en fluorures</i>	6
<b>Figure III-1</b>	<i>Mécanisme général d'adsorption d'un polluant sur un solide.</i>	16
<b>Figure III-2</b>	<i>Différences principales entre l'adsorption physique et chimique.</i>	17
<b>Figure IV-1</b>	<i>Structure chimique de la chitine et du chitosane</i>	23
<b>Figure IV-2</b>	<i>Processus de fabrication de la chitine et du chitosane</i>	24
<b>Figure IV-3</b>	<i>Extraction de la chitine par voie biologique</i>	26
<b>Figure IV-4</b>	<i>Les deux unités présentes dans la chitine et du chitosane.</i>	27
<b>Figure VI-1</b>	<i>Le spectre infrarouge de la chitine.</i>	36
<b>Figure VI-2</b>	<i>Le spectre infrarouge du chitosane 77%</i>	36
<b>Figure VI-3</b>	<i>Influence de la vitesse d'agitation sur la biosorption des ions fluorures</i>	39
<b>Figure VI-4</b>	<i>Influence de la concentration initiale sur la biosorption des ions fluorures.</i>	41
<b>Figure VI-5</b>	<i>Effet de la présence des ions (<math>\text{HCO}_3^-</math>, <math>\text{Cl}</math>) sur la biosorption des ions fluorures.</i>	42
<b>Figure VI-6</b>	<i>Influence du pH sur la biosorption des ions fluorures pour <math>[\text{F}^-]=2\text{mg/l}</math>.</i>	44
<b>Figure VI-7</b>	<i>Influence du p H sur la biosorption des ions fluorures pour <math>[\text{F}^-]=4\text{mg/l}</math></i>	44
<b>Figure VI-8</b>	<i>Influence de la quantité de la chitine sur la biosorption des ions fluorures.</i>	46
<b>Figure VI-9</b>	<i>Représentation graphique du modèle de Freundlich.</i>	47
<b>Figure VI-10</b>	<i>Représentation graphique du modèle de Langmuir.</i>	48

LISTE DES TABLEAUX

---

N°	Titre	Page
<b>Tableau I-1</b>	<i>Les taux du fluor des nappes phréatiques et albiennes de diverses villes.</i>	6
<b>Tableau I-2</b>	<i>Normes Américaines d'ions fluorures en fonction des températures dans l'eau potable.</i>	7
<b>Tableau II-1</b>	<i>Capacités de défluoruration de différents adsorbants.</i>	11
<b>Tableau III-1</b>	<i>Différences principales entre l'adsorption chimiques et chimique.</i>	15
<b>Tableau IV-1</b>	<i>Sources de la chitine et du chitosane</i>	24
<b>Tableau VI-1</b>	<i>Identifications des spectres infrarouges.</i>	37
<b>Tableau VI-2</b>	<i>Conditions opératoires pour étudier l'influence de la vitesse d'agitation</i>	38
<b>Tableau VI-3</b>	<i>Conditions opératoires pour étudier l'influence de la concentration initiale en ion fluorure.</i>	40
<b>Tableau VI-4</b>	<i>Conditions opératoires pour étudier l'effet des autres ions.</i>	42
<b>Tableau VI-5</b>	<i>Conditions opératoires pour étudier l'effet du pH.</i>	44
<b>Tableau VI-6</b>	<i>Conditions opératoires pour étudier l'influence de la quantité de biosorbant.</i>	45

# *Introduction générale*

## Introduction générale

Dès la détection des premiers foyers de *fluorose* (Japon, Inde, Italie, Afrique du nord...etc) en 1937, les biologistes ont tenté d'établir une corrélation entre la teneur en fluorure de l'eau de boisson et le développement de la maladie (Dieyé & al., 1998). En Algérie, La population du Sahara septentrional est exposée à ce genre de problème, on constate que par exemple 80% de la population de Oued Souf est atteinte. (Lounici, 2002 ; Mameri et al., 1998).

Un consensus semble s'être dégagé pour admettre qu'à partir de 0.5mg/l de fluorure dans les eaux alimentaires une action préventive sur la carie dentaire existe (Pontié & al., 2006).

Cependant la consommation régulière d'une eau présentant des concentrations supérieures à 1.5mg/l, pendant les périodes de formation et de maturation de l'émail dentaire, provoque l'apparition de la *fluorose dentaire* qui se caractérise par une calcification des dents (Laater & al., 2003 ; Dieyé & al., 1998). L'atteinte du squelette constitue la localisation extra-dentaire la plus répandue de l'intoxication chronique aux fluorures. Elle est connue sous le nom de *fluorose osseuse* et semble apparaître à partir de 4mg/l. Elle résulte d'une intoxication massive et surtout prolongée (10 à 20ans) (Groupe scientifique sur l'eau, 2004).

Les effets néfastes des fluorures sur l'organisme et le nombre élevé de pays ayant des eaux présentant des teneurs en fluorures supérieures aux normes exigées par l'O.M.S (<1.5mg/l) ont amené les traiteurs d'eau à proposer différents procédés de défluoruration des eaux. Toutefois ces procédés ne sont pas toujours entièrement satisfaisants. Les procédés chimiques de traitement (la précipitation, la coagulation floculation et adsorption sur différents matériaux) s'avèrent très coûteux en réactifs et nécessitent d'autre part un personnel très qualifié pour le dosage des réactifs et la maintenance des installations. Les techniques membranaires tel que : électrodialyse, osmose inverse et la nanofiltration (Mameri et al., 1998 ; Tahaiktet al., 2007) ainsi que les nouvelles techniques (électrosorption et électrocoagulation) (Lounici, 2002) sont beaucoup plus facile à mettre en œuvre et présentent des capacités de production bien plus importantes. Difficilement utilisables jusqu'ici par les pays en voie de développement, à cause d'un coût d'investissement initial important, elles devraient se développer dans l'avenir du fait de la baisse constante du prix des membranes et la mise au point de membranes plus sélectives.

Récemment, de nombreuses approches ont été faites pour développer différents adsorbants économiques contenant des polymères naturels. Parmi ces polysaccharides, la chitine et son principale dérivé le chitosane (Crini, 2006).

Le chitosane est une fibre d'origine naturelle, obtenue après désacétylation de la chitine. La chitine est un biopolymère de haut poids moléculaire, non toxique, extraite à partir des carapaces de crustacés, et c'est, après la cellulose, le polysaccharide le plus répandu dans la nature (Domard et al., 2006).

Grâce à leurs structures particulières, aux caractéristiques physico-chimiques et à la stabilité chimique, qu'offrent leurs groupements (hydroxyles, acétamides ou groupements amines) dans la chaîne du polymère, ces biopolymers s'avèrent être des adsorbants très intéressants. De plus, ils sont bien connus comme étant des polysaccharides de ressources abondantes, renouvelables, et biodégradables, ils ont des capacités d'association par des interactions physiques, chimiques avec une large variété de molécules (Crini, 2006).

Afin d'optimiser les principaux paramètres pour ramener la concentration des ions fluorures à la norme exigée par l'O.M.S, le mémoire s'articule autour de deux grandes parties.

La première partie est consacrée à une synthèse bibliographique composée de quatre chapitres où le problème du fluor est mis en évidence, les techniques de défluoruration sont citées et brièvement développées, un aperçu général sur les produits chitineux (chitine et chitosane) est ainsi donné, et puisque les phénomènes d'adsorption constituent une composante fondamentale de notre travail, nous mettrons l'accent sur ces derniers.

Quant à la partie expérimentale, elle présente le matériel utilisé ainsi que le protocole suivi et les résultats correspondant.

*Chapitre I : problème du  
fluor en Algérie*

La présence d'ions fluorures dans l'eau potable a des effets bénéfiques. Le fluor est un élément biogène indispensable pour l'organisme humain. Certaines eaux de boisson sont déficientes en fluor, ce qui oblige à les supplémenter en cet élément qui est nécessaire, en particulier à la dentition des mammifères (Ramod, 1998).

Selon l'organisation mondiale de la santé, la concentration maximale acceptable d'ions fluorures dans l'eau de boisson ne dépasse pas 1.5 mg/l, au delà de cette concentration, il résulte chez les enfants comme chez les adultes différentes formes de *fluorose* (Kamble & al., 2007).

La *fluorose* en Algérie concerne pas mal de région du Sahara septentrional et plus particulièrement la zone orientale Ouargla, Touggourt, El Meghair, El-Oued et Tébessa. Le pourcentage d'affection atteint Oued Souf avec plus de 80% (Mamri & al., 1998).

L'Algérie n'est pas le seul pays qui souffre de ce problème, plusieurs autres se trouvent confrontés à une présence excessive en ion fluorure dans les eaux. En Europe, Angleterre, la France et l'Italie sont concernés par des concentrations supérieures à 1.5 mg/l. En Amérique du Sud avec l'Argentine, le total de la population mondiale atteinte de fluorose excède très vraisemblablement les 70 millions. En Inde 66 millions sont exposées dont 7 millions d'enfants. La région la plus connue et la mieux documentée est le Rift Est Africain, où des teneurs allant jusqu'à 180 mg/l ont pu être observées dans des lacs au Kenya (Sébastien, 2005 ; Coudrain, 2002).

### **I.1 Généralités sur le fluor**

Le fluor est un gaz de numéro atomique  $Z=9$  et masse atomique 18.98, du groupe des halogènes dont le corps simple est gazeux et présente une très forte réactivité chimique (Ramod, 1998).

Le fluor n'est pas très abondant dans la croûte terrestre (0.028% de sa masse) mais se trouve largement distribué, on peut le trouver sous forme de fluorure de calcium,  $\text{CaF}_2$ , dans le fluor spar (ou Spath fluor), dans la cryolite ou encore la fluorapatite  $\text{Ca}_2 [\text{FCl} (\text{PO}_4)_3]$  (Sébastien, 2005).

### **I.2 Sources du fluor**

Le fluorure peut arriver dans le sol, dans l'air, dans l'eau et dans les aliments par l'intermédiaire de sources naturelles rencontrées dans des minerais phosphatés et les dépôts géochimiques (Jun & Jinren, 2007), anthropiques issues de l'activité de l'homme dans la vie quotidienne.

#### **I.2.1 sources naturelles**

Le fluor peut être naturellement présent dans les eaux de surface qui généralement n'accède pas 0.3 mg/l, à la suite d'un dépôt de particules provenant de l'atmosphère ou d'une altération

atmosphérique des roches et des sols contenant du fluorure. Les eaux de surfaces peuvent être également polluées par d'autres sources, lorsque celles-ci se trouvent proches de rochers volcaniques contenant une concentration en fluorures extrêmement élevée (supérieure à 1 mg/l) (Lounici, 2000).

Les eaux souterraines se chargent en fluor après lessivage de roches phosphatées probablement par dissolution des apatites fluorées dont la solubilité augmente avec la température des nappes considérées (à  $T > 35^{\circ}\text{C}$ ) (Pontié & al., 2006).

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

Dans les eaux de surface, la présence des fluorures est surtout liée aux rejets des unités de production d'acide phosphorique et d'engrais phosphatés, ainsi qu'à ceux des usines d'Aluminium (Pontié & al., 2006).

Les opérations particulières susceptibles d'introduire des poussières fluorées dans l'atmosphère sont le broyage, la calcination, la fusion des minéraux contenant du fluor et le traitement électrochimique pour la fabrication de l'Aluminium (Pontié & al., 2006). L'utilisation agricole intensive d'engrais phosphaté (fluorapatite), d'insecticides ou d'herbicides contenant des fluorures en tant que constituant essentiel ou sous forme d'impuretés, induit généralement une pollution des nappes phréatiques aux alentours des sols ayant subi un tel traitement (Coudrain, 2002).

En Algérie, l'usine connue pour ses déversements abusifs d'eaux usées chargées en fluorures est ASMIDAL qui se trouve à Annaba, spécialisées dans la production des engrais phosphatés.

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

De petites quantités de fluorures sont naturellement présentes dans l'eau, l'air, les plantes, les animaux. De ce fait l'être humain est exposé au fluor par l'intermédiaire de la nourriture, de l'eau qu'il boit et de l'air qu'il respire. Le fluor peut se trouver dans n'importe quel type de nourriture avec des quantités relativement faible.

### **I.3.1 Données toxicologiques et épidémiologiques**

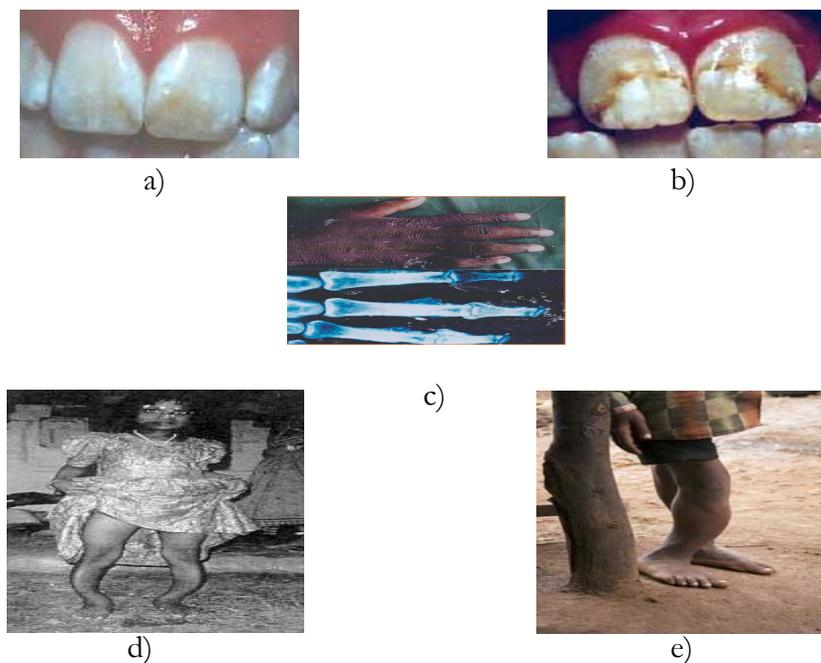
Le rôle joué dans divers processus métaboliques par les éléments traces, notamment en tant que cofacteurs, est aujourd'hui bien reconnu et apparaît comme essentiel et bénéfique à la santé humaine. Néanmoins, lors d'une nette augmentation de leur quantité ingérée, certaines maladies peuvent apparaître. Ainsi, l'exemple du fluor est assez révélateur de ce rôle prophylactique. A petites

doses, le fluor (0.7 mg/l dans l'eau de boisson) favorise la santé dentaire : Il agit sur la minéralisation de la dent et un effet antibactérien qui protège de la carie dentaire (Groupe scientifique sur l'eau, 2004).

Au contraire, une eau dont la concentration d'ions fluorures est supérieure à 1.5 mg/l fait courir un risque accru de *fluorose dentaire* (Lounici, 2002) elle est caractérisée par la présence de taches dépolies blanchâtres d'aspects crayeux. Cette dernière peut parfois présenter des stries jaunes puis des tâches brunâtres laissant la place à de multiples zones brunes, déprimées, irrégulières (Laatar & al., 2003) (figure I.1a & I.1b).

Après plusieurs années d'expositions à des teneurs importantes de fluor, dépassant habituellement les 4mg/l d'eau, la *fluorose osseuse* apparaît chez l'adulte, révélée par des segments touchants les os ou certaines articulations. La figure I.1c et en particulier la radiographie de la main, laissent apparaître des excès de matières au niveau des articulations : Il s'agit de fluorure de calcium,  $\text{CaF}_2$ , sur l'os sous la forme cristallographique cubique face Centrée, alors qu'initialement la structure de l'os est amorphe (Pontié & al., 2006 ;Laatar & al., 2003).

L'exposition prolongée à une concentration en ion fluorure supérieure à dix fois la norme admise représente un danger important gravement handicapant, une anémie sévère et la limitation des capacités motrices (Lounici, 2002)) (Figure I.1d, I.1e).



**Figure I.1 :** Photographie représentant des sujets atteints de fluorose.

(Source <http://www.cadvivion.com>)

### I.3.2 Ressources et qualité des eaux du Sahara septentrional

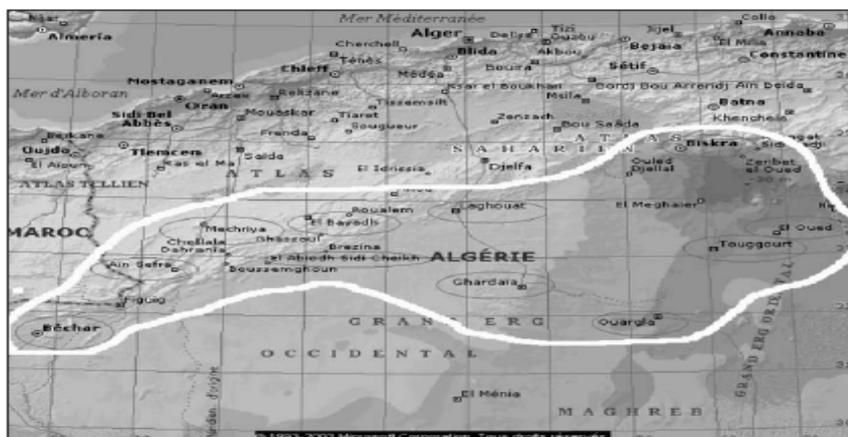
Dans le sud Algérien, l'alimentation est assurée exclusivement par des eaux souterraines provenant des nappes du complexe terminal et du continental intercalaire (nappe Albienne) (Taleb, 2005).

La nature chimique des eaux varie suivant les nappes et les régions, mais elles sont toutes caractérisées par une minéralisation excessive. Ce caractère minéral exerce un double effet néfaste, d'une part, au niveau des forages destinés à l'agriculture, la quantité d'eau utilisée dans ce secteur étant de loin plus importante par rapport à celle destinée à la boisson, de ce fait elle constitue un risque très étendu de contamination des récoltes issues des terres irriguées.

Le tableau I.1 donne les taux en ions fluorures dans les nappes phréatiques et albiennes de certaines régions représentées dans la figure I.2

**Tableau I.1 :** Les taux du fluor des nappes phréatiques et albiennes de diverses villes (Lounici et al., 2002).

Villes	Nappes phréatiques Taux du fluor en mg/l.	Nappes albiennes taux du fluor en mg/l.
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



**Figure I.2 :** Les villes du sud Algérien représentant un excès en ions fluorures (Taleb, 2005).

#### I.4 Normes internationales concernant la présence d'ions fluorures dans les eaux d'alimentation

La présence d'une faible quantité de fluorures dans l'eau de boisson est bénéfique, car la preuve semble faite que l'absorption du fluor protège les dents contre la carie dentaire. un certain nombre de pays pratiquent la fluoruration des eaux de boisson afin d'assurer la quantité suffisante en fluorures pour le consommateur. D'autre part, une très forte teneur en fluorure peut toute fois avoir des effets néfastes sur la santé de l'être humain. Ainsi pour rester dans les normes, il est nécessaire d'assurer une concentration optimale en fluorures dans les eaux de boissons. cette dernière est généralement en fonction de la température ambiante de la région considérée (Coudrain, 2002).

Nous reportons dans le tableau I.2 les concentrations limites en fluorures dans les eaux de consommation, suivant les normes Américaines.

**Tableau I.2 :** Normes américaines d'ions fluorures en fonction des températures dans l'eau potable (Desjardins, 1990).

Intervalle de variation de la moyenne annuelle des températures maximales quotidiennes en °C	[F] mg/l			
	Min.	Opt.	Max.	Lim.(*)
10.00-12.1	0.9	1.2	1.7	2.4
12.20-14.60	0.8	1.1	1.5	2.2
14.70-17.70	0.8	1.0	1.3	2.0
17.80-21.40	0.7	0.9	1.2	1.8
21.50-26.20	0.7	0.8	1.0	1.6
26.30-32.50	0.3	0.7	0.8	1.4

(\*) Valeur limite au dessus de laquelle, l'ion fluorure est considéré comme contaminant.

L'organisation mondiale pour la santé a défini qu'en climat chaud, la concentration optimale en fluorures dans les eaux de consommation devait être inférieure à 1 mg/l et à 1,2 mg/l en climat plus frais. La différence est due au fait qu'en climat chaud, respiration et sueur entraînent une plus forte consommation aqueuse. Au delà de 1,5 mg/l, la consommation trop élevée en est telle que

son effet protecteur anti-carie est dominé par des effets toxiques, non négligeables de *fluorose dentaire* ou *osseuse* (Sebastien, 2005).

*Chapitre II : Techniques de  
défluoruration.*

Bien que de nombreux pays aient des eaux présentant des teneurs en fluorures supérieures aux normes, les procédés d'élimination des fluorures dans les eaux de boisson n'ont connu jusqu'à ce jour que très peu de réalisation industrielle (Lounici, 2002).

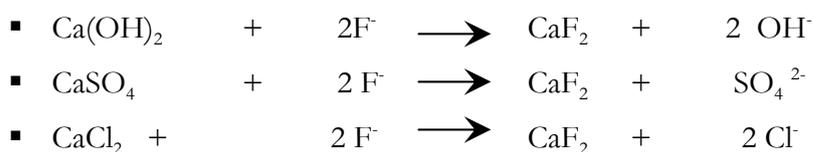
Tributaire de leur mode d'action elles sont classées en trois types majeurs, celles basées sur l'addition chimique, l'adsorption et sur le mécanisme d'échange ionique. Les techniques membranaires tel que l'osmose inverse, la nanofiltration, l'électrodialyse, ont été récemment investies pour réduire la concentration de fluorure dans l'eau (Meenakshi & al., 2008).

## II.1 Les méthodes classiques

La plupart des méthodes classiques reposent sur les principes de précipitation ou d'adsorption. Certains auteurs pensent qu'il n'y a pas d'élimination du fluor des eaux à coûts raisonnables si les eaux sont trop chargées, il convient de changer de ressource ou d'assurer une dilution (Sebastien, 2005).

### II.1.1 Précipitation

Les sels d'aluminium ou de calcium sont efficaces pour précipiter les ions fluorures sous forme d'un produit insoluble  $\text{CaF}_2$  (fluorine) (Desjardins, 1988). Les réactifs pouvant être utilisés sont la chaux  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , Le sulfate de calcium  $\text{CaSO}_4$  ou le chlorure de calcium  $\text{CaCl}_2$  (Sebastien, 2005). Les réactions mises en jeu sont les suivantes :



La décarbonatation à la chaux ne peut être utilisée comme procédé de défluoruration que si l'eau a une teneur suffisante en magnésium car c'est la magnésie qui adsorbe le mieux le fluor. Dans le cas contraire, il faut enrichir fortement l'eau en magnésium par utilisation de sulfate de magnésium ( $\text{MgSO}_4$ ) ou de chaux dolomitique ( $\text{CaO.MgO}$ ) (Dégremont, 1984).

### II.1.2 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 (Sebastien, 2005). Le mécanisme issu de la technique est très complexe, Nawlakhe (1993) l'a réduit à une combinaison de complexation et précipitation des hydroxyaluminopolymériques avec les fluorures suivis d'une adsorption sur ces floes formés, selon la réaction ci-après (Lounici, 2002) :

- $3 \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O} + \text{NaF} + 9 \text{Na}_2\text{CO}_3 \longrightarrow [5 \text{Al}(\text{OH})_3 \cdot \text{Al}(\text{OH})_2\text{F}] + 9\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaHCO}_3 + 8 \text{CO}_2 + 45 \text{H}_2\text{O}$ .
- $3 \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O} + \text{NaF} + 17 \text{NaHCO}_3 \longrightarrow [5 \text{Al}(\text{OH})_3 \cdot \text{Al}(\text{OH})_2\text{F}] + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 17 \text{CO}_2 + 54 \text{H}_2\text{O}$ .

### II.13 Résines échangeuses d'ions

Ce procédé est réalisé grâce à des résines ioniques ayant une affinité pour l'ion fluorure à faible concentration. Les principaux inconvénients de cette technique sont généralement la faible spécificité des résines (les ions  $\text{OH}^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  se fixant facilement) et le coût de régénération. (Coudrain, 2002). En effet, l'affinité des échangeurs d'ions vis-à-vis de l'ion fluorure est généralement plus faible pour les autres ions ; il s'en suit une élimination préalable des ions monovalents  $\text{OH}^-$  et les ions divalents  $\text{SO}_4^{2-}$  (Lounici, 2002), ce qui n'est pas toujours souhaitable et provoque un surdimensionnement des installations ainsi qu'une surconsommation de réactifs de régénération (Pontié, 2006).

### II.1.4 Adsorption sur matériaux

Les procédés d'adsorption mettent en œuvre essentiellement un phénomène de Physisorption très rapide qui peut être suivi, du fait de la diffusion dans les pores, d'un phénomène de fixation chimique beaucoup plus lent (Pontié, 2006).

Les fluorures ont la propriétés de s'adsorber sur différents composés minéraux (comme l'apatite ( $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ),  $\text{CaCO}_3$ ) ou l'ion carbonate peut être remplacé par les ions fluorures pour donner une fluorapatite insoluble), mais également sur l'alumine, le charbon actif, des poudres ou des charbons d'os (Pontié, 2006), et aussi sur des matériaux biologiques appelés bioadsorbants tel que la chitine et son dérivé le chitosane qui suscitent beaucoup d'attention pour sa biodégradabilité et non toxicité (Crini, 2006), des détails font l'objet du chapitre IV. Le tableau II.2 donne les différentes capacités de ces adsorbants.

**Tableau II.2 :** Capacités de défluoruration de différents adsorbants (Pontié, 2006).

Matériaux	hydroxyde d'aluminium	Charbon actif	Apatite	Charbon d'os	Alumine activé
Capacité utile (g) de F par g de matériaux.	0.05	0.2	0.3	1	3.3

## II.2 Techniques à membranes

Les techniques membranaires sont beaucoup plus faciles à mettre en œuvre et présentent des capacités de production bien plus importantes. Inaccessibles pour les pays en voie de développement, à cause d'un coût d'investissement initial important (Diex & al., 1998).

### II.2.1 Osmose inverse

Le procédé de traitement des eaux par membranes d'osmose inverse (OI) est une technique de filtration membranaire utilisée pour traiter les eaux saumâtres, les eaux de mer et retient les fluorures (Sebastien, 2005; Gaid & Treal, 2007). Une pression hydrostatique supérieure à 30 bar est appliquée du côté de la membrane où se situe le concentrât. Cette pression dépasse la pression osmotique de l'eau, et l'eau va se déplacer du milieu concentré vers le milieu dilué.

### II.2.2 L'électrodialyse

L'électrodialyse est un procédé de dessalement mettant en jeu un champ électrique imposé par deux électrodes métalliques (Platine) et des membranes sélectives. L'appareil utilisé est une unité en batch composée de cinq compartiments séparés alternativement par des membranes intercalées entre les électrodes qui sont imperméables à l'eau et perméables respectivement aux anions et cations. La défluoruration des eaux saumâtres semble être plus efficace pour la réduction des chlorures que les fluorures sur un pilote d'électrodialyse à membranes classique (Mameri & al., 1992; Sahli & al., 2007).

### II.2.3 Nanofiltration

La nanofiltration est une technologie récente innovante, notamment pour l'eau potable et l'eau usée. C'est un procédé fonctionnant par perméation sous pression inférieure à celle de l'osmose

inverse, elle utilise une membrane qui permet le fractionnement de solutés dont la masse molaire se situe entre 100 et 1000 g/mole (Pontié, 2006 ; Tahaikt & al, 2007) .

## II.3 Les techniques électrochimiques

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

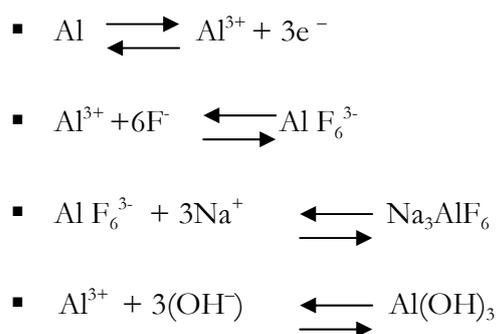
### II.3.1 Electrocoagulation

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 (Jun & al., 2007).

En utilisant une électrode en aluminium, la défluoruration est efficace et économique du point de vue consommation d'aluminium (Sun Rui & Zhung , 1990) , elle est décrite pour la première fois par Ming et al en 1983 (Mamri , 1998).

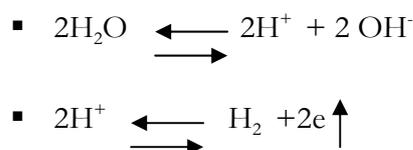
Quand une anode en aluminium est placée dans l'eau contenant des ions fluorures, les réactions mises en jeu sont :

#### 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 trouve à la fin sous forme de complexes contenant l'ion  $\text{AlF}_6^{3-}$  .

**II-3-2 Électrosorption**

L'électrosorption est un phénomène de surface caractérisé par une adsorption en solutions dans lesquelles, la quantité de produits adsorbée dépend du potentiel électrochimique appliqué à l'adsorbant ou bien c'est une adsorption en présence d'un voltage (Lounici, 2002). La défluoruration des eaux potables par électrosorption est une technique récente qui a été étudié dans le but de réduire les coûts d'autres procédés qui demeurent très élevés.

*Chapitre III : Phénomènes  
d'adsorption.*

La découverte du phénomène d'adsorption remonte à la fin du XVII<sup>ème</sup> Siècle ( Idir, 2006).

La technologie de séparation par adsorption constitue aujourd'hui l'une des procédés de séparation les plus importants. Elle est largement utilisée pour la séparation et la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés, allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques ( lian-ming & meunier, 1989).

### III.1 Définition de l'adsorption

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par KAYSER, en 1881, pour différencier entre une condensation de gaz à la surface, et une adsorption de gaz, processus dans lesquels les molécules de gaz pénètrent dans la masse (chitour, 1992).

Différentes définitions ont été données par divers auteurs, à titre d'exemple, l'adsorption est défini comme étant un processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant (lian-ming & meunier, 1989). Ce processus peut être réversible par modification de la concentration ou des conditions environnementales (Idir, 2006).



M: Représente une molécule d' adsorbat (gaz ou liquide).

S: Représente un site d'adsorption.

### III.2 Processus d'adsorption

Il est certain qu'il n'existe pas des forces d'adsorption spéciales, les forces qui causent L'adsorption sont les mêmes que celles qui causent la cohésion entre le solide et le liquide ( Idir, 2006). La nature des liens qui unissent les molécules adsorbées, au solide varie selon deux types : il s'agit de l'adsorption chimique ou chimisorption et de l'adsorption physique ou physisorption.

#### III.2.1 Adsorption physique (physisorption)

Les forces impliquées sont des forces de Van der waals qui ne sont pas sélectives, pouvant donc s'exercer sur n'importe quelle substance. L'énergie mise en jeu est faible de l'ordre de 5Kcal/mole (lian-ming & meunier, 1989).

Ce type d'adsorption concerne les molécules peu ou apolaires et favorisé par une diminution de température car elle se caractérise par une réversibilité rapide c'est à dire que les molécules peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température. ( lian-ming & meunier, 1989).

### III.2.2 Adsorption chimique (chimisorption)

La chimisorption apparaît lorsqu'il y a création lors des interactions, des liaisons covalentes (mise en commun d'électrons) ou ioniques (échange d'électrons). L'énergie d'adsorption est supérieure à celle de l'adsorption physique (Chitour, 1981). La chimisorption est généralement lente, sélective et très sensible à la température. Le tableau suivant résume les principales différences entre les deux types d'adsorption.

**Tableau III.1 :** Différences principales entre l'adsorption physique et chimique (Chitour, 1981).

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température du processus	Relativement basse	Plus élevée
Chaleur d'adsorption	Environ 5Kcal/mole	Environ 10Kcal/mole
Liaisons	Physiques	Chimiques
Spécificité	Processus non spécifique	Processus spécifique
Désorption	Facile	Difficile

En plus de la nature des forces attractives, Le milieu conditionné dans lequel se déroule l'adsorption permet une classification :

#### III.2.2.1 Adsorption statique (en batch)

Lorsqu'on met en contact un fluide avec un adsorbant, on remarque une diminution de la concentration du composé adsorbé dans le mélange. Cette diminution peut être suffisamment importante pour qu'un simple contact dans une cuve avec agitation soit utilisée pour obtenir un fluide purifié (Robert, 1989).

#### III.2.2.2 Adsorption dynamique

En condition dynamique, l'adsorbant percole en continu à travers un lit d'adsorbant contenu soit dans un filtre industriel ou dans des mini colonnes de laboratoire. En ce mode d'adsorption, l'efficacité de l'adsorbant dépend de plusieurs paramètres tel que, la vitesse de percolation, la cinétique de diffusion et l'adsorption-désorption (Robert, 1989).

### III.3 Mécanisme d'adsorption

Le phénomène de base mis en jeu est un transfert de masse à partir de la phase liquide ou gazeuse vers la surface du matériau adsorbant. Ce dernier se déroule en trois étapes ( Idir, 2006 ; Couper et al., 2005).

- **Le transfert de masse externe**

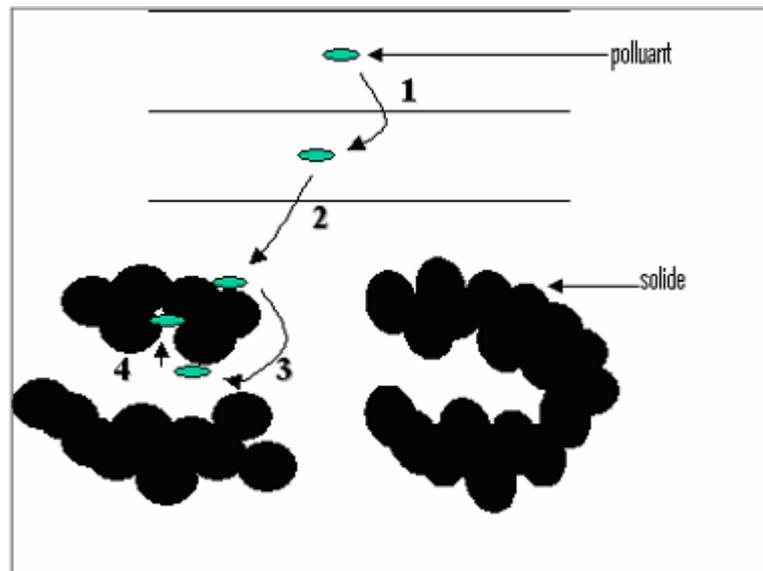
Cette étape implique le transfert de la particule de la couche externe d'hydratation vers l'interne, c'est une étape très rapide.

- **Le transfert de masse interne**

Transfert du soluté à travers le film liquide lié à la particule solide vers la surface externe de l'adsorbant.

- **L'adsorption (proprement dite)**

Diffusion des molécules adsorbées dans les macropores vers les micropores. La fixation sur des sites particuliers appelés sites actifs.



**figureIII.1:** Mécanisme général d'adsorption d'un polluant sur un solide (Idir, 2006).

### III.4 Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

L'équilibre d'adsorption, entre un adsorbant et un adsorbé dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont :

### III.4.1 Nature de l'adsorbant

L'adsorbant possède deux propriétés très importantes : La surface spécifique et la distribution des dimensions des pores.

La surface spécifique d'un adsorbant est la surface d'adsorption par unité de poids, elle est liée à sa granulométrie et à sa porosité.

Il est important de souligner que la polarité fait que les adsorbants ont une action spécifique vis-à-vis d'une substance donnée.

### III.4.2 Nature de l'adsorbat

L'adsorbat en phase liquide est très lié aux propriétés de la solution. L'affinité de l'adsorbat joue un rôle important, en effet l'adsorbat possédant soit un groupement polaire ou apolaire s'adsorbe sur le solide selon son affinité. Le soluté polaire manifeste une tendance à préférer la phase la plus polaire.

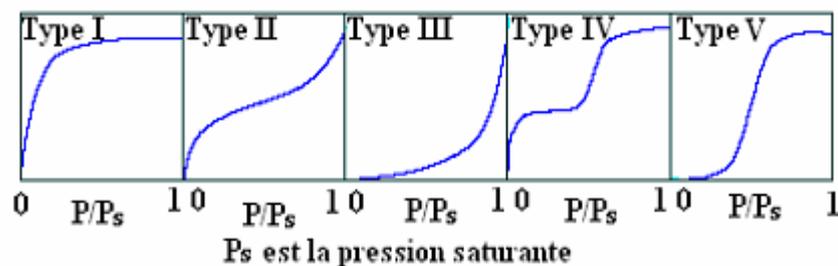
### III.4.3 Température

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

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

## III.5 Classification des isothermes

L'examen d'un grand nombre de résultats publiés des différents chercheurs a permis en 1940 à Brunnauer, Emmett et Teller (Chitour, 1992 ; Chitour, 1981) de proposer cinq types d'isothermes qui sont représentés sur la figure IV.2.



**Figure III.2 :** Classification des isothermes d'adsorption observées pour les systèmes d'adsorption gazeux (Liang & Meunier, 1989).

### III.5.1 Isotherme de type I

Est généralement obtenues dans le cas des adsorbants microporeux avec une saturation progressive des sites d'adsorption sensiblement équivalents (une adsorption mono-couche, avec saturation lorsque la couche est totalement remplie) (lian-ming & meunier, 1989).

### III.5.2 Isothermes de type II

Elles se rencontrent très fréquemment et s'obtiennent sur des solides non poreux ou à macropores (supérieur à 500 Å). Les polycouches apparaissent une fois que la surface est pratiquement entièrement recouverte d'une couche monomoléculaire. Le point d'inflexion indiquant que la première couche est saturée, la polycouche se forme lorsque la pression continue à augmenter (Chitour, 1992 ; Chitour, 1981).

### III.5.3 Isothermes de type III

Relativement rares, elles indiquent la formation de polycouches dès le début de l'adsorption avant même que la surface ne soit complètement recouverte. En fait la surface des solides n'étant pas homogène, il existe des sites énergétiques préférentiels sur lesquels les forces d'attraction sont plus intenses et qui seront les premiers à attirer les molécules gazeuses (Chitour, 1981).

### III.5.4 Isotherme de type IV

Ces isothermes s'observent dans le cas des solides ayant des pores de diamètres compris entre 15 et 1000 Å. Par augmentation de la pression, il y a formation de couches polymoléculaires à l'intérieur des pores, et donc remplissage préférentiel de ces derniers.

La polycouche démarre quand la monocouche est totalement réalisée. Il arrive un moment où les épaisseurs sur les lèvres des pores se rejoignent pour former un ménisque nécessaire à une facile adsorption dans les pores (Chitour, 1981).

### III.5.5 Isothermes de type V

Traduisent l'existence d'interactions intermoléculaires importantes, l'interaction entre les molécules d'adsorbat et le solide étant faible. L'isotherme de type V est similaire à l'isotherme de type III, c'est-à-dire que la polycouche démarre, bien avant que la monocouche ne soit totalement réalisée (lian-ming & meunier, 1989).

## III.6 Modèles d'adsorption

Un grand nombre de modèles d'isothermes d'adsorption ont été développés, basés soit sur une approche de surface, soit sur une approche de volume en considérant que l'adsorption est un

phénomène de remplissage de volume (Robert, 1989). Ici nous représentons les modèles les plus connus Langmuir, Freundlich et de Brunauer-Emmett-Teller (BET).

### III.6.1 Isotherme d'adsorption de Langmuir

L'isotherme de Langmuir, proposée en 1918, repose sur les hypothèses ci-dessous (Desjardins, 1990) :

- Les molécules sont adsorbées sur des sites définis.
- Une seule molécule est adsorbée par site.
- Tous les sites sont énergétiquement équivalents
- L'activité à un site donné n'affecte pas l'activité aux sites adjacents.

L'équation de l'isotherme de Langmuir est la suivante (Volesky, 1994) :

$$X/m = Q_m b C_e / (1 + b C_e) \quad (1)$$

$X/m$ : quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant.

$Q_m$ : Capacité d'adsorption ultime (mg/g)

$C_e$ : Concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l)

$b$ : La constante d'équilibre caractéristique de l'adsorbant ; elles indique également l'affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant.

La linéarisation de l'équation de Langmuir permet de déduire la capacité ultime ( $Q_m$ ) et la constante de Langmuir  $K_d = 1/b$  ( $K_d$  indique aussi la constante de dissociation de l'adsorbat), cette linéarisation est donnée par la relation suivante :

$$1/X/m = 1/(Q_m b C_e) + (1/Q_m) \quad (2)$$

Si on trace  $C_e/(X/m)$  en fonction de  $C_e$  on trouve une droite de pente  $C_e/bQ_m$  et l'ordonnée  $C_e/Q_m$

### III.6.2 Isotherme d'adsorption de Freundlich

L'isotherme de Freundlich, présentée en 1926 (Desjardins, 1990), repose sur l'équation empirique suivante (Volesky, 1994) :

$$X/m = K C_e^{1/n} \quad (3)$$

Où K et n sont des constantes qu'il faut évaluer pour chaque température et qui dépendent respectivement de la nature de l'adsorbat et de l'adsorbant.

Leur détermination se fait à l'aide de l'équation suivante :

$$\log(X/m) = \log K + 1/n \log C_e \quad (4)$$

Cette équation est celle d'une droite de pente  $1/n$ , et l'ordonnée à l'origine  $\log K$ . En général, n est compris entre 0.8 et 2, et est proportionnel à la force de l'adsorption.

Le modèle de Freundlich n'est valable que pour des solutions diluées pour lesquelles il est recommandé.

### III.6.3 Isotherme d'adsorption Brunauer-Emmett-Teller (BET)

BET est le modèle le plus utilisé pour décrire l'adsorption en multicouche. Ce modèle est exprimé par l'équation suivante (Chitour, 1992)

$$X = Q_m A C_e / (C_s - C_e) [1 + (A-1) C_e / C_s] \quad (5)$$

X : quantité de soluté adsorbée (mg)

$C_e$  : Concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l).

$C_s$  : 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.

$X_m$  : quantité du soluté adsorbé ultime (mg).

### III.7 Domaine d'application

L'adsorption est une technique séparative utilisée dans divers domaines tel que (Lian-ming & Meunier, 1989) :

- Production des gaz industriels (Oxygène, azote, hydrogène)
- La séparation des hydrocarbures (paraffines linéaires et ramifiées, par exemple)
- Les traitements de l'air, des eaux et des effluents pour élimination de polluants.
- Le séchage, la production de médicaments...etc

### III-8 Les adsorbants

Les premières utilisations de matériaux adsorbants datent de l'antiquité. 3000 ans avant JC, les Égyptiens utilisaient du charbon pour soigner des blessures malodorantes et les Phéniciens 500 ans

avant JC s'en servaient pour filtrer l'eau et la rendre potable ( Gommes & al., 2005). Il existe différentes substances adsorbantes naturelles et biologiques appelées les biosorbants.

### III.8.1 Les adsorbants naturels

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 m<sup>2</sup>/g, atteignant même quelques milliers de m<sup>2</sup>/g. 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 (selon la classification de l'IUPAC) (Sun & meunier, 1989) .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) (Sun & meunier, 1989).

### III.8.2 Les biosorbants

L'accumulation et la concentration des polluants des solutions aqueuses en utilisant des matériaux biologiques sont appelées la biosorption. En ce moment, les matériaux biologiques tel que la chitine, chitosane, les levures, les champignons ou la biomasse bactérienne, sont utilisés pour la chélation et la complexation de certains polluants, dans l'ordre de leur élimination dans l'eau à savoir , les teintures et les métaux lourds....etc. L'adsorption sur les dérivés des polysaccharides peut être une procédure peu coûteuse, et la plus utile pour la protection de l'environnement étant donné que ces derniers sont biodégradables. (Crini, 2006).

*Chapitre IV : chitine et  
chitosane.*

Les biopolymères les plus connus sont les polysaccharides tel que la cellulose, l'amidon et la chitine, ce sont des composés naturels produits par des organismes vivants et des plantes (Mekahlia, 2007).

La chitine de formule stochiométrique  $(C_8H_{13}NO_5)_n$  (Peiselt & Pais, 2004), est le biopolymère le plus abondant dans la nature après la cellulose. Elle est constituée d'une chaîne linéaire composée de 2-acétamido-2-deoxy-(1-4)- $\beta$ -D-glucopyranose insoluble dans l'eau (sugimoto & al., 1998). La chitine est essentiellement produite à partir des carapaces des crustacés notamment des crabes, des crevettes et des homards.

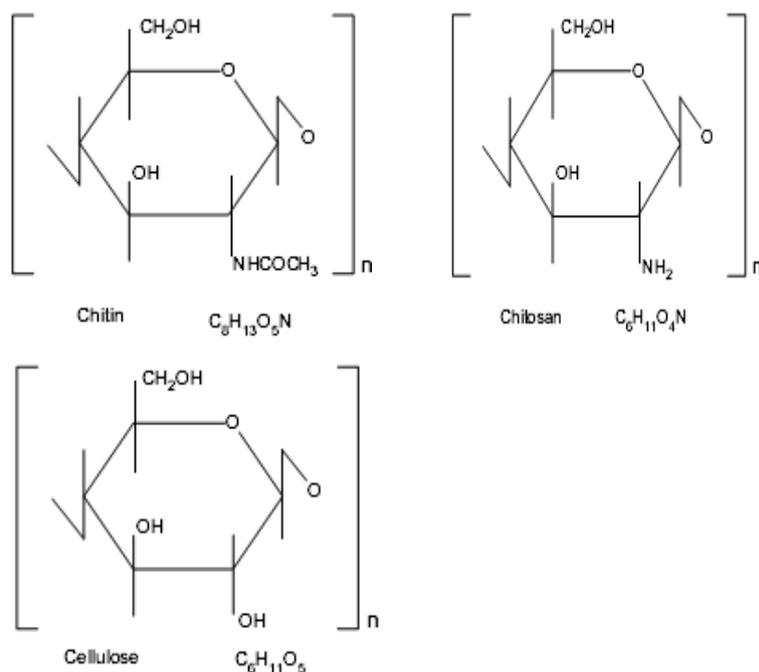
Le chitosane  $(C_6H_{11}NO_4)_n$ , est un amine primaire (Peiselt & Pais, 2004). C'est le principal dérivé de la chitine, il est obtenu en enlevant suffisamment de groupe acétyle ( $CH_3-CO$ ) pour permettre à la molécule d'être soluble dans la plupart des acides, cette opération est appelée désacétylation. On le retrouve chez certains champignons et certains insectes, mais son abondance est beaucoup moins étendue que celle de la chitine (poirier, 2000).

La chitine et son dérivé ne cessent d'attirer beaucoup d'attention, et cela revient à leurs caractéristiques de biocompatibilité, biodégradabilité. (Domard & al., 2006) et bioadhésion (Wang, 1999). Ils sont utilisés dans une vaste gamme d'applications allant de l'agriculture au domaine biomédical (Zemmouri, 2008).

### IV.1 Structure de la chitine et du chitosane

Le terme chitosane, loin de répondre à une seule et unique structure chimique bien définie, s'adresse à toute une famille de copolymère linéaire dont la structure contient des monomères de type N-glucosamine (GlcN) en proportions variables (Mekahlia, 2007). La chitine est constituée d'une chaîne linéaire d'unités de 2-acétamido-2-desoxy-D-glucose et 2-amino-2desoxy-D-glucose, liées entre elles par des liaisons osidiques. Il s'agit donc, d'un composé dont la structure se rapproche de celle de la cellulose (Arbia, 2007).

Pendant longtemps, la chitine, le chitosane et la cellulose ont été confondus. Ce n'est qu'en 1886, TIEMANN confirma la présence d'un groupement amine sur le carbone 2 de la configuration D-glucose du chitosane. En 1912 BARCH et VON FURTH conclurent que la chitine était un acétyl-D-glucosamine polymérisé (Zemmouri, 2008). La similarité structurale de ces différents biopolymères est illustrée dans la figure (IV.1) et (IV.2).



**Figure IV.1 :** *structure chimique de la chitine, chitosane et cellulose* (Mohammad, 2008).

## IV.2 Source et nature de la chitine et son dérivé

La chitine est produite naturellement par une biosynthèse. Sa production est pratiquement inépuisable. Dans le règne animal, la chitine est un élément structurel important des téguments de certains invertébrés (insectes) ; elle n'existe que sous la forme de complexes avec des protéines et des minéraux. Elle est présente principalement dans les coquilles de mollusques, dans les cuticules des insectes et dans la carapace des crustacés (Wang, 1999 ; Suytma, 2006). On en retrouve également, la chitine dans la paroi cellulaire de certaines algues et dans la paroi des champignons (Arbia, 2007).

Bien que les sources potentielles de chitine soient très nombreuses, sa principale source exploitée commercialement, demeure néanmoins les carapaces d'invertébrés marins qui sont des sous produits de transformation alimentaire des crustacés .Pour ces industries, c'est une forme de revalorisation de biomasse. Les champignons utilisés par l'industrie des fermentations, sont une deuxième source ce chitine exploitée commercialement (Zemmouri , 2008).

Contrairement à la chitine, le chitosane est peu répandu dans la nature. Il se trouve dans les champignons, les zygomycètes, et dans la paroi abdominale des reines de termites. Le chitosane est donc obtenu par N-désacétylation partielle de la molécule de chitine (Suytma, 2006). Le tableau IV-1 nous donne les différentes sources de la chitine et du chitosane.

**Tableau IV-1 :** Sources de la chitine et du chitosane (Rinaudo, 2006).

Les fruits de mer	Insectes	Microorganismes
Mollusques	Scorpions	Algues vertes
Champignons	Araignées	Levures
Crustacées :	Fourmis	Fungis
Crabes	Cafards	Algues marrons
Crevettes	Scarabées	Spores
Homard		zygomycètes.
Langouste		
Krill		

### IV.3 Extraction de la chitine et de son dérivé

L'extraction de la chitine à partir de carapace de crustacés et/ou d'endosquelettes des calamars, se fait usuellement par voie chimique. La transformation par désacétylation de la chitine dans de la soude concentrée à haute température permet d'obtenir du chitosane (Domard & al., 2006). Le processus de production est schématisé sur la figure (IV.2).

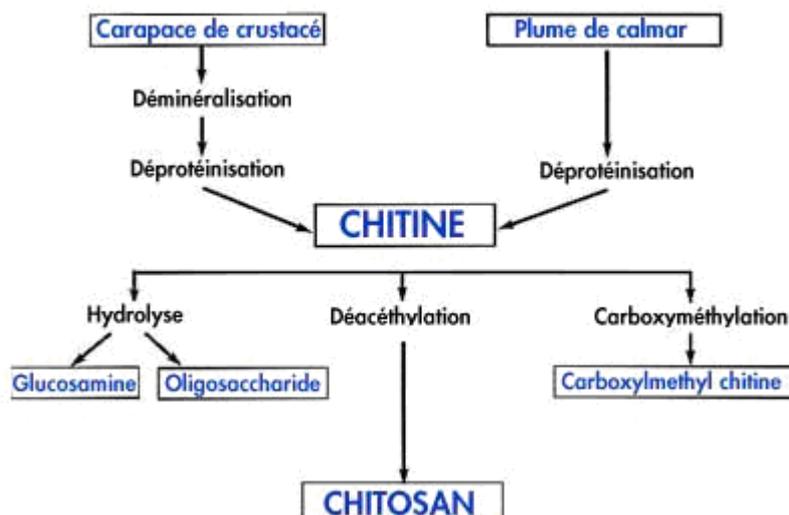


Figure IV.2 : *Processus de fabrication de la chitine et du chitosane .*

(www. France-chitine.Com)

Les principales étapes de production de la chitine à partir de la source, consistent à éliminer les minéraux (Déminéralisation), les protéines (déprotéinisation) et la couleur (blanchiment).

#### IV.3.1 Déminéralisation

La déminéralisation consiste à éliminer le calcium des carapaces par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique et/ou acide formique .Le produit légèrement rose obtenu est la chitine (Mekahlia , 2007 ; Zemmouri , 2008).

#### IV.3.2 Déprotéinisation

Les protéines sont éliminées par un traitement basique. La solution la plus souvent utilisée afin de les dissoudre est l'hydroxyde de sodium (10% massique) .d'autres solutions peuvent être utilisées, celles qui sont à base de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{CaSO}_3$ , ou  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  (Suytma, 2006).

#### IV.3.3 Blanchiment

Pour les applications industrielles, la chitine obtenue à partir des ressources crustacées doit être décolorée après les traitements acide et alcalin. Le blanchissement est un processus souhaitable, souvent réalisé par un traitement avec des agents oxydants ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{NaOCl}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NaHSO}_3$ ,

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  ou  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). En utilisant l'acétone, on peut obtenir une chitine quasiment blanche (Zemmouri, 2008 ; Suytma, 2006).

De nombreux inconvénients accompagnent cette méthode, parmi eux, on cite la pollution chimique provoquée par les effluents d'acides et de bases produits lors de l'extraction de la chitine avant qu'ils soient évacués dans l'environnement ainsi que le coût élevé de leur traitement (Arbia, 2007).

Cependant, l'industrie a recours à mettre en évidence une nouvelle voie de production qui est la méthode biologique. Cette dernière est basée sur l'utilisation des bactéries lactiques et /ou des enzymes protéolytiques (Arbia, 2007). Elle conduit à la formation d'une fraction liquide riche en protéines, en minéraux et en pigments et une fraction solide : la chitine (figure IV.3).

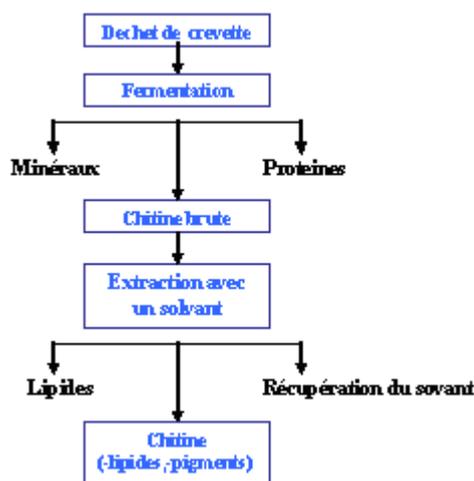


Figure IV.3 : Extraction de la chitine par voie biologique. (Arbia, 2007)

#### IV.3.4 Préparation du chitosane à partir de la chitine

La méthode de production du chitosane est appelée la désacétylation, le chitosane est donc obtenu en enlevant suffisamment de groupements acétyls. La désacétylation est généralement effectuée par le traitement avec l'hydroxyde de sodium ou potassium concentrée à une température supérieure à  $100^\circ\text{C}$ , pendant au moins 30 minutes pour enlever certains ou tous les groupements acétyls de la chitine (Domard & al., 2006 ; Suytma, 2006).

#### IV.4 Caractéristiques de la chitine et du chitosane

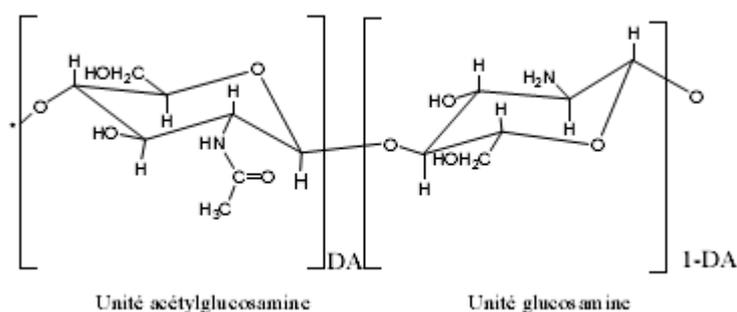
Malgré la similarité structurale, La chitine est insoluble dans les solvants usuellement utilisés pour la cellulose, et cela revient à sa structure cristalline. Quelques autres systèmes de solvants « exotiques » furent ainsi mis en place afin de contourner cette situation, parmi eux, les acides forts, les fluoroalcools et les chloroalcools (poirier, 2000 ; Zemmouri , 2008 ; Arbia, 2007 ).

Contrairement à la chitine, le chitosane est solubles dans un milieu acide dilué. A pH neutre ou basique, il contient des groupements amines libres d'où il est insoluble dans l'eau. Une solution aqueuse d'acide acétique 1-3% est souvent utilisée pour la dissolution du chitosane (Mekahlia, 2007).

D'autres caractéristiques qui influencent sur l'utilisation industrielle de ces biopolymères sont :

- **Le degré de désacétylation**

Le chitosane et la chitine sont tous les deux des copolymères de même structure chimique globale et ne se distinguent que par la proportion relative des unités acétyl glucosamines les constituants. La figure (IV.3) illustre ces deux unités.



**Figure IV.4 :** Les deux unités présentes dans la chitine et le chitosane (Guibal, 2005).

Le degré de désacétylation (DD) est définie comme étant la fraction molaire des unités désacétylées (unité glucosamine) (Mohammad, 2008). DA et DD sont relié par l'équation suivante (Mekahlia, 2007) :

$$DD=1-DA$$

- **Le poids moléculaire**

La masse molaire initiale de la chitine est de l'ordre de 800 000 à  $10^6$  g.mol<sup>-1</sup> et elle est généralement fortement acétylée. Les chitosanes obtenus industriellement ont une masse molaire de l'ordre de 200 000 g.mol<sup>-1</sup> et un DA allant de 2 à 25%. Pour le chitosane, la masse molaire et la

répartition des motifs N-acétylés le long de la chaîne sont dépendantes de la méthode de désacétylation utilisée (Suytma, 2006).

#### **IV.5 Applications générales de la chitine et chitosane**

La chitine avec son principal dérivé chitosane sont des produits naturels biodégradables, biocompatibles, bio-actifs, possédant une bonne résistance mécanique. Toutes ces qualités leurs confèrent un potentiel énorme dans une vaste gamme d'applications, dont quelque unes sont citées ci-dessous (poirier, 2000) :

##### ▪ **Applications à l'agriculture**

Le chitosane et la chitine, en faible quantité (quelques mg par m<sup>3</sup> d'eau) sont capables de déclencher chez les plantes les mécanismes de défense contre les infections et les agressions parasitaires (Suytma.2006).

##### ▪ **Applications biomédicales et pharmaceutiques**

Le chitosane est surtout connu pour ses présumés vertus amaigrissantes, et encore, il est exploité dans d'autres applications tel que (poirier, 2000 ; Arbia, 2007) :

- Agent hémostatique favorise la coagulation.
- Supplément alimentaire vu qu'il favorise l'absorption des protéines.
- Ingrédients pour produits capillaires et dermatologiques.
- Traitement du cancer.
- Fabrications des fils de suture en chitine pour la chirurgie.

##### ▪ **Autres applications**

Dans le secteur agroalimentaire, le chitosane en étant un matériau filmogène, utilisé sous forme de film fabriqué sans additifs, montre de bonnes propriétés barrière aux gaz et de bonnes propriétés mécaniques (sauf l'élasticité). Effectivement, des études ont montré que le film ou l'enrobage du chitosane peut offrir un certain nombre d'avantages pour prolonger la durée de vie des fruits, des végétaux et d'autres aliments et être utilisé comme matériau d'emballage actif antimicrobien (Suytma, 2006).

Dans l'industrie pétrolière, Peiselt et Pais ont prouvés que ces biopolymers sont apte d'éliminer le cuivre des huiles diesel afin d'augmenter sa stabilité.

#### **IV.6 Applications environnementales et contrôle de la pollution**

Les rejets de l'industrie sont de plus en plus concentrés. Un défi pour les concepteurs de procédés, qui doivent abattre la charge et récupérer la matière première, en minimisant la production des boues (Forum technologique n°9, 2006).

La chitine et le chitosane se penchent sur des possibilités données dans le traitement des eaux. En particulier, les colorants des effluents de textiles par adsorption et par coagulation –floculation.

Le chitosane peut en effet servir de floculant emprisonnant les particules en suspension dans des flocons volumineux qui se déposent dans le sol par gravité (Arbia, 2007 ; Forum technologique n°9, 2006).

Les produits chitineux sont également caractérisés par leur grande capacité pour coordonner des ions métalliques. Effectivement, ces copolymères sont chargés de groupements fonctionnels amines ( $-NH_2$  ou  $-NHCH_3$ ), qui leur confèrent un pouvoir de chélation, agissant comme un aimant captant les métaux lourds, dont on cite Fe, Cu, Pb, Zn, Ni, et Mn (Menkouchi Sahli & al., 2007 ; Peiselt & Pais, 2004). Leur capacité à former des complexes avec des ions métalliques a été exploitée au Japon pour la purification des eaux (Shadhidi & al., 1999).

En plus des métaux lourds, La chitine et son dérivé peuvent être utilisés pour éliminer les nitrates (Arbia, 2007), pour les mêmes raisons à savoir les groupements hydroxyles et amines, leur capacité d'adsorption a été prouvée pour la réduction du taux en fluorures des eaux de boissons et des eaux saumâtres souterraines (Menkouchi Sahli e & al., 2007 ; Kamble, 2007).

*Chapitre V : Matériel et  
méthodes.*

Le traitement de l'eau potable implique plusieurs processus unitaires, qui nécessitent dans la plupart du temps, l'utilisation des produits chimiques qu'on retrouve dans tous les compartiments de notre environnement : eau, sol, air, et qui restent préoccupants. De ce fait, de nouvelles techniques, avec de nouveaux supports, qui sont renouvelables, biodégradables, biocompatibles, non toxiques et faciles à manipuler ont été développés.

Dans notre cas, parmi les différents matériaux biologiques utilisés pour la biosorption, la chitine et son dérivé, dont on prouvera l'efficacité. On exposera dans ce chapitre les différents produits, matériaux utilisés, ainsi les techniques adoptées pour mener à terme notre travail.

## V.1 Matériel

Les matériaux utilisés sont de deux sortes ; biologiques et chimiques.

### V.1.1 Matériel biologique

Les biosorbants utilisés dans la présente étude sont :

- **Biosorbant 1 :** La chitine commerciale SIGMA (Poly (*N*-acetyl-1,4- $\beta$ -D glucopyranosamine) obtenue à partir de la carapace de crabe, de référence C7170-10G.
- **Biosorbant 2 :** Les chitosanes 77 et 99 % de DD, qui ont été préparés au laboratoire, à partir du biosorbant 1 (chitine).

### V.1.2 Matériel non biologique

#### a) Solutions et produits utilisés

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

#### b) Petit matériel

- Micropipettes 1 et 10ml
- Verres de montres
- Bêchers 100ml.11
- Barreaux magnétiques
- Papiers filtres n°6.

**c) Appareillages**

- Agitateurs magnétiques chauffants 94361.
- Agitateur magnétique type A-03 :S.B.S Instruments
- Balance électronique de type
- pH/mV mètre de type HANNA Instruments.
- Electrode de référence au colomel saturé (E.C.S) du fabricant tacusel.
- Electrode spécifique aux ions fluorures type PF4-L fabriquant tacusel.

**V.2 Méthode****V.2.1 Préparation des solutions****a) Solution synthétique de fluorure**

Pour préparer une solution d'1g/l en fluorure, il faut 2.24mg de NaF dissoute dans 1l d'eau distillée.

**b) Solution TISAB**

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

- Acide acétique glaciale.....57ml.
- Chlorure de Sodium.....58g.
- Citrate de sodium.....0.3g.
- Eau distillée.....500ml.

Cette solution est neutralisée par la suite avec de l'hydroxyde de sodium (NaOH) 5M jusqu'à un pH5-5.5., et placée dans une fiole de 1l puis complétée jusqu'à un litre d'eau distillée.

**V.2.2 Caractéristique structurale**

Afin de préciser plus amplement la structure du biosorbant, une analyse spectroscopique à infrarouge a été réalisée.

La méthode permet de mettre en évidence les groupements chimiques du biosorbant .Elle consiste à préparer des pastilles par compression du biomatériau avec du bromure de potassium (KBr) comme support .on broie ainsi 300mg de KBr pur avec 1mg du solide biosorbant ; une pastille transparente est ainsi obtenue puis fixée délicatement sur un support placé sur le trajet du faisceau infrarouge.

**V.2.3 Dosage des ions fluorures par potentiométrie avec une électrode spécifique**

Il existe plusieurs méthodes pour le dosage du Fluor dans l'eau. Dans l'état actuel des choses, les plus satisfaisantes sont les méthodes colorimétriques du type indirect. Il est toutefois possible de

pratiquer le dosage directement sur l'eau, mais beaucoup d'éléments, comme les chlorures, le fer, les phosphates, les sulfates etc., sont susceptibles de conduire à des interférences. Dans ce cas, il est préférable d'effectuer une distillation préalable. Enfin, la méthode avec électrode ionique spécifique est d'une grande facilité d'emploi et autorise des mesures directes (Rodier, 1984). De ce fait, on se propose de déterminer la concentration en ions Fluorures dans divers échantillons avec cette dernière.

### a) Principe du dosage potentiométrique

Toute électrode spécifique est constituée par une membrane sensible à la surface de laquelle s'effectue un échange ionique concernant sélectivement l'ion à mesurer. L'électrode spécifique de l'ion fluorure est à membrane cristalline constituée d'un cristal de trifluorure de lanthane.

Quand celle-ci vient en contact avec une solution aqueuse contenant des ions fluorures, il se crée une différence de potentiel qui est proportionnelle au logarithme de l'activité de l'ion fluorure, conformément à l'équation de Nernst :

$$E = E_0 - 2.3(RT/nF) \log ([F^-]) \quad (6)$$

E : Potentiel mesuré à l'électrode.

$E_0$  : Potentiel standard de l'électrode ; qui dépend de son élément interne de référence, de sa solution interne de remplissage et de l'électrode de référence à laquelle elle est associée.

### b) Caractéristiques de l'électrode spécifique

Les électrodes à membranes sélectives indicatrices de l'ion fluorure fonctionnent entre 0.2mg/l et 2000mg/l et donnent une relation linéaire entre le potentiel et le logarithme de la valeur numérique de l'activité de l'ion fluorure. Le temps de réponse est de 1 à 2 mn pour les concentrations relativement élevées (supérieur à 0.2mg/l) mais peut atteindre 10 à 15 mn quand l'électrode commence à vieillir. De plus son vieillissement provoque une modification de la valeur du potentiel ce qui nécessite de faire des réétalonnages réguliers de l'électrode.

### c) Conditions opératoires pour les mesures

#### ➤ Température

La température et la force ionique peuvent influencer sur les différences de potentiel. En conséquence, ces paramètres doivent rester les mêmes pendant tout l'étalonnage et toute la mesure, et doivent rester constants tout au long du monde opératoire.

**➤ pH**

L'activité des ions fluorures dépend aussi du pH. Des pH compris entre 5 et 7 se sont révélés intéressants pour la mesure. En effet, pour un  $\text{pH} > 7$ , il y a interférence entre  $\text{F}^-$  et  $\text{OH}^-$ , pour un  $\text{pH} < 5$ , les ions  $\text{H}^+$  complexent les ions  $\text{F}^-$  sous forme de  $\text{HF}$  ou  $\text{HF}_2^-$  ce qui entraîne une diminution de la concentration des ions  $\text{F}^-$  dans la solution.

**➤ Ions métalliques**

En raison de sa réactivité, le fluor peut être complexé par plusieurs éléments ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ , ...). Ces derniers sont susceptibles de fausser les résultats de dosages. Pour lever le gêne de ces ions, on les complexe à l'aide de mélange tampon TISAB.

**d) Courbe d'étalonnage**

Pour l'établissement de la courbe d'étalonnage, préparer une série de dilutions. Introduire dans un bêcher 25ml de chaque solution diluée et ajouter 25ml de solution TISAB. A partir de loi de Nernst, on mesurant les potentiels d'activité des différentes solutions diluées au plus concentrées, le tracé de la courbe  $E = f(\log([\text{F}^-]))$  nous donne une droite permettant la détermination de la concentration des échantillons à analyser (Figure V.)

**e) Analyse des échantillons**

Dans un bêcher de 100ml, on met à l'aide d'une pipette jaugée 25ml de l'échantillon prélevé pour l'analyse, puis on ajoute de la solution TISAB.

Immerger les électrodes et faire la mesure puis se reporter à la courbe d'étalonnage.

**V.2.4 Essai de biosorption**

Toutes les expériences de biosorption en mode batch ont consisté à mettre en contact dans un bêcher, sous agitation continue, à température et pH indiqués, une quantité précise de biosorbant avec une solution en ion fluorure de volume et de concentration connue.

La détermination de la cinétique de biosorption se fait par l'évaluation de concentration en ion Fluorure à différents temps. L'influence de divers paramètres physico-chimiques tel que pH, la dose de biosorbant, la concentration initiale en fluorure et la présence des ions en interférences sur la biosorption du fluor ont été étudiées.

La capacité de fixation à l'équilibre, exprimée en mg de fluorure par gramme de biosorbant, est calculée par :

$$Q = [(C_0 - C_e) V] / M \quad (7)$$

$C_0$  : concentration initiale des ions fluorures dans la solution à  $t = 0$  min (mg/l).

$C_e$  : concentration des ions fluorures dans la solution à l'équilibre (mg/l).

$V$  : volume de la solution (l).

$M$  : masse du biosorbant introduite (g).

*Chapitre VI : Résultats et  
interprétations.*

Les essais de biosorption sur la chitine et de son dérivé (le chitosane), ont été menés pour évaluer la faisabilité et l'efficacité de ces biosorbants dans le but de la défluoruration. L'influence de divers paramètres physico- chimiques sur la cinétique d'adsorption a été étudiée.

## VI.1 Caractéristique structurale

Avant d'entamer les expériences avec les matériaux étudiés, nous l'avons caractérisés par diverses techniques. Les résultats d'analyse par spectroscopie infrarouge étudiés des biosorbants c'est -à-dire de la chitine et du chitosane sont représentées respectivement sur les figures (VI-1 & VI-2).

Les bandes d'adsorption des spectres nous ont permis d'avoir une approche des groupements fonctionnels principalement constituants la chitine et le chitosane. Les résultats montrent qu'ils sont conformes avec la composition chimique donnée par la littérature.

Les deux adsorbants sont composées essentiellement de :

- Groupements hydroxyles et groupements amines en grande proportion
- Les liaisons C=O correspondants aux fonctions acétyles.
- Liaisons simples C-H.

En comparant les deux spectres, on remarque que la différence réside dans la région de 1500-1700  $\text{cm}^{-1}$ . En effet, Dans le spectre de la chitine, la bande à 1658  $\text{cm}^{-1}$  qui représente le contenu en groupement acétyle (La bande caractéristique de la chitine) est intense par rapport à 1629  $\text{cm}^{-1}$  de la fraction désacétylée ( Mekahlia, 2007 ; Peiselt & Pais da silva, 2004).

Les différents constituants sont représentés sur le tableau VI-1.

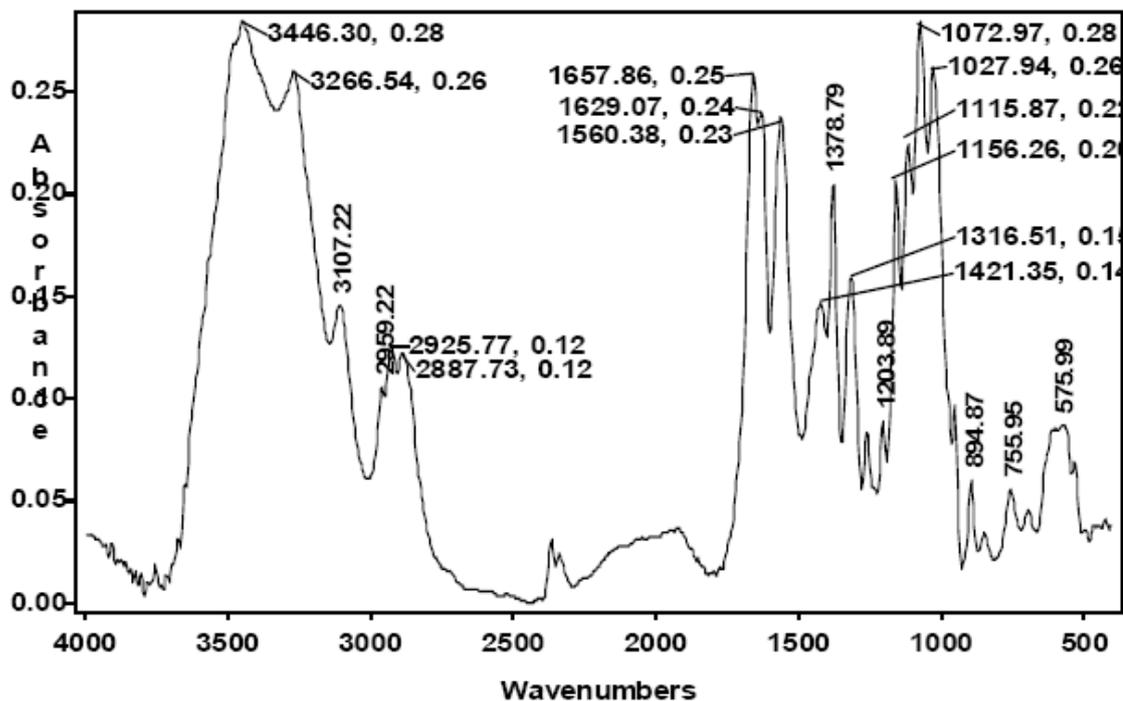


Figure VI.1 : Spectre infrarouge de la chitine.

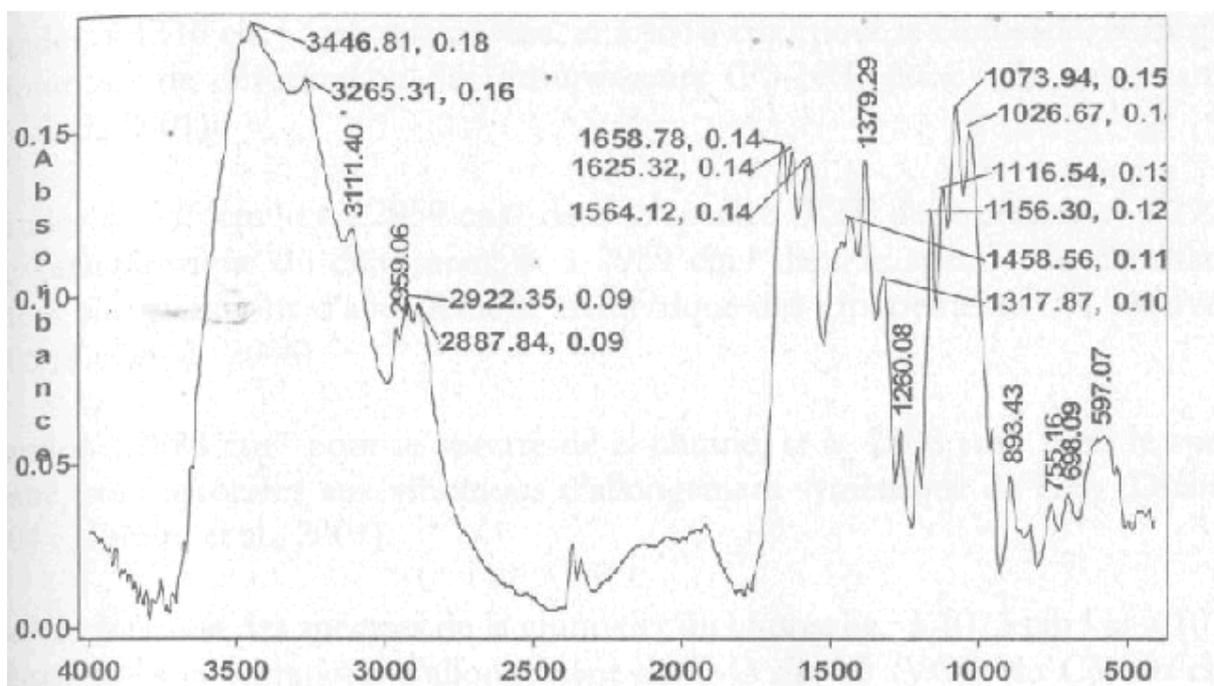


Figure VI.2 : Spectre infrarouge du chitosane 77%

**Tableau VI.1 :** Identification des spectres infrarouges. (Zemmouri, 2007 ; Mekahlia, 2007 ; Peiselt & Pais da silva, 2004)

Domaine spectral en $\text{cm}^{-1}$	Groupement	Identification probable.
3447 (I & II)	Hydroxydes OH	Liaisons hydroxyles libres
3266 (I) 3265 (II)	Amines N-H	Liaisons amines (N-H)
3500(I & II)	Absence du groupement OH	Participation des groupements OH du C3 (OH secondaire) et CH <sub>2</sub> OH du C6 (OH primaire).
1658 (I)	C=O	Le contenu en groupements acétyles.
1629 & 1560 (I) 1625 & 1564 (II)	N-H	Amide II
1560 (I) 1564 (II)	N-H	Désacétylation effective de la chitine ce qui explique le déplacement de la bande Amide II.
1316 (I) 1318(II)	CO-NH	Amide III
2888 (I & II)	C-H	-CH <sub>2</sub> (groupements éthyles)
1073 & 1027 (I) 1074 & 1028 (II)	C-O	C-O de C6 de la chitine (OH primaire) et C-O du C3 du chitosane (OH secondaire)
1156 (I & II)	C-O-C	Liaisons C-O-C du cycle glucopyranosique.
895 & 893(I &II)	C-H	
698 (II)	N-H	Non destruction du cycle glucopyranosique et des groupements amines.

Les bandes associées aux vibrations (VCO du C3), (VCO du C6), (VCOC) et (VCH) indiquent la nature du polysaccharide de la chitine et du chitosane (Zemmouri, 2007).

## VI.2 Essai de biosorption

Peu de résultats sur l'adsorption des ions fluorures par des biomatériaux sont disponibles à l'état actuel dans la littérature. Des différences dans les conditions expérimentales d'adsorption (Température, pH, méthode expérimentale...), les traitements appliqués aux carapaces des animaux pour les débarrasser de leurs protéines, sels minéraux....., ainsi que la désacétylation de la chitine, peuvent être à l'origine de certaines divergences dans les résultats obtenus.

Dans le but d'optimiser le procédé de défluoruration sur nouveaux biosorbants (chitine et chitosane), divers paramètres physico-chimiques ont été étudiés en mode batch.

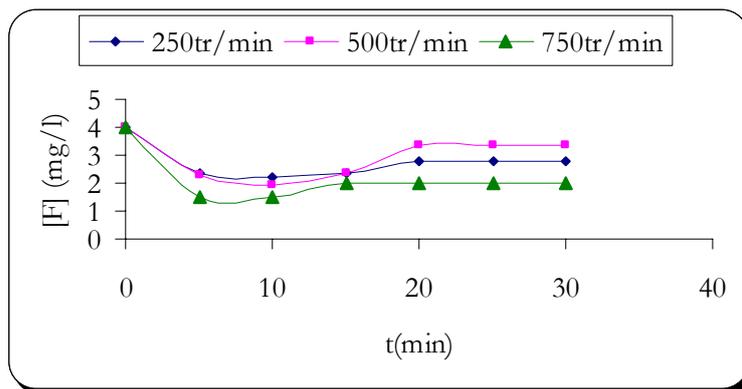
### VI.2.1 Influence de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation est un facteur essentiel dans le processus d'adsorption solide-liquide. Elle répond au principal objectif d'homogénéiser la répartition des particules en suspension dans la phase liquide et d'augmenter la diffusion autour des particules.

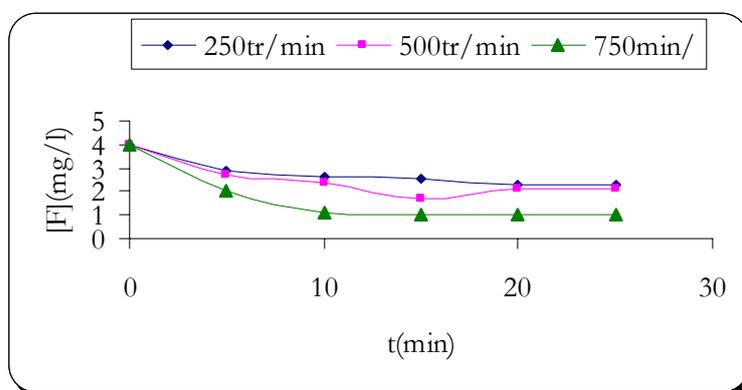
Ainsi, il s'avère important de déterminer la vitesse optimale d'agitation. Pour ce faire, nous avons étudié la cinétique de biosorption pour différentes vitesses d'agitation (250, 500, 750tr/min) des ions fluorures pour différentes vitesses d'agitation (250, 500, 750tr/min) dans les conditions opératoires représentées sur le tableau VI.2. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure VI.3

**Tableau VI.2 :** Conditions opératoires pour étudier l'influence de la vitesse d'agitation.

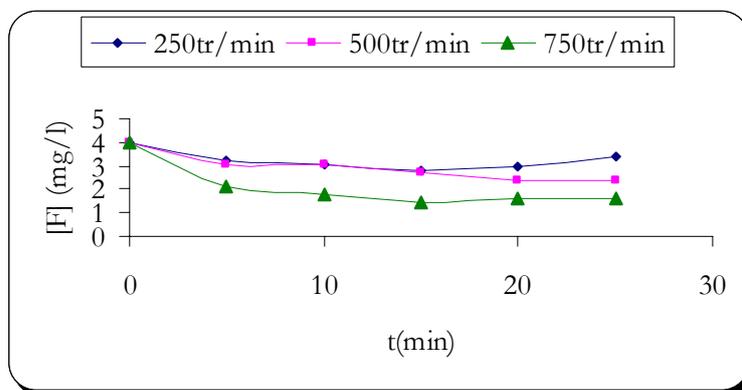
Paramètres	chitine	chitosane 77	chitosane 99
Concentration initiale des fluorures.(mg/l)	4	4	4
Volume de la solution (ml)	50	50	50
pH initial de la solution	6	6	6
quantité de biosorbant (mg)	50	50	50



### Cas de la chitine



### Cas du chitosane77



### Cas du chitosane99

**Figure VI.3 :** Influence de la vitesse d'agitation sur la biosorption des ions fluorures.

$[F^-] = 4 \text{ mg/l}$ , Volume de la solution = 50ml, pH=6, quantité de biosorbants = 50mg.

L'évolution de la cinétique d'adsorption correspondante à la vitesse d'agitation de 750tr/min des différents biosorbants représentée sur ces figures est bien meilleure que celles des autres vitesses étudiées.

Cependant, nous optons pour la vitesse d'agitation de 750 tr/min, du fait qu'elle favorise une bonne agitation, et augmente la quantité de fluorures adsorbée, d'où des concentrations de 1.5, 1.10, 1.41 mg/l pour respectivement chitine, chitosane77 et chitosane 99% sont atteintes, et cela au bout de 5 minutes de contact chitine -solution, et 15 minutes de contact pour les deux autres biosorbants. Il est à noter que dans le cas de la chitine, nous constatons un léger relargage ce phénomène observé est d'autant significatif que la vitesse d'agitation est moindre.

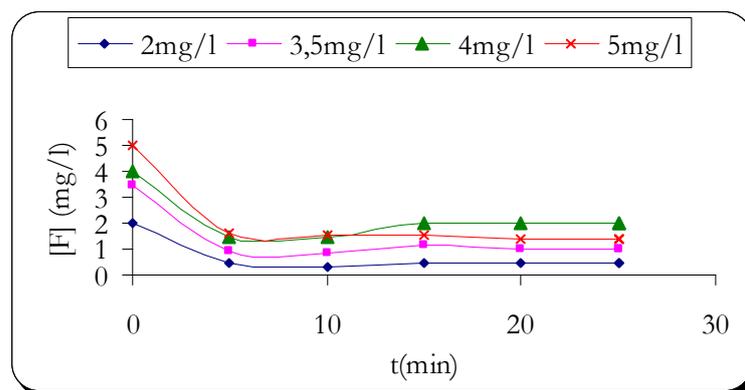
### VI.2.2 Influence de la teneur initiale en ions fluorures

L'effet de la concentration initiale des ions fluorures a été étudié en maintenant les autres paramètres constants pour les différentes concentrations initiales suivantes : 2mg/l, 3.5mg/l, 4mg/l, 5mg/l. Nous rapportons les conditions opératoires dans le tableau VI.3.

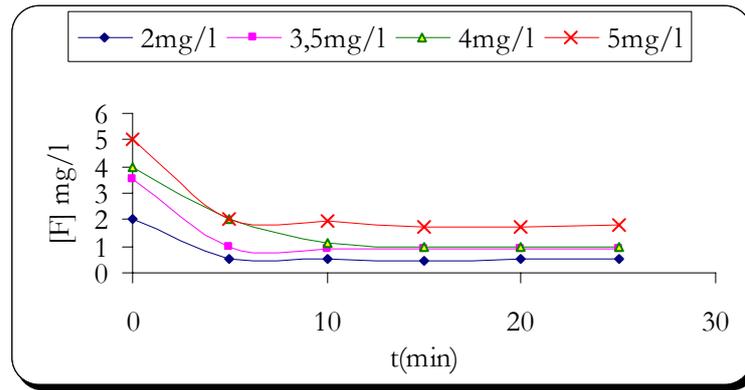
**TableauVI.3 :** Conditions opératoires pour étudier l'influence de la concentration initiale en ion fluorure.

Paramètres	chitine	chitosane 77	chitosane 99
Quantité de biosorbant (mg)	50	50	50
Volume de la solution (ml)	50	50	50
pH initial de la solution	6	6	6
Vitesse d'agitation (tr/min)	750	750	750

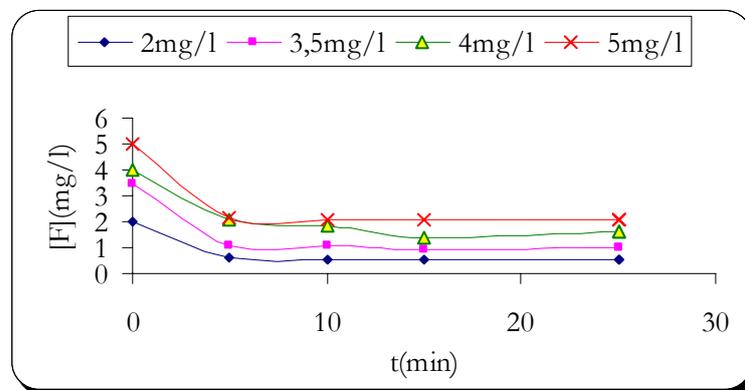
Les différents résultats obtenus sont représentés sur la figure VI.4 où sont représentées les cinétiques d'adsorption des ions fluorures en fonction du temps de contact.



***Cas de la chitine***



### Cas du chitosane77



### Cas du chitosane99.

**Figure VI.4 :** Influence de la concentration initiale sur la biosorption des ions fluorures

Vitesse d'agitation= 750tr/min, Volume de la solution=50ml, pH=6, quantité de biosorbants=50mg.

Nous constatons que pour les teneurs en ions fluorures examinées (2, 3.5, 4 et 5mg/l), la meilleure cinétique de biosorption pouvant réduire la concentration en ions fluorures satisfait la fourchette des valeurs admissibles recommandées par l'organisation mondiale de la santé (O.M.S : 0.8-1.5mg/l) est établie pour des teneurs initiales en ions fluorures inférieures ou égales à 3.5 mg/l ce qui correspondent à la majorité des eaux fluorées au Sahara septentrional Algérien.

Il est à noter que c'est le chitosane 77% qui donne les meilleurs profils d'un point de vue élimination ou il est performant même à des concentrations initiales à 4 mg/l.

Les concentrations minimales qui correspondent aux capacités d'adsorptions maximales obtenues à l'équilibre sont respectivement de 1.5, 1.7 et 1.41 mg/l pour les biosorbants chitine, chitosane 77 et chitosane 99%

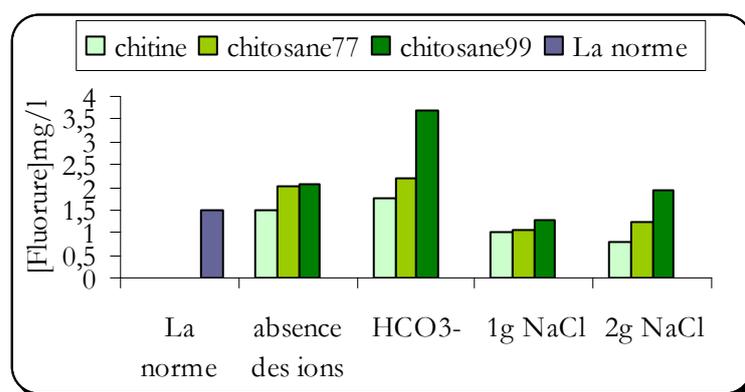
### VI.2.3 Influence de la présence des autres ions

En raison de leur présence permanente dans les eaux destinés à la consommation, le choix des ions se porte sur  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ . Ces ions peuvent interférer dans la biosorption des ions fluorures et modifier ainsi leurs comportements vis-à-vis des matériaux biologiques utilisés. En effet les performances de biosorption des trois biosorbants vis-à-vis d'un ion donné peuvent être affectées. Les différentes conditions opératoires ainsi que les concentrations des ions choisis sont présentés dans le tableau VI.4

**Tableau VI.4 :** Conditions opératoires pour étudier l'effet de la présence des autres ions.

Paramètres	chitine	chitosane 77%	chitosane 99%
Concentration initiale des fluorures.(mg/l)	4	4	4
Volume de la solution (ml)	50	50	50
pH initial de la solution en fluorure seul	6	6	6
Quantité de biosorbant (mg)	50	50	50
Vitesse d'agitation (tr/min)	750	750	750
Quantité de NaCl (g)	1 - 2	1 - 2	1 - 2
$[\text{HCO}_3^-]$ (mg/l)	100	100	100

Les résultats de l'effet des ions choisis sur la biosorption des ions fluorures sont représentés sous forme d'un histogramme (figure VI.5).



**Figure VI.5 :** Effet de la présence des ions ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ) sur la biosorption des ions fluorures.

Vitesse d'agitation = 750 tr/min, Volume de la solution = 50 ml, quantité de biosorbants = 50 mg,

$[\text{HCO}_3^-] = 100 \text{ mg/l}$ , temps de contact = 5 min, la norme = 1,5 mg/l

D'après l'histogramme, la biosorption la plus notable a été observée lors de la présence d'1 g de NaCl où des concentrations résiduelles de 0.99, 1.04 et 1.28 mg/l respectivement pour la chitine, chitosane77%, chitosane99% sont obtenues, ce résultat est inattendu de prime abord du fait que la bibliographie nous renseigne que l'affinité de la chitine pour les chlorures est supérieure à celle des ions fluorures, or dans les conditions opératoires testés et les résultats obtenus, l'ion chlorure favorise l'adsorption des ions fluorures. Certaines hypothèses peuvent être émises telle que le fluorure de sodium dans les solutions synthétiques n'est pas totalement dissous, l'apport de Na sous forme chlorure de sodium conduit par le jeu des constantes d'équilibres à solubiliser totalement les ions fluorures et ainsi favoriser leur adsorption.

Une autre hypothèse est que le rajout de sel NaCl apporte des changements au niveau de la conductance de l'eau ou bien à la constante diélectrique ceci va ou vont influencer sur l'équilibre adsorbat-adsorbant

Par contre, nous remarquons que la présence des bicarbonates a un effet négatif sur la biosorption des ions fluorures, du fait qu'ils influent sur le pH initial de la solution qui passe de 6 à 8.5 d'où une compétition entre les ions  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{F}^-$  sur les sites actifs de biosorption.

L'étude de l'efficacité des trois biosorbants (chitine, chitosane77%, chitosane99%) à travers l'influence de l'agitation, concentration, et les ions compétiteurs montre que la chitine est de loin le meilleur biosorbant pour la fixation des ions fluorures. De ce fait, l'optimisation de la masse ainsi que le pH ne sera étudiée que pour la chitine.

#### **VI.2.4 influence du pH**

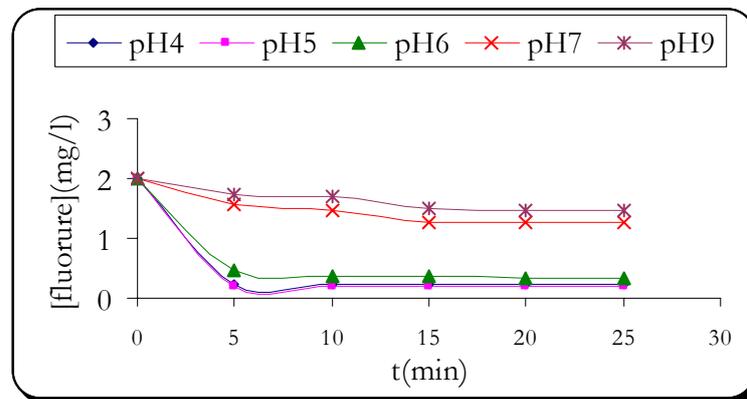
Le pH est un facteur très important dans la cinétique et le mécanisme d'adsorption. Il agit sur le comportement chimique des groupements fonctionnels disponibles pour la fixation des ions fluorures.

Nous avons étudié l'effet du pH sur la cinétique de biosorption de la chitine pour différentes valeurs allant de 4 à 9 suivant les conditions opératoires représentées dans le tableau VI.5.

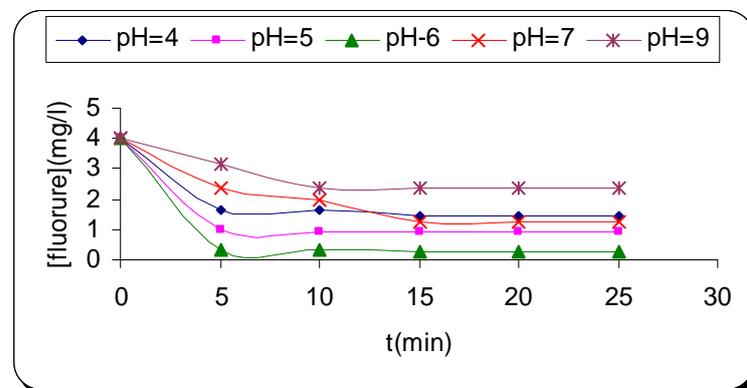
**Tableau VI.5 :** conditions opératoires pour étudier l'effet du pH.

Paramètres	chitine
Concentration initiale des fluorures (mg/l)	2 – 4
Volume de la solution (ml)	50
Quantité de biosorbant (mg)	50
Vitesse d'agitation (tr/min)	750
Quantité de NaCl (g)	1
pH	4 - 9

Les figures VI.6 et VI.7 représentent les résultats obtenus.



**Figure VI.6 :** influence du pH sur la biosorption des ions fluorures pour  $[F^-]=2\text{ mg/l}$ . Vitesse d'agitation = 750 tr/min, Volume de la solution = 50 ml, quantité de biosorbants = 50 mg, Quantité de NaCl = 1 g.



**Figure VI.7 :** influence du pH sur la biosorption des ions fluorures pour  $[F^-]=4\text{ mg/l}$ . Vitesse d'agitation = 750 tr/min, Volume de la solution = 50 ml, quantité de biosorbants = 50 mg, Quantité de NaCl = 1 g.

L'ensemble de la littérature montre une rétention plus grande des fluorures à pH acide, l'optima se situant entre [5 - 6] .Cette propriété peut s'expliquer par la compétition des ions  $\text{OH}^-$  avec les ions  $\text{F}^-$  sur les sites actifs de biosorption (groupements acétyles amines).

D'autre part, La capacité d'élimination diminue sensiblement à  $6 \leq \text{pH} \leq 5$ , Ceci peut être expliquer par la formation d'un complexe  $\text{HF}^{2-}$  donc réduction des ions fluorures.

A  $\text{pH} > 6$ , les ions  $\text{OH}^-$  sont prédominants, ces derniers rentrent en compétition avec les ions fluorures, donc ils occupent les sites actifs de biosorption, ce qui diminuent sensiblement la quantité de fluorures retenue.

### VI.2.5 influence de la quantité de biosorbant

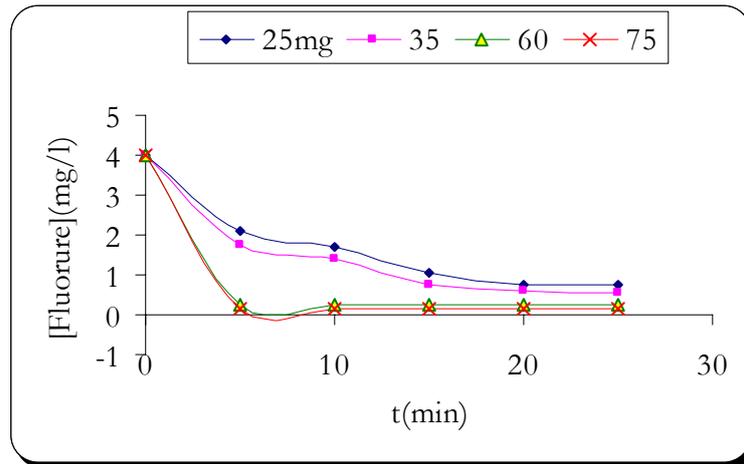
Afin d'optimiser la quantité d'adsorbant requise pour ramener la concentration des ions fluorures à la norme exigée par l'O.M.S, nous avons mis en contact différentes doses de chitine (25, 35,60 et 75 mg) pour un volume et une concentration initiale maintenus constants pendant toutes les manipulations à une température ambiante.

Nous représentons sur le tableau ci-dessous les différentes conditions opératoires :

**Tableau VI.6 :** conditions opératoires pour étudier l'influence de la quantité de biosorbant.

Paramètres	chitine
Concentration initiale des fluorures (mg/l)	4
Volume de la solution (ml)	50
Vitesse d'agitation (tr/min)	750
pH	5
Quantité de NaCl (g)	1
Quantité de biosorbant (mg)	25 -75

Cette manipulation fait objet d'un suivie de l'évolution de la concentration des ions fluorures pour différentes quantités de biosorbants utilisées .Les résultats sont représentés sur la figure VI.8



**Figure VI.8 :** influence de la quantité de la chitine sur la biosorption des ions fluorures.  $[F]=4\text{mg/l}$ , Vitesse d'agitation= 750tr/min, Volume de la solution=50ml, pH=5. Quantité de NaCl=1g.

D'après les courbes illustrées sur ces figures, nous constatons que la concentration des ions fluorures est d'autant plus réduite que l'augmentation de la masse de biosorbant est introduite. La valeur optimale atteinte est de 1.5 mg/l de fluorure pour un temps de contact de 10 minutes et une dose de 50mg de chitine. Ceci pourrait être due au fait que plus la quantité de biosorbant augmente plus le nombre de groupements responsable de la biosorption augmente (acétyles amines).

Nous avons remarqué, qu'une augmentation supplémentaire de la masse du biosorbant induit une forte réduction en ions fluorures ce qui n'est pas souhaitable car pour une concentration environ 0.7 mg/l, les fluorures favorisent la santé dentaire. Du coup, nous optons pour une dose environ 1g/l.

*Conclusion générale.*

## Conclusion Générale

Ce travail est attaché à valoriser les produits chitineux autant qu'adsorbant pour le procédé de défluoruration. Ces matériaux sont bien connus, par leur abondance, leur propriété biodégradable ainsi que leur pouvoir de chélation qui permet la complexation de certains polluants de l'eau à savoir, les teintures, les métaux lourds.....

Avant d'entamer notre travail, nous avons fait une analyse par spectroscopie infrarouge des deux biosorbants utilisés (chitine et chitosane) afin d'avoir une approche des groupements fonctionnels (hydroxyles et acétyles amine) principalement organiques constituant ces derniers et qui sont responsables de la biosorption. Les résultats ont montré qu'ils sont conformes avec la composition chimique donnée par la littérature.

Cette présente étude prouve que la défluoruration sur chitine et chitosane dépend de plusieurs paramètres physico-chimiques tel que le pH, la dose de biosorbant, la concentration initiale des ions fluorures, la vitesse d'agitation, la présence d'autres ions ainsi que le degré de désacétylation.

L'étude de l'efficacité des produits chitineux, chitine, chitosane 77 et 99% à travers les paramètres physico-chimiques étudiés nous a permis de conclure que la chitine est de loin le meilleur biosorbant pour la fixation d'ion fluorure, donc la biosorption sur chitine et chitosane dépend de leur degré de désacétylation. Les conditions optimales de biosorption sur chitine déduites pour une concentration de 4mg/l en ions fluorures sont :

- Le temps de contact chitine –solution est de 5 minutes (10 minutes recommandées)
- La vitesse d'agitation 750tr/min a été retenue du fait qu'elle permet d'avoir une bonne homogénéité solution chitine du coup une réduction considérable de la concentration en ions fluorures.
- Une correction du pH à une fourchette allant de 5 à 6 est recommandée en effet elle correspond à l'optimum choisi pour la fixation d'ions fluorures sur la chitine.
- La performance de la chitine vis-à-vis de la biosorption des ions fluorures est améliorée en présence du sel NaCl où une quantité d'1g de ce dernier a été retenue.
- L'influence de la quantité du biosorbant sur l'adsorption d'ions fluorures montre que plus la quantité de biosorbant augmente plus le nombre de groupements (hydroxyles et acétyles

amines) responsable de l'adsorption augmente, la quantité retenue pour être dans les normes est 1g de chitine par litre de solution.

La biodégradabilité des produits chitineux, permet d'éviter d'éventuels problèmes liés à la santé humaine et l'environnement causés par certains produits chimiques .Du fait qu'ils sont naturels, ils permettent de réduire considérablement le coup de traitement.

Enfin, vu l'importance des réserves d'eau disponibles dans le sud Algérien, il est indispensable d'appliquer ce procédé sur une eau réelle, puis contrôlée et affinée en station pilote, en vue d'une éventuelle application industrielle.

# *Bibliographie*

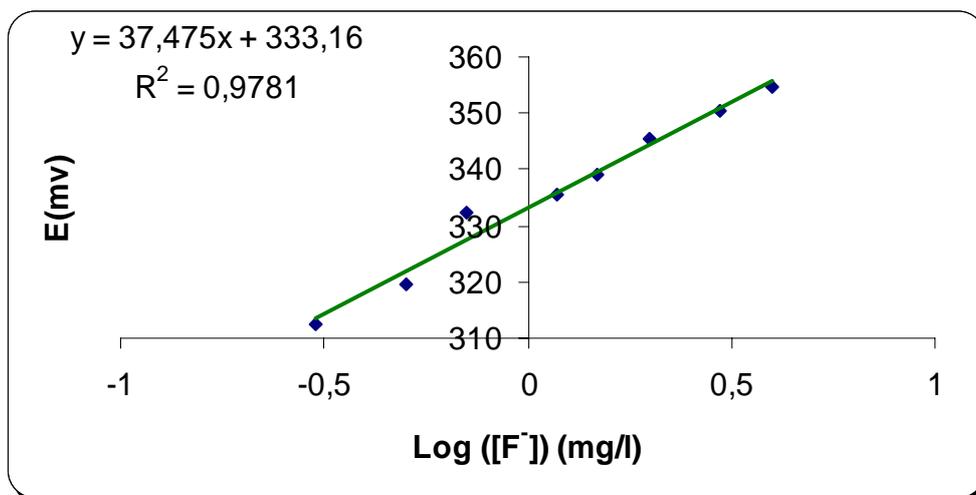
## Bibliographie

- **Arbia W. (2007).** *Production de la chitine par voie fermentaire à partir d'une biomasse marine.* Thèse de Magistère ; Ecole Nationale Polytechnique d'Alger.
- **Behloul M. (2007).** *traitement des eaux chargées en métribuzine par adsorption sur biomass.* Mémoire de magistère ; Ecole Nationale Polytechnique d' Alger.
- **Boeglin J.C.** *traité environnement .* technique de l'ingénieur. G1 271.
- **Chitour C.E. (1981).** *chimie des surfaces .introduction à la catalyse.* Ed.OPU.
- **Chitour C.E. (1992).** *Physico-chimie des surfaces .vol2.*Ed.OPU.
- **Coudrain A. (2002).** *Les eaux souterraines riches en Fluor dans le monde.* Rapport de stage. Maison des sciences de l'eau .Montpellier.
- **Couper James R., Penney W. Roy, James R., Fair Stanley M. Walas, (2005) .** *Chemical Process Equipment (Second Edition),* Ed. Gulf professional publishing.
- **Crini G., (2006).** *Non –conventional low-cost adsorbents for dye removal : A reiev.* Bioresources technology 97:1061-1085.
- **Desjardins R. (1990).** *Le traitement des eaux 2<sup>ème</sup> édition.* Ecole Polytechnique de Montréal. Canada.
- **Diexe Abdoulaye, Larchet Christian, Auclair Bernard , Mar-Diop Codou (1998).** *Elimination des fluorures sur la dialyse ionique croisée.* Eur. Polym. J. Vol. 34, No.1, pp.67-75.
- **Domard A., Viton C., Lamarque G. (2006).** *Nouveau procédé de préparation de nanoparticules de chitine.* Organisation mondiale de la propriété intellectuelle. WO : 007014A2.
- **Forum technologique n°9(2006).** *Traitement des effluents par les biotechnologies,* Alsace, France.
- **Dubrana D. (1992).** *Chimie industrielle : les industriels se mettent au homard.* Science et Vie.
- **Gaid Kader, Treal Yvan (2007).** *Le désalement des eaux par Osmose Inverse : l'expérience de véolia watex.* Désalination 203:1-14.
- **Gommes C., Brasseur A., Pirard R. et Pirard J.P. (2005).** *Utilisation de l'adsorption.* Laboratoire de Génie chimique. Université de Liège.
- **Groupe scientifique sur l'eau (2004).** *Fiche fluorures.* Institut national de santé publique du Québec .Canada.
- **Guibal E. (2005).** *Heterogenous catalysis on chitosan-based materials: a review .*Prog. polym.sci.30:71-109
- **Iddir N. (2006).** *Traitement et caractérisation des argiles : application à la rétention du cadmium présent dans les effluents aqueux.* Thèse de magistère à l'USTHB, Alger.
- **Jun Z, Huozhany Z, Jinren N (2007).** *Fluoride distribution in electrocoagulation defluoridation process.* Separation and purification technology 56:184-191.

- **Kamble Sanjay P., Jagtap S., Labhsetwar Nitin K. , Thakare D., Godfrey S. , Devotta S., Rayalu Sadhana S . (2007)** ..*Defluoridation of drinking water using chitin, chitosan and lanthanum-modified chitosan*. Chemical Engineering Journal 129:173-180.
- **Laatar A., Mrabet D., Zakraoui L. ( 2003)** *La fluorose en Afrique subsaharienne*. Revue du rhumatisme 70 :178–182.
- **Lig Min. Sun Rui et Zhung j (1990)**. *Elimination of excess fluoride in potable water with coocervation by électrolysis using and aluminium* . Institute of environmental science. Univ China and Tokyo.
- **Lounici H., Adour L., Ghrib H., Belhocine D., Mameri N.(2000)** *Le fluor dans l'eau potable et la fluorose*. [www.recy.net/actualité/colloque/adep/20000605fluor.ppt](http://www.recy.net/actualité/colloque/adep/20000605fluor.ppt)
- **Lounici H. (2002)** .*Nouveaux procédés de défluoruration des eaux potables : l'electrosorption et l'electrocoagulation*. .thèse de doctorat ; Ecole Nationale Polytechnique d'Alger.
- **Mamri N., Yeddou A.R., Lounici H., Belhocin D., Ghrib H., and Bariou H. (1998)**. *Defluoridation of septentrional Sahara water or north African by electrocoagulation process using bipolar aluminium electrodes*. Wat. Res. Vol.32, No.5, pp1604-1612.
- **Mekahlia S. (2007)**. *Le complexe chitosane-cuivre (II) : synthèse et caractérisation et étude de l'effet de sa structure sur son activité microbienne*.. Mémoire de magistère. Université de Saad Dahlab de Blida. Algérie.
- **Meenakshi S., Sundaram C.Sairam, Sukumar R. (2008)**. *Enhanced fluoride sorption by mechanically activated kaolinites*. Journal of hazardous materials 153:164-172.
- **Missoum H. M.(1996)**. *Défluoruration des eaux potables par électrodialyse* .Mémoire de fin d'étude. Ecole Nationale Polytechnique d'Alger.
- **Mohammad R. K. (2008)**. *A review of several reported procedures to determine the degree of N-acetylation for chitin and chitosan using infrared spectroscopy*. Carbohydrate Polymers 71 : 497–508.
- **Peiselt K.M., Pais M.I. (2004)**. *Copper sorption from diesel oil on chitin and chitosan polymers*. Colloids and surfaces A: physicochem.Eng.Aspects, 237:15-21.
- **poirier M. (2000)** .*fractionnement et caractérisation de la chitine dans le système N,N -Diméthylacétamide /chlorure de lithium*. Mémoire du grade de la maîtrise des sciences .Faculté des études supérieures de l'université naval. Canada.
- **Pontié M., Schrotter J.C., Lhassani A., Diawana Coufia K. (2006)** .*Traitement des eaux destinées à la consommation humaine* .fluor et environnement. L'actualité chimique n°301-302.
- **Ramod F. (1998)**. *Dictionnaire Encyclopédique des Sciences de l'Eau .Biogéochimie et Ecologie des Eaux Continentales et Littorales*, Edition Science Internationale, pp244.
- **Rinaudo M. (2006)**. *Chitin and chitosan: Properties and applications*. Prog. Polym. Sci. 31:603–632.
- **Robert L. (1989)** .Opération unitaire (adsorption).Techniques d'ingénieur, J2.J2730.
- **Rodier J. (1984)**. *Analyse de l'eau*. 7Ed.

- **Sahli M.A. Menkouchi, Annouar S., Tahaikt M., Mountadar M., Soufiane A., Elmidaoui A. (2007).** *Fluoride removal for underground brackish water by adsorption on the natural chitosan and by electro dialysis.* Desalination 212: 37-45.
- **Sebastien B. (2005)** *Les Techniques de Traitement des Eaux Chargées en Arsenic, Fluor et Plomb.* Synthèse Technique. Ecole Nationale du Génie Rural des Eaux et Des Forets. Montpellier.
- **Sugimoto M., Morimoto M., Sashiwa H., Saimoto H., Shigemasa Y. (1998).** *preparation and characterization of water soluble chitin and chitosan derivatives.* Carbohydrate polymers 36: 49-59.
- **Sun L.M., Meunier Francis (1989).** *Adsorption : aspects théoriques.* Technique de l'ingénieur. J2 730.
- **Suytma N. E. (2006).** *Développement de films biodégradables a base de chitosane : Etudes du Mélange Chitosane/PLA, de la Plastification et de la Comptabilisation.* Thèse de doctorat : sciences exactes et biologie, Discipline : Chimie des Matériaux, Université de reims –champagne Ardenne, France.
- **Tahaikt M., Habbani R.El., Haddou A.Ait. (2007).** *Fluoride removal from groundwater by nanofiltration.* Desalination 212:46-53.
- **Taleb S. (2005).** *Qualité physico-chimique des eaux de boisson du sud algérien : Etude de l'excès en sel minéraux.* Cahiers santé Vol.15, n°2, pp109-112.
- **Volesky B. ( 1994).** *Biosorption for the next century .International Biohydrometallurgy symposium proceeding; volume B: 161-170.*Ballester, A.et Amils, R. (Eds). Elsevers Sciences, Amsterdam; the Netherlands.
- **Wang D. (1999).***Characterization of thermoreversible PH –sensitive physical gels of chitosan.* Diplôme de maîtrise des sciences appliquées .Ecole Polytechnique de Montréal. Canada.
- **Zemmouri H.(2008).** *Utilisation du chitosane comme agent flocculant dans le traitement des eaux.* Mémoire de magistère. Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, Algérie.
- [WWW. France-chitine.Com/fab.e.htm.](http://www.france-chitine.Com/fab.e.htm)
- <http://www.cadvivion.com>

*Annexe*



Courbe d'étalonnage.

## ملخص:

تعتبر الكيتين المتعددة الأصول أو الأجزاء الأكثر وفرة بعد السليلوز، وكذا مشتقته الكيتوزان المستخلصة بعملية Désacétylation، كان يستخدم على نطاق واسع لامتصاص المعادن الثقيلة في معالجة المياه، ولكن تطبيق هذه الحيوية أي هذه المواد البيولوجية كمواد لامتصاص الفلور في معالجة مياه الشرب ليست مستثمرة بطريقة كاملة وفعالة. في هذه المذكرة تم دراسة دور الكيتين و الكيتوزان في عملية امتصاص الفلور في معالجة المياه الصالحة للشرب، و ذلك بدراسة تأثير مختلف العوامل الفيزيائية و الكيميائية و نذكر أهمها: درجة الحموضة، تركيز عامل الامتصاص البيولوجي، تركيز أيونات الفلور و كذا وجود أيونات أخرى. إن امتصاص أيونات الفلور يأخذ بعين الاعتبار في هذه الدراسة.

الكلمات المفتاحية: الفلور، الكيتين، الكيتوزان، امتصاص الفلور، الامتصاص البيولوجي.

## Résumé

La chitine, le biopolymère le plus abondants, après la cellulose, ainsi que son produit de désacétylation le chitosane ont été amplement utilisés pour l'adsorption des métaux lourds dans le traitement de l'eau, mais l'application de ces biomatériaux en étant des biosorbants pour la défluoruration de l'eau de boisson est peu investie. Dans cette présente étude l'application de la chitine et du chitosane pour la défluoruration de l'eau destinée à la consommation est étudiée. L'effet de divers paramètres physico chimiques tel que , le pH , la dose du biosorbant, la concentration initiale en ion fluorure ainsi que la présence d'autre ions , sur la biosorption d'ions fluorures sont pris en considération.

**Mots clés :** fluorure, chitine, chitosane, défluoruration, biosorption.

## Abstract

Chitine, a naturally occurring abundant biopolymer, after cellulose, and its deacetylate product chitosan has been widely used for metal water and wastewaters treatment, but the application of these biomaterials as adsorbent to remove fluoride from drinking water has seldom been investigated. In this work the applicability of chitin, chitosan as adsorbents for removal excess fluoride from drinking water was studied. The effects of various physical-chemical parameters such as pH, adsorbent dose, initial fluoride concentration and the presence of other ions on adsorption of fluoride were studied.

**Keywords:** fluoride, chitin, chitosan, biosorption, defluoridation.