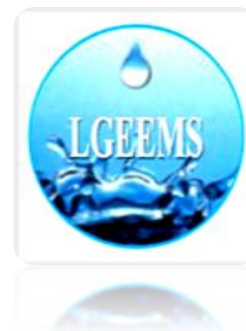




UNIVERSITE KASDI MARBAH OUARGL  
FACULTE DES SCIENCES APPLIQUEES  
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES



**Mémoire**

**Master Académique**

**Domaine : Sciences et Techniques**

**Filière : Génie des Procédés**

**Spécialité : Génie de l'Environnement**

**Présenté Par : AYACHI OMAR Asma**

**THÈME :**

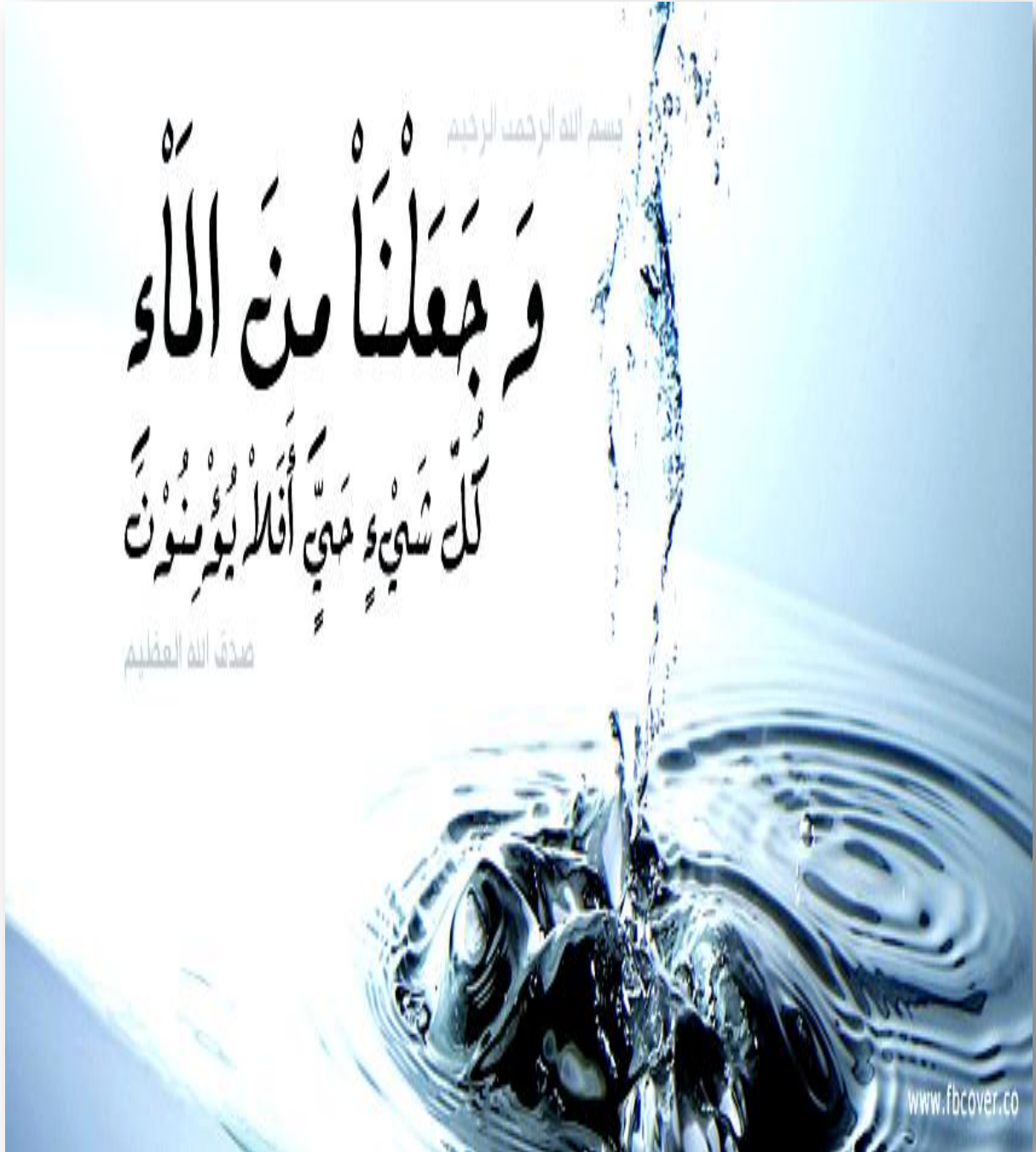
**Défluoruration des eaux potables d'Ouargla :  
Cas de la poudre d'os et de la chaux**

**Soutenue publiquement le : 06 / 06 /2017**

**Devant le jury:**

<b>SEGNI Ladjal.</b>	(Pr)	Président	UKM Ouargla
<b>SAGGAI Sofiane</b>	(M.C.A)	Examineur	UKM Ouargla
<b>BAOUIA Kais</b>	(M.C.B)	Examineur	UKM Ouargla
<b>MESSAÏTFA Amar</b>	(Pr)	Encadreur	UKM Ouargla

**Année Universitaire : 2016 /2017**





*Dédicace*

*A ma chère famille du petit au grand*

*A mes enseignants et professeurs du primaire à l'université*

*A toutes mes amies*

*Je dédie ce modeste travail*

*ASMA*

---

# Remerciements

En premier lieu, Je remercie notre DIEU, notre Créateur pour m'avoir donné la force pour accomplir ce travail.

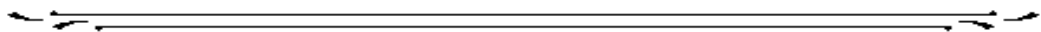
Je souhaite adresser ici mes chaleureux sentiments de gratitude et de remerciement à mon encadreur **Pr. MESSAITFA Amar**, gratitude et reconnaissance pour leur aide, leur encadrement dont il est bénéficié durant toute notre scolarité. Pour son encouragement, ses conseils précieux, sa disponibilité, ses suggestions Pertinentes, ses critique constructives et surtout pour sa patience tout au long de réalisation de ce mémoire. J'ai été toujours satisfait par sa pédagogie et sa modestie qui m'ont grandement permis de surmonter les difficultés et faire face aux autres problèmes rencontrés afin de bien achever ce travail.

**Je remercie vivement les membres de ce respectueux jury :**

- Monsieur le Professeur **LADJEL Segni**. Je suis très honoré que vous ayez accepté la présidence du jury de ce Mémoire. Vous trouvez ici l'expression de mes sincères remerciements et soyez assuré de ma profonde gratitude Le DC.
- Monsieur Le DC. **SAGGAI Sofiane**, votre venue en tant qu'examineur m'honore, je suis très reconnaissante et je vous adresse mes vifs remerciements.
- Monsieur Le DC. **BAOUIA Kais**, votre venue en tant qu'examineur m'honore, je suis très reconnaissante et je vous adresse mes vifs remerciements.

**Je désire aussi, exprimer mon essentiel remerciement :**

- A tous les travailleurs du Centre scientifique de recherche Surtout "**Melle Meftah Siham**"
- A directrice de laboratoire D'analyses et d'essais microbiologiques et physico-chimiques "**Mme Chafia Abdennour**"
- A Mes vifs remerciements s'adressent aussi au Ma sœur et mon cher ami "**Ben Haoude Zahrat El Oul**".
- Enfin je remercie tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour l'aboutissement de ce travail.



## LISTE DES FIGURES

Figure N°	Titre	Page
Figure 1.	Localisation des 30 pays affectés par la fluorose endémique	10
Figure 2.	Cas extrême de la fluorose osseuse (ostéofluorose)	12
Figure 3.	Illustration d'une fluorose osseuse de la main d'un tailleur Sénégalais après 15 années d'exposition à une eau de boisson contenant plus de 4 mg/l de F <sup>-</sup> (Pontié et al., 2006)	13
Figure 4.	Cas d'une fluorose dentaire (Email tacheté)	14
Figure 5.	Procédés et techniques de traitement mises en œuvre pour réduire la teneur en fluorures dans les eaux potables	17
Figure 6.	Représentation schématique d'une unité d'électrocoagulation	20
Figure 7.	Principe de l'osmose inverse	22
Figure 8.	Notion de retentât et de dialysat	23
Figure 9.	Principe d'un électrodialyseur	24
Figure 10.	Courbe d'étalonnage du standard	32
Figure 11.	Evolution de la concentration du fluorure résiduel en fonction de la masse de poudre d'Os calcinée à 500 °C	36
Figure 12.	Evolution du pH du filtrat en fonction de la masse de poudre d'os calcinée à 500 °C	38
Figure 13.	Evolution de la conductivité électrique (en mS/cm) en fonction de la masse de charbon d'os calcinée à 500 °C	39
Figure 14.	Evolution de la concentration résiduel en fonction de la masse de poudre d'os calcinée à 105 °C	40
Figure 15.	Variation du pH en fonction de la masse de poudre d'os calcinée à 105 °C	41
Figure 16.	Variation de la conductivité électrique en fonction de la masse de charbon d'os calcinée à 105 °C	41
Figure 17.	Evolution de la concentration en fluorure résiduel en fonction de la masse de chaux utilisée	42
Figure 18.	Evolution des rendement de défluoruration en fonction de la masse de chaux utilisée	43
Figure 19.	Evolution du pH en fonction de la masse de chaux utilisée	44
Figure 20.	Evolution de la conductivité électrique en fonction de la masse de chaux	45

## LISTE DES FIGURES

Figure N°	Titre	Page
Figure 1.	Localisation des 30 pays affectés par la fluorose endémique	10
Figure 2.	Cas extrême de la fluorose osseuse (ostéofluorose)	12
Figure 3.	Illustration d'une fluorose osseuse de la main d'un tailleur Sénégalais après 15 années d'exposition à une eau de boisson contenant plus de 4 mg/l de F <sup>-</sup> (Pontié et al., 2006)	13
Figure 4.	Cas d'une fluorose dentaire (Email tacheté)	14
Figure 5.	Procédés et techniques de traitement mises en œuvre pour réduire la teneur en fluorures dans les eaux potables	17
Figure 6.	Représentation schématique d'une unité d'électrocoagulation	20
Figure 7.	Principe de l'osmose inverse	22
Figure 8.	Notion de retentât et de dialysat	23
Figure 9.	Principe d'un électrodialyseur	24
Figure 10.	Courbe d'étalonnage du standard	32
Figure 11.	Evolution de la concentration du fluorure résiduel en fonction de la masse de poudre d'Os calcinée à 500 °C	36
Figure 12.	Evolution du pH du filtrat en fonction de la masse de poudre d'os calcinée à 500 °C	38
Figure 13.	Evolution de la conductivité électrique (en mS/cm) en fonction de la masse de charbon d'os calcinée à 500 °C	39
Figure 14.	Evolution de la concentration résiduel en fonction de la masse de poudre d'os calcinée à 105 °C	40
Figure 15.	Variation du pH en fonction de la masse de poudre d'os calcinée à 105 °C	41
Figure 16.	Variation de la conductivité électrique en fonction de la masse de charbon d'os calcinée à 105 °C	41
Figure 17.	Evolution de la concentration en fluorure résiduel en fonction de la masse de chaux utilisée	42
Figure 18.	Evolution des rendement de défluoruration en fonction de la masse de chaux utilisée	43
Figure 19.	Evolution du pH en fonction de la masse de chaux utilisée	44
Figure 20.	Evolution de la conductivité électrique en fonction de la masse de chaux	45

## LISTE DES PHOTOS

Photos N°	Titre	Page
Photo 1.	. Caractéristiques physiques de $\text{Ca}(\text{OH})_2$	24
Photo 2.	Caractéristiques physiques de NaF utilisé	25
Photo 3.	Caractéristiques physiques de NaF utilisé	25
Photo 4.	Caractéristiques de l'étuve utilisé	26
Photo 5.	Caractéristiques du four pasteur	26
Photo 6.	Résultat de séchage et de calcination des os	26
Photo 7.	Broyage des os	27
Photo 8.	Tamissage des poudres d'os	27
Photo 9.	Essai de relargage des ions par les poudres d'os à l'eau Ultra pur	28
Photo 10.	Balance de précision pour la pesée de poudre d'os	28
Photo 11.	Homogénéisation du mélange eau - poudre d'os	29
Photo 12.	Préparation des échantillons pour l'analyse des ions fluorures	30
Photo 13.	Multi-paramètre	30
Photo 14.	Spectrophotomètre UV-Vis	31
Photo 15.	Spectrophotomètre d'analyse de $[\text{F}^-]$	31
Photo 16.	Préparation des échantillons pour l'analyse des ions fluorures	32

# *Chapitre.1*



*Généralités sur le fluor*



## Généralités sur le fluor

### I.1. Introduction

Comme tout oligo-élément, le fluor est indispensable et bénéfique pour l'organisme humain, à de faibles concentrations, mais toxique à plus fortes doses. A partir de 0,5 mg/l, en ions fluorure, l'eau joue un rôle prophylactique, mais dès 0,8 mg/l, le risque de fluorose, dentaire et squelettique, débute et devient fort au-dessus de 1,5 mg/l. Par ailleurs, il faut tenir compte, que la norme admise varie dans un domaine de concentration de 0,7 à 1,5 mg/l pour des températures de 12 à 25 °C.

### I.3. Carte d'identité

Du latin, le fluor signifiant fondre; il est découvert en 1886 par Henri Moissan. De masse atomique 18,988 g/mole et de numéro atomique  $Z=9$  ( $1s^2, 2s^2, 2p^5$ ). Il est le premier élément de la famille des halogènes, dans la classification de Mendeleïev. C'est un gaz jaune-verdâtre inflammable et à odeur irritant caractéristique voisine de celle de l'ozone. Il se liquéfie au voisinage de la température de l'azote liquide et se solidifie vers -220 °C.

Par sa grande réactivité (plus électronégatif) et de l'absence d'un électron sur une orbitale proche du noyau, lui procurant un niveau énergétique élevé et des propriétés chimique et biologiques très remarquables. Il oxyde tous les métaux sauf l'or, le platine et l'iridium (Rodier et Coll., 2005).

#### I.3.1. Caractéristiques physiques

Le fluor est l'un des éléments les plus abondants de la croûte terrestre (Pontie et al., 2006). Il occupe la 13<sup>ème</sup> place dans l'ordre d'abondance (Taylor, 1964; Wedepohl, 1974), soit 0,027 à 0,032% de l'écorce terrestre (Fleischer, 1953; Pedro et Delmos, 1970 et Chekhachir et al., 1991). Ces principales caractéristique physiques, sont consignées dans le tableau 1 suivant:

**Tableau II.1.** Principales caractéristique physiques du fluor (Chekhachir et al., 1991)



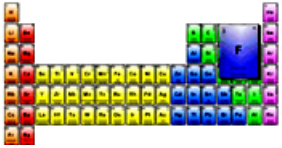
Caractéristiques	Valeurs
Nombre atomique	9
Point de fusion (°C)	-223
Point d'ébullition (°C)	-187
Demi-rayon de l'ion (°A)	1,36
Potentiel d'ionisation (eV)	17,42
Potentiel de restitution (V)	2,87

### I.3. 2. Caractéristiques chimiques

C'est l'halogène le plus électronégatif de tous les éléments; c'est par conséquent un oxydant extrêmement puissant. En effet, il gagne naturellement un électron en passant à l'état très stable d'ions fluorures. C'est principalement pour cette raison, que le fluorure est présent dans le sol, dans les eaux et dans les aliments. Il forme, pour la plupart, des complexes ioniques métalliques solubles dans l'eau, sauf ceux formés avec l'aluminium, le plomb et le magnésium qui sont insolubles ou difficilement solubles.

En raison de sa réactivité et de sa grande activité chimique, le fluor n'existe pratiquement jamais à l'état libre mais sous forme de fluorures en association avec d'autres éléments (le calcium, l'aluminium, le sodium, ...etc) (Samb, 2004). Ses propriétés physiques et chimiques sont présentées au tableau 2 suivant:

**Tableau 2.** Propriétés physiques et chimique du fluor (David, 2009)

Nome	Fluor
Symbole chimique	F <sub>2</sub>
Fluor à l'état liquide à - 196 °C.	
Fluor a état solide	
Placement au tableau périodique	
Rayon atomique (F <sup>-</sup> )	0,71 pm
Rayon ionique (F <sup>-</sup> )	133 pm
Électronégativité	3,98
Série chimique	Halogène
Couleur	Jaune verdâtre clair
Masse atomique	18,998403163 g/mol
Masse volumique	1,696 g/l
Température critique	-129,02 °C
Nombre d'oxydation	-1
Configuration électronique	2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>
Structure cristalline	Cubique
Point d'ébullition	-188,12 °C (1 atm)

## I.4. Sources de fluor

### I.4.1. Sources naturelles :

En dehors des contaminations anthropiques, les sources naturelles ont, pour la plupart, une origine géologique (Travi, 1993). C'est le cas des eaux souterraines des réservoirs de granite, de gneiss, de certains bassins sédimentaires ainsi, que des eaux géothermales qui concentrent de fortes teneurs en ions fluorures.

Par sa grande affinité aux éléments métalliques qu'il l'entoure, le fluorure sous trouve sous forme combiné dans de nombreux minerais. On le rencontre sous forme de fluorine ( $\text{CaF}_2$ ), le plus abondant et la principale source de fluor à l'état naturel, avec une teneur d'environ (49%). La cryolithe ( $\text{Na}_3(\text{AlF}_6)$ ), une autre source de minerai riche en fluorures, avec une teneur approximative de 54%. Le fluoro-apatite ( $\text{CaF}_2 \cdot 3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ), principale source des engrais phosphatés, et la biotite ( $(\text{Mg,Fe})_2\text{Al}_2(\text{K,H})(\text{SiO}_4)_2$ ) contiennent par contre, des quantités variables mais faibles (3 à 4%) de fluor. Dans les roches métamorphiques et magmatiques acides, les concentrations en fluor, restent comprises entre 0,2 et 0,7 mg/l (Diop et al., 1993). Ces minéraux étant peu solubles dans l'eau, et c'est pourquoi que la concentration en ions fluorure dans les eaux de surface est faible (Pontie et al., 2006). Cependant, la capacité chimique de l'eau à solubiliser le fluor (O.M.S., 1972; Raop, 1988) et les caractéristiques physico-chimiques de certains sels et des nappes d'eau (températures élevées par exemple), en contact de ces roches (Pontie et al., 2006), favorisent leurs dissolutions. Les caractéristiques physiques de certains composés de fluorure sont présentées dans le tableau 3.

**Tableau 3.** Caractéristiques physiques de certains composés de fluorure (Alya et Hijazi, 1988)

Composés	Température de fusion (°C)	Température d'évaporation (°C)	Densité (g/ml)	Solubilité (1g/100 ml d'eau à 18 °C)
NaF	995	1704	2,79	4,22
KF	856	1502	2,48	92,3
$\text{MgF}_2$	1263	2227	-	$1,3 \times 10^{-5}$
$\text{CaF}_2$	1418	2500	3,18	$1,8 \times 10^{-3}$
LiF	848,11	1693	2,64	0,13

Sous forme particulière, les particules détachées des sols, sont entraînées dans l'atmosphère par les vents ambiants et peut être véhiculées dans les eaux naturelles de surface (barrage, lac, rivière, eau de mer,...). 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 (Pontie et al., 2006). La teneur en fluorure des précipitations dépend, de la nature et de degré de liberté des polluants atmosphériques qu'elles contiennent.

### I.4.2. Les sources anthropiques :

L'utilisation intensive des engrais phosphatés (fluorapatite), d'insecticides ou d'herbicides, contenant des fluorures, en tant que constituant essentiel ou sous forme d'impuretés (cryolite, fluorosilicate de baryum), induit généralement une pollution des ressources en eau aux alentours des sols traités (Mazet, 2002).

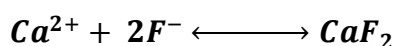
Les industries de l'acier, de l'aluminium, du verre, de la fabrication de briques et de tuiles, de la poterie et du ciment, la production de substances chimiques fluorées, la fonderie, le soudage et le brasage des métaux, représentent également une source potentielle de contamination en fluorure. Les émissions gazeuses tels que, le HF ou le SiF<sub>4</sub> (Chakhachir et al., 1991), peuvent se solubiliser au contact d'un milieu aqueux et intégrer le cycle de l'eau. Environ 23500 tonnes de fluorures inorganiques sont libérées des sources anthropiques chaque année au Canada (Environnement Canada, 1993), alors que l'estimation pour les sources volcaniques du monde entier est de 60 à 6000 kt par an (Symonds et al., 1988). Dans l'état de Washington, aux USA, des teneurs élevées en fluorure ont été constatées, dans les puits situés aux alentours du site industriel (Burkhalter et al., 1984).

### I.5. Chimie du fluor dans les eaux

L'eau de boisson représente la principale source d'apport en fluor pour l'organisme (Rozel, 2012). Les aliments en apportent aussi (Messaïtfa, 2008; Belmabdi, 2009; Belmabdi et Messaïtfa, 2011; Belmabdi et Messaïtfa, 2014; Baoui, 2017). Indispensable à l'homme, il est pratiquement présent dans tous les tissus et en particulier dans l'os, le cartilage, l'émail dentaire et la thyroïde.

#### I.5.1. Les eaux souterraines

Les eaux souterraines se chargent en fluor, après lessivage de roches phosphatées, probablement par dissolution des apatites fluorées. Le niveau de saturation des eaux dépend principalement du déplacement de l'équilibre de formation de la fluorine (CaF<sub>2</sub>) :



La teneur en calcium, l'équilibre des eaux en calcite (CaCO<sub>3</sub>), gypse (CaSO<sub>4</sub>, 2H<sub>2</sub>O) et la formation de complexes calciques (CaSO<sub>4</sub>, CaHCO<sub>3</sub><sup>+</sup>, CaCO<sub>3</sub>), sont des facteurs importants pour le déplacement de cet équilibre (Pontie et al., 2006).

Si l'augmentation de la teneur en fluorure dans les eaux, de surface et souterraine, devenue un fléau mondial, l'UNICEF classe les eaux de 27 pays, parmi eu l'Algérie (OMS, 1972), ayant des teneurs en fluorure supérieure à 1,5 mg/l.

Comparativement aux eaux de surface (rivières et lacs, ...), et en raison des caractéristiques physico-chimiques et géologiques des roches réservoirs ou encore le climat; les eaux souterraines contiennent plus des teneurs en ions fluorures (WHO, 2002). Les fortes ou les faibles concentrations en fluorure, peuvent se produire en fonction de la nature des roches (WHO, 2006). Les eaux riches en fluor se rencontrent généralement dans les bassins sédimentaires, les zones de socle cristallins et les régions volcaniques (Pierre, 2002). L'hydrodynamique du système aquifère, joue un rôle important, en fonction du temps de contact eau - roche. Ainsi, lorsque le flux des eaux souterraines est relativement lent, une nette augmentation des teneurs en substance dissoute (TDS) et en fluor, est observée. Le rôle du climat est donc très important. Les faibles précipitations des régions arides, entraînent généralement des temps de transfert de l'eau souterraine plus longs que dans les zones humides. Par ailleurs, en région aride, l'évaporation des eaux superficielles et des sols, susceptibles de s'infiltrer, est aussi un facteur important de l'augmentation des concentrations en fluorure des eaux souterraines (Pierre, 2002).

### **I.5.2. Les eaux de surface :**

Dans les eaux naturelles de surface, la présence de fluorures, est surtout liée aux rejets des unités de production d'acide phosphorique, d'engrais phosphatés et de la fabrication d'aluminium. Les eaux de mer contiennent environ 1 mg/l, tandis que les rivières et les lacs, présentent généralement des teneurs inférieures à 0,5 mg/l.

# *Chapitre.11*



## *Toxicité du fluor : Impacts sanitaires*

## **Toxicité du fluor : Impacts sanitaires**

### **II.1. Introduction**

Le fluorure est pratiquement présent dans tous les aliments, à des teneurs variables. Les céréales (Haikel et al., 1986), les poissons (Malde et al., 1997), le sel (Martinez-Mier et al., 2005), le thé (Cao et al., 2006; Safer, 2006; Messaïtfa, 2008; Belmabdi, 2009; Belmabdi et Messaïtfa, 2011; Belmabdi et Messaïtfa, 2014; Baouia et Messaïtfa, 2015; Baouia, 2017) et les boissons (Jimenez-Farfan et al., 2004), les dattes (Messaïtfa, 2008; Belmabdi, 2010; Belmabdi et Messaïtfa, 2014; Baouia et Messaïtfa, 2015; Baouia, 2017), sont les aliments les plus riches en fluorure. Ainsi, les ions fluorures ingérés, sont rapidement absorbés à partir du tractus gastro-intestinal sous forme d'acide fluorhydrique (Whithord, 1994). Après absorption, le fluorure est rapidement distribué sous forme ionique par la circulation systémique. Il est rapidement éliminé du plasma par distribution et rétention dans les tissus minéralisés (Whithord, 1994). La partie qui échappe à l'incorporation dans les os et les dents, est excrétée rapidement dans les urines (Samb, 2004).

Le fluorure accumulé dans les tissus ne sont remis en circulation que très lentement. Ainsi, le contenu total en fluorure dans la dentine et les os tend donc à augmenter au cours de la vie (Ekstrand et al., 1990).

Bien que bénéfique (Prévention de la carie dentaire) et que son intoxication chronique soit rare; une prise excessive en fluorure, au-dessus des niveaux admissibles (1,5 mg/l), mène à la fluorose dentaire et squelettique (Onyango et al., 2004; Samb, 2004). L'intoxication de l'homme, se fait en consommant les boissons et les végétaux contaminés, mais aussi parfois par le contact direct avec la poussière du minerai des gisements phosphatiques (Haikel et al., 1986).

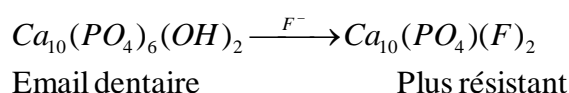
### **II.2. Effets bénéfique du fluorure :**

Malgré son intoxication grave, à fortes doses, le fluorure comme tout oligo-élément, à faibles concentrations, est bénéfique pour l'organisme humain. A partir de 0,5 mg/l, en ion



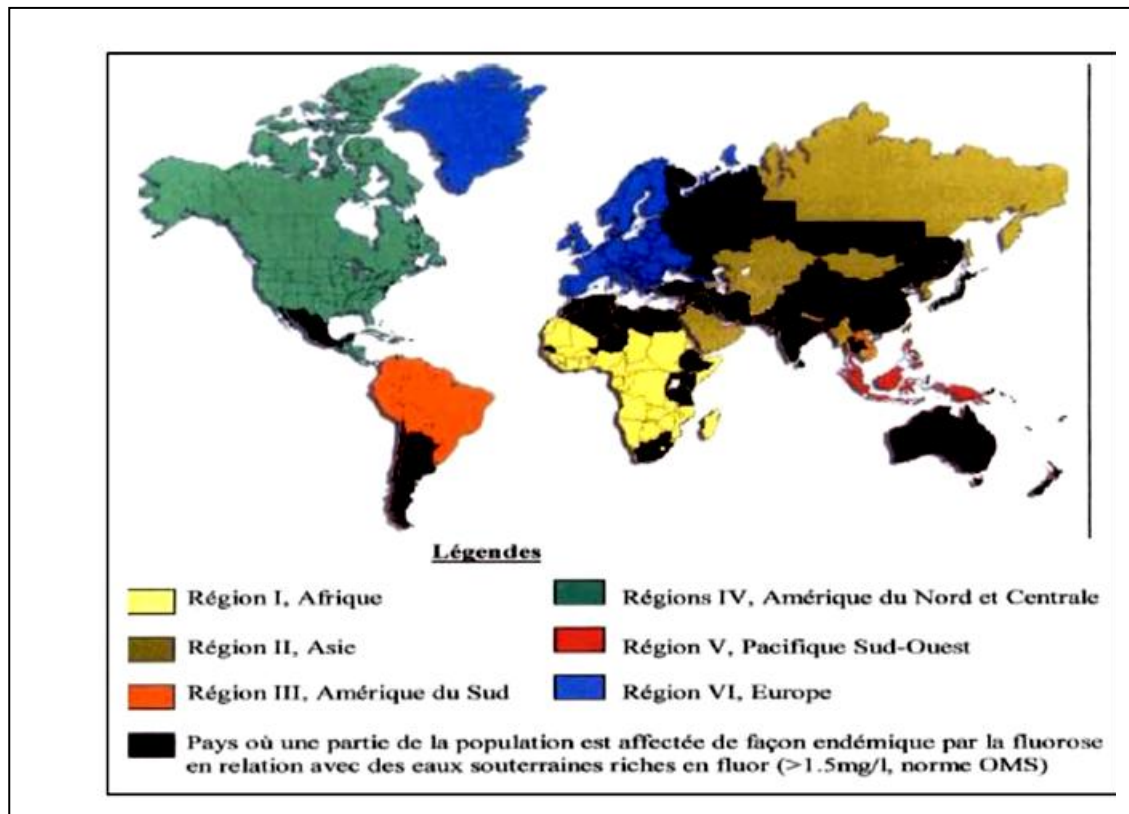
fluorure, l'eau joue un rôle prophylactique,; mais dès 0,8 mg/l, le risque de fluorose débute et devient fort au-dessus de 1,5 mg/l (OMS, 2002). Ainsi selon cet organisme, la consommation d'une eau dont la concentration en ions fluorures supérieure à 1,5 mg/l, peut conduire aux effets indésirables, telle que l'ostéoporose, de troubles cardiaques, psychiques et même des dégâts génétiques (Yang et Dluhy, 2002).

Les ions fluorures possèdent un fort tropisme pour les dents et l'os. Ils agissent sur la minéralisation de la dent et la protège contre la carie dentaire (Chavassieux et Meunier, 1995) et renforce la densité osseuse, selon le mécanisme réactionnel suivant :



### II.3. Fluorose :

La prévalence de la fluorose a augmenté depuis 1945 (Lewies et Limeback, 1996). Parmi les cinquantaines de pays signalés ayant des concentrations en fluor supérieur à 1,5 mg/l, dans les eaux de consommation; le problème de la fluorose endémique concerne environ 30 pays répartis à travers les cinq continents. Dans les années quatre-vingt, une estimation montrait que près de 260 millions de personnes, dans le monde, consommaient une eau contenait plus de 1 mg/l de fluor. De nos jours, la fluorose endémique affecte autour de 5 millions d'habitants dans le Mexique (Yeddou, 1995). En Chine, on enregistre, environ 38 millions de personnes souffrant de la fluorose dentaire et 1,7 millions souffrant de la fluorose osseuse plus grave. En Inde, on estime autour de 25 millions de personnes, dont 1 million de fluorose osseuse; soit 4% de la population est atteinte par fluorose aigue (Kumar et Susheela, 1995). En englobant d'autre population comme le Sénégal, le Niger, l'Ethiopie, le Kenya, la Tanzanie et l'Afrique du sud, le Maroc, l'Algérie, la Turquie, l'Argentine; le total de la population mondiale atteinte de fluorose, excède les 70 millions (Figure 1).



**Figure 1.** Localisation des 30 pays affectés par la fluorose endémique

#### II.4. Métabolisme du fluor

Le fluorure ingéré est rapidement absorbé à partir du tractus gastro-intestinal sous forme d'acide fluorhydrique (Giambo et al., 1995). La vitesse d'adsorption dépend toutefois de leur solubilité aqueuse. En effet, le NaF est plus rapidement absorbé que le CaF<sub>2</sub> et le monofluorophosphate disodique (Na<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>F) (McIvor, 1990). Il est à noter que le fluorure est facilement transféré par le placenta de la mère au fœtus (OMS, 1984).

Après absorption, les fluorures sont rapidement distribués, sous forme ionique, par la circulation systématique. Il est principalement excrété par l'urine. Chez les humains adultes, environ 50 à 75 %, d'une dose orale de fluorure se retrouvent dans l'urine après 24 heures ingestion (Spencer et al., 1970; Ekstrand, et al., 1977; Spencer et al., 1981; Whithord, 1994). Dans des conditions d'exposition constantes, l'excrétion urinaire correspond assez bien aux niveaux de fluorure dans l'eau potable.

L'élimination corporelle quotidienne par la transpiration, la salive, le lait maternel et les fèces, étant faible (Whitford, 1990; Van Rensburg, 1979; Ekstrand et al., 1984). Entre 6 et 10% des doses ingérées seraient excrétées par les selles (Whithord, 1994). Ils correspondent généralement aux fluorures non absorbés.

Environ 99% du fluorure total présent dans le corps se situe dans les tissus calcifiés (les os et les dents), où il se substitue aux ions hydroxyles ( $\text{OH}^-$ ) dans l'hydroxyapatite pour former la fluorapatite (Hamilton, 1992; Grynepas, 1990). Le fluorure accumulé dans les tissus minéralisés ne sont remis en circulation que très lentement. Le contenu total en fluorures dans la dentine et les os tend donc à augmenter au cours de la vie.

## **II.5. Effet du fluor sur l'organisme**

La fluorose est la conséquence de l'accumulation progressive de fluor dans les tissus calcifiés. Elle se traduit par des altérations dentaires irréversibles. La fluorose osseuse est essentiellement d'origine hydrotellurique (sols riches en phosphates, eaux de boisson) (Saraux et al., 1994), comme il peut être due à une intoxication professionnelle (inhalation de gaz fluorés ou de particules riches en fluor) (Lauwerys et al., 2007).

### **II.5.1. Intoxication aiguë :**

L'ingestion d'une grande quantité de fluor, durant une long terme, peut entraîner chez les humains, des nausées, des vomissements, des douleurs abdominales, de diarrhée, de fatigue, de somnolence, de coma, des convulsions, d'arrêt cardiaque et de la mort (Kaminsky et al., 1990; Whitford, 1990; Augenstein et al., 1991). Les effets sont plus sévères après ingestion des sels de fluorure les plus solubles. On estime (Whitford, 1990) que la DL100 (Dose Létale) du fluorure chez un adulte moyen était de 32 à 64 mg/kg (sous forme de NaF) et on a signalé le décès d'enfants après ingestion de seulement < 5 à 30 mg/kg.

### **II.5.2. Intoxication chronique :**

L'intoxication chronique est plus répandue que l'intoxication aiguë. Il n'apparaît qu'à la suite d'ingestion prolongée et à des doses élevées en fluor (7 à 10 mg/l). Cette intoxication est observée principalement chez les populations habitants au voisinage des industries de raffinage de l'aluminium. Les manifestations générales de cette intoxication, sont

principalement :

- Altération au niveau du squelette,
- Troubles nerveux,
- Altération de la fonction rénale,
- Manifestation dentaires

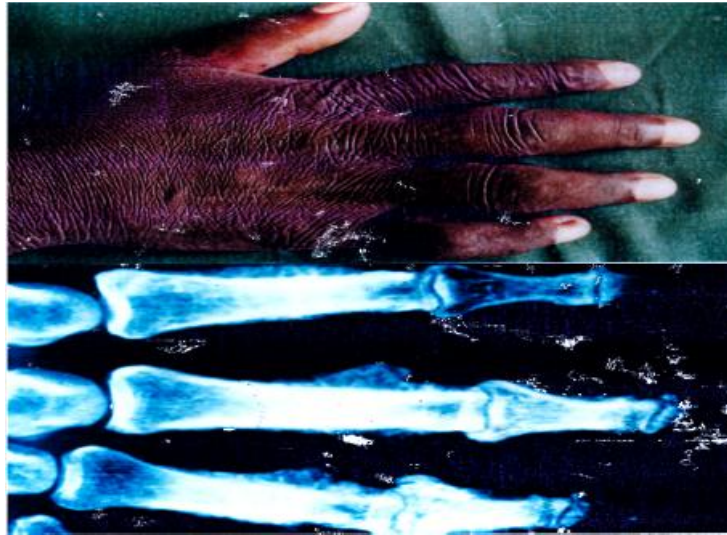
### I.5.2.1. Fluorose osseuse :

La fluorose osseuse, résulte d'une intoxication prolongée par de fortes quantités de fluor. Elle est cliniquement latente et se découvre par radiologie. Les principaux signes cliniques sont les douleurs osseuses périphériques, souvent, masquées par les douleurs neuropathiques, et les déformations osseuses des os longs avec une augmentation du risque de fracture par fragilité osseuse. Une fluorose osseuse se traduisant par une déformation du squelette, l'ostéopéotrose (Figure 2). C'est une maladie grave, caractérisée par une masse osseuse basse et des altérations des os, c'est-à-dire la décalcification du tissu osseux ou l'os devient poreux, léger, friable et cassant (Meunier et al., 1989; OMS, 1994; Cree et al., 2003; Kanis et al., 2004). Les symptômes les plus sévères tendent à toucher la colonne vertébrale dans les parties inférieures et portantes du corps (Gruber et Baylink, 1991).



**Figure 2.** Cas extrême de la fluorose osseuse (ostéofluorose)

Des atteintes plus graves encore concernant les os et les articulations (fluoroses osseuses), sont observés lorsque l'eau contient plus de 7 mg/l (Figure 3). La radiographie de la main, laisse apparaître des excès de matière au niveau des articulations. Il s'agit d'une accumulation 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 (Sy et al., 1996; Pontié et al., 2006)



**Photo : 3.** Illustration d'une fluorose osseuse de la main d'un tailleur Sénégalais après 15 années d'exposition à une eau de boisson contenant plus de 4 mg/l de  $\text{F}^-$  (Pontié et al., 2006) Smith et Hodge, (1959), ont résumé les effets biologiques du fluor en fonction des concentrations (Tableau 4) :

**Tableau 4.** Effets du fluor en fonction des concentrations

Concentration	Milieu	Effet
2 ppm	Air	Végétation endommagée
1 ppm	Eau	Réduction des caries
> 2 ppm	Eau	Email tacheté
8 ppm	Eau	10% ostéosclérose
20 à 80 mg/jour	Eau ou air	Fluorose paralysante
50 ppm	Eau ou nourriture	Affectations thyroïdiennes
100 ppm	Eau ou nourriture	Retard de croissance
< à 125 ppm	Eau ou nourriture	Affections rénales
2,5 à 5 gr	Dose critique	Mort

Aucun traitement de la fluorose n'est actuellement disponible, si ce n'est que l'aspect préventif (arrêt de la consommation des aliments et des eaux fluorées). Certaines études radiologiques (Zakraoui et al., 1987), montrent une régression possible des lésions après de nombreuses années après l'arrêt de l'intoxication. La triple association de calcium, vitamine D<sub>3</sub> et de l'acide ascorbique, semble (Farley et al., 1990) favoriser la régression des signes de fluorose dentaire et osseuse chez des enfants âgés de 6 à 12 ans.

### II.5.2.2. Fluorose dentaire :

La fluorose dentaire est une atteinte d'ordre esthétique, résultant d'un apport excessif de fluorures durant la période de développement dentaire. Sur le plan clinique, la fluorose dentaire, se caractérise par des tâches opaques et ternes sur l'émail qui peut être strié, moucheté ou piqueté ou prendre une coloration jaune à marron foncé (Figure 4).



**Figure 4.** Cas d'une fluorose dentaire (Email tacheté)

Pour Alvarez et al., (2009) (in Rozel, 2012), les premières fluoroses très modérées en denture permanente, peuvent apparaître lorsque les apports en fluor excèdent 0,05 à 0,07 mg/Kg/j. Au delà (supérieur à 1,5 mg/jour chez l'enfant et supérieur à 0,1 mg/kg chez le nourrisson), le risque de développer des lésions est évident. Il est généralement admis que le risque de fluorose dentaire apparaît pour une exposition prolongée à une concentration comprise entre 1,5 à 4 mg/l. Pour l'eau de boisson, il est estimé, qu'à partir de 1,5 mg/l, le risque de fluorose dentaire peut apparaître et au-delà de 3 mg/l, la fluorose osseuse est susceptible de se produire à long terme.

Au Sénégal, comme dans de nombreux pays du monde, certaines études (Pontié et al, 2006), montrent qu'à partir de 2 mg/l, tous les enfants sont atteints et que 60 % d'entre eux ont des fluoroses graves pour des teneurs voisines de 4 mg/l. La carence en fluor peut

entraîner des caries dentaires et, éventuellement, une ostéoporose. la supplémentation en fluor de l'eau qui contient < 1 ppm, réduit l'incidence des caries dentaires.

### **II.5.2.3. Manifestations neurologiques :**

Les manifestations neurologiques sont les conséquences d'une fluorose osseuse. Elles se définissent comme étant une radiculomyélopathie. Une intoxication plus grave génère des troubles psychiques qui peuvent conduire à la perte de la volonté, voire de la folie, surtout lorsque cette intoxication se produit durant la phase de croissance.

### **II.6. Fluorose endémique en Algérie :**

Malgré le peu de publications, certains travaux (Achour et Yousef, 2001; Safer, 2006; Messaïtfa, 2008; Saoud, 2009; Belmabdi, 2009; Belmabdi et Messaïtfa, 2011; Belmabdi et Messaïtfa, 2014), confirme qu'un pourcentage, non négligeable, d'habitants du sud algérien, sont atteints par la fluorose dentaire. Pinet et al. en 1961, a entrepris une enquête dans la région du Souf on montrant que pratiquement toute la population était atteinte de fluorose dentaire à degrés divers. Selon Poey et al. (1976), l'intoxication fluorée chronique dans la région du Souf (eau de boisson contenant 3 à 5 mg/l de fluor), provoque des modifications du bilan biologique. Ils attribuent cette intoxication fluorée à l'eau de boisson et à la consommation abondante de certains aliments riches en fluor, notamment les dattes et le thé. En 1980, une enquête menée par l'INSP (Institut National de Santé Publique), dont quelques résultats apparaissent au tableau 5.

**Tableau 5.** Pourcentage d'habitants atteints de fluorose dentaire au Sud Algérien

<b>Localité</b>	<b>Pourcentage (%)</b>
<b>Ouargla</b>	<b>44</b>
<b>EL-Oued (ville)</b>	20
<b>Laghouat</b>	3.2
<b>Ghardaïa</b>	<b>1.3</b>
<b>Tougourt (ville)</b>	18
<b>Ghardaïa</b>	<b>1.3</b>
<b>Djamaa</b>	<b>36</b>

# *Chapitre. III*



## *Procédés de défluoruration des eaux*



## Procédés de défluoruration des eaux

### III.1. Introduction

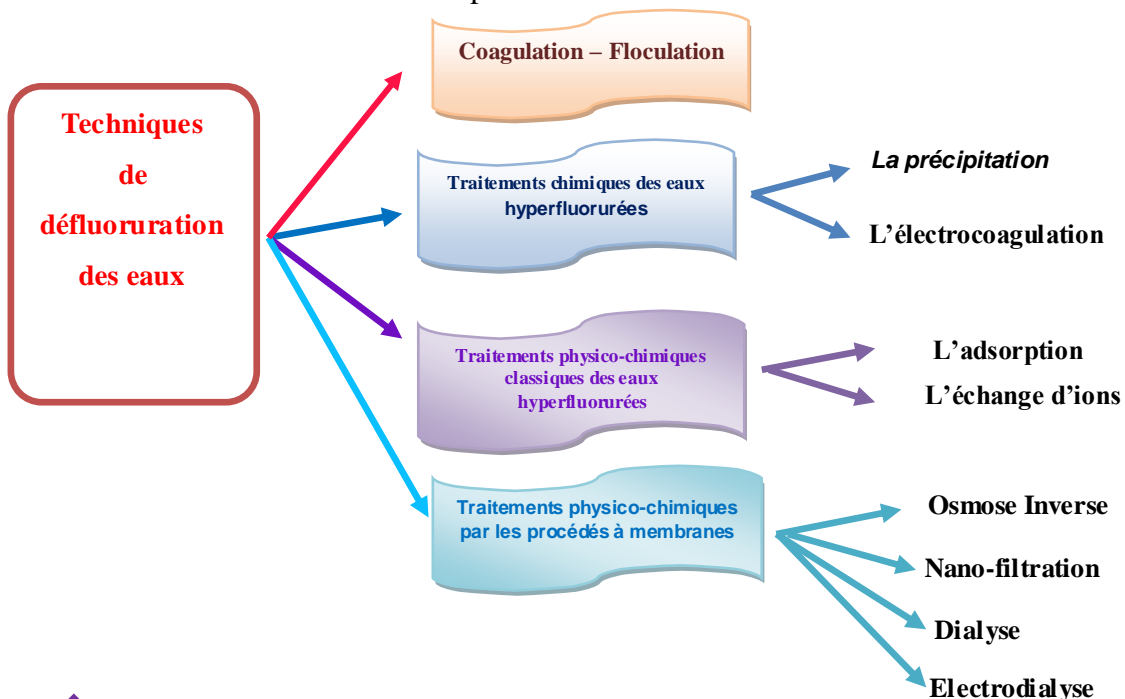
Le fluor est un élément chimique présentant un grand intérêt dans la prévention de la carie dentaire et bénéfique pour l'organisme et la santé humaine en générale à de faibles concentrations. Cependant, à des doses élevées, le fluor peut induire une intoxication aiguë, ou chronique à manifestation osseuse, rénale, nerveuse et surtout dentaire. La norme admise varie dans un domaine de concentration de 0,7 à 1,5 mg/L pour des températures de 12 à 25 °C.

Plusieurs procédés sont disponibles pour éliminer ou réduire l'excès de fluor conformément aux recommandations de l'OMS et la norme algérien (1,5 mg/l). La sélection de l'un de ces procédés dépend de la faisabilité technique, de la rentabilité technico économique et de la simplicité du procédé à retenir.

### III.2. Procédés de défluoruration

Les intoxications par les fluorures peuvent affecter aussi bien l'homme que la faune et la flore, qui vit dans les régions environnantes (Mountadar et al., 2000). De ce fait, le traitement des eaux de consommation, s'impose pour minimiser les risques sanitaires et diminuer le degré d'intoxication. Certes, de nombreux procédés ont été développés (Figure 5), mais leurs coût élevé limite leurs utilisation dans les pays en voie de développement.

**Figure 5.** Procédés et techniques de traitement mises en œuvre pour réduire la teneur en fluorures dans les eaux potables



Selon Sorg, (1978), le traitement à la chaux, est un procédé efficace pour des eaux à faible teneur en fluorure. Il présente l'avantage de réduire simultanément la dureté carbonatée des eaux dures. D'application facile et économique, comparativement à la résine échangeur d'ions, grand consommateur des produits de régénération (Bannoud 2001). L'osmose inverse, concurrente de la nanofiltration (Rumeau et Pontie, 1998), est d'une perméabilité non sélective (Bannoud 2001) et s'accompagne, comme l'électrodialyse, de forte consommation d'énergie (Poitie et al. 1995).

Par ailleurs, l'alternative par l'adsorption sur poudres d'os, semble plus avantageuse. Ont la capacité de produire de l'eau avec une concentration résiduelle inférieure à 0,1 mg/l pour une teneur en fluorures initiale de 12 mg/l (Samb, 2004).

Ces deux procédés, la précipitation à la chaux et l'adsorption sur poudre d'os, calcinée ou non, seront testés expérimentalement dans cette études et être développer d'avantage dans ce chapitre.

### **III.2.1. Procédé d'adsorption :**

L'adsorption se définit comme étant la propriété de certains matériaux à fixer sur leur surface interne ou externe des molécules qui sont ainsi retenues de façon plus ou moins irréversible. L'équilibre dépend de la concentration du soluté et de la surface du corps adsorbant. Il existe deux types d'adsorption:

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

Il s'agit d'un phénomène de surface, dont la capacité d'adsorption dépend de la surface spécifique du matériau, de la nature de la liaison adsorbant - adsorbat, du temps de contact, du pH et de la concentration initiale en ions fluorures. De nombreuses études de défluoruration des eaux en utilisant comme adsorbants, le sulfate d'aluminium (Mazounie et Mouchet 1984, NDAO et al., 1992), de l'alumine activée (Xu-Guo-Xun,1992), de la bentonite (Gourouza et al., 2013), du phosphate tricalcique (Mazounie et Mouchet, 1984; Pontie et al., 1996), du

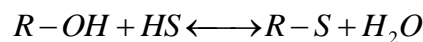
charbon actif ou alumine activée (Xu-Guo-Xun, 1992) ou d'argiles (Kau et al., 1998; Bar-Yosef et al., 1988), ont été testés et ayant données des résultats encourageants.

### III.2.2. La précipitation :

Le procédé de précipitation des ions fluorures est basé sur la formation de composés insolubles. On peut favoriser la précipitation des ions fluorures, sous forme de  $\text{CaF}_2$ , en ajoutant des coagulants comme, la chaux ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), le sulfate de calcium ( $\text{CaSO}_4$ ) ou le chlorure de calcium ( $\text{CaCl}_2$ ) .

### III. 2.3. L'échange d'ions :

L'échangeur d'ions est le procédé le plus indiqué dans le traitement des eaux. Il s'agit des matières granulaire, insolubles, comportant dans leur structure moléculaire des radicaux acides (-H) ou basiques (-OH), susceptible de permuter, sans modification apparente de leurs aspect physique et sans altération ou solubilisation. Les résines échangeurs d'ions, possèdent des anions ou des cations mobiles, susceptible d'être échangés réversiblement avec des anions de même nature. Pour défluorurer une eau, on la fait passer sur un échangeur anionique, fortement basique. On d'écrit la réaction qui a lieu sur la résine par l'équation suivante :



Où ;

R : représente un site échangeur sur la résine ;

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

Malheureusement, les résines actuelles sont souvent peu spécifiques pour ce type d'application (Pontié et al., 2006). En effet, l'affinité des échangeurs d'ions vis-à-vis de l'ion fluorure est généralement plus faible que pour les autres ions (Pontié et al., 2006) ; il s'en suit une élimination préalable de tous les autres anions, ce qui n'est pas toujours souhaitable on induisant une surconsommation de réactifs de régénération. Le tableau 6, présente la sélectivité de différents anions par rapport à la sélectivité d'ion hydroxyde pour deux types de résines anionique.

Tableau 6. Sélectivité relatives des anions sur une résine anionique forte (Poitié et al., 2006)

Anions	Type 1 [-CH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	Type2 [-CH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH]
OH <sup>-</sup>	1	1
I <sup>-</sup>	175	17
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	65	8
Cl <sup>-</sup>	22	2,3
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	6	1,2
F <sup>-</sup>	1	0.3

### III.2.4. L'électrocoagulation :

L'électrocoagulation, permet de flocculer les matières en suspension contenues dans une solution. Elle est basée sur la dissolution électrochimique d'une anode pour générer in-situ le coagulant. Les anodes en aluminium et en fer sont les plus utilisées. Elles présentent l'avantage d'être disponible et de bon marché, surtout pour les pays en voie de développement (Figure 6).

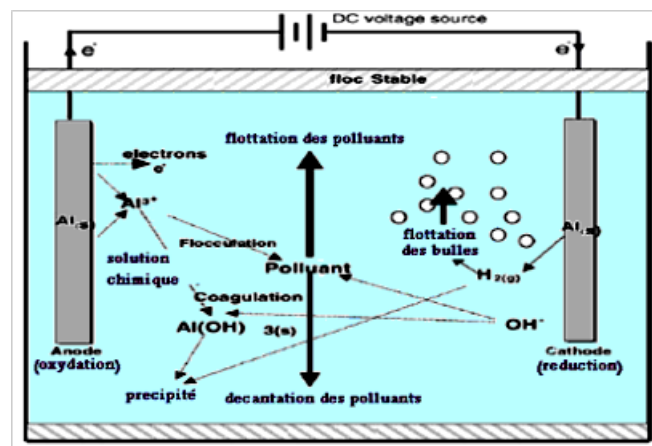


Figure 6. Représentation schématique d'une unité d'électrocoagulation

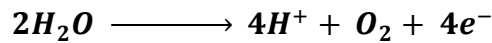
Dans le cas de l'utilisation d'une anode en aluminium, les réactions aux électrodes sont les suivantes :

#### 1. A l'anode :

- L'électrode métallique est oxydée et passe de l'état solide à l'état ionique en solution :

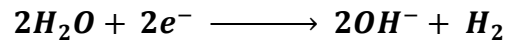


- L'oxydation de l'aluminium se faisant à des potentiels anodiques très positifs, l'eau est aussi oxydée selon la réaction:



### 2. A la cathode :

- En milieu basique, l'eau se réduit selon la réaction suivante :



- Les cations métalliques générés dans la solution, créent des complexes avec les ions hydroxydes:

- Les mono complexes :  $Al(OH)^{2+}$  ,  $Al(OH)_2^+$  ,  $Al(OH)_4^-$
- Les polycomplexes
- Les espèces amorphes et très peu solubles :  $Al_2O_3$  ,  $Al(OH)_3$

### III.2.5. Procédés membranaires :

Ils sont largement utilisés en industries chimiques, pharmaceutique, agro-alimentaires et dans le traitement des eaux et effluents. Ces procédés sont basés sur la mise en œuvre de membranes semi-perméables. Parmi les nombreux procédés à membranes, des expériences de défluoruration d'eaux destinées à la consommation humaine ont été menées en mettant en œuvre les procédés d'électrodialyse, d'osmose inverse (OI) et de nanofiltration (NF).

#### III.2.5.1. Osmose Inverse :

Le procédé "osmose inverse" présente un grand intérêt dans le dessalement des eaux. Elle permet d'éliminer la quasi totalité des sels minéraux présents en solution. Ainsi, pour les besoins en eau potable, il faut le reminéraliser par la suite.

Les membranes osmotiques sont perméables à l'eau, mais imperméables pour tous les corps dissous à l'état moléculaires ou les particules colloïdales ; c'est la raison pour laquelle on dit que ces membranes sont "semi-perméable". En effet, l'eau alimentant la membrane à un débit (Qa), sous une pression (pa), une pression osmotique ( $\pi_a$ ) et une concentration Ca ; se sépare en deux fractions, le perméat et le concentrât, à des débits Qp et Qc et des concentrations Cp et Cc, selon le principe indiqué sur la Figure 7 :

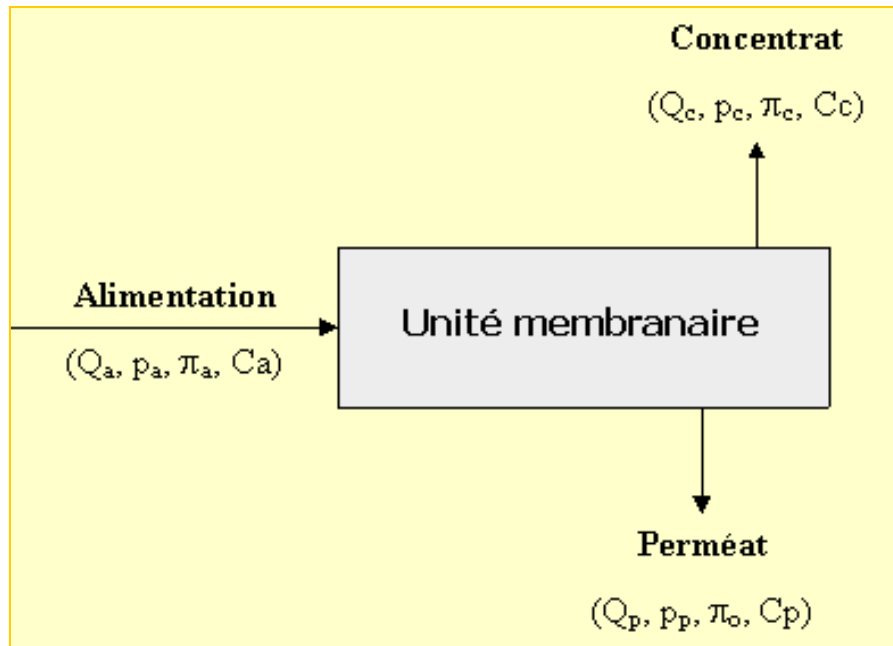


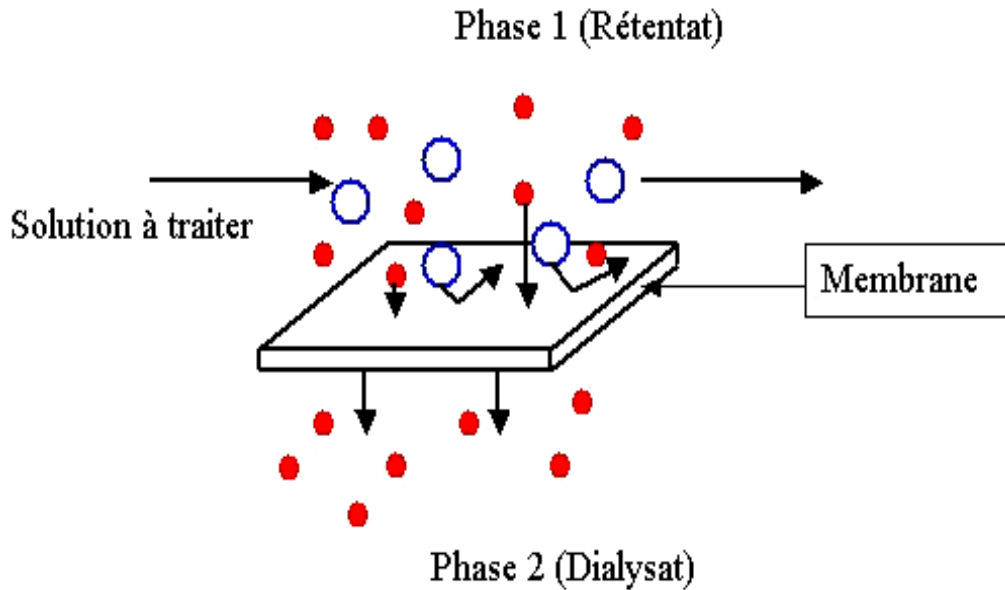
Figure 7. Principe de l'osmose inverse

### III.2.5.2. Nano-filtration :

Son principe est compris entre l'osmose inverse et l'ultrafiltration. La sélectivité est à la fois d'origine physique (convection) et chimique (solubilisation-diffusion). Sous certaines conditions la nanofiltration, permet non seulement une décontamination bactérienne totale, mais aussi d'éliminer préférentiellement les ions fluorures et de garder une minéralisation suffisante à l'eau (adoucissement partiel) et avec un coût inférieur à celui de l'osmose inverse.

### III.2.5.3. Dialyse :

Le terme dialyse désigne la diffusion d'un soluté à travers une membrane sélectivement perméable, tout en étant imperméable au solvant. La dialyse est donc un procédé de séparation membranaire dont le moteur est la différence de concentration des constituants dissous de part et d'autre de la membrane (Figure 8). Les solutés migrent pour égaliser les potentiels chimiques de part et d'autre de la membrane.



**Figure 8.** Notion de retentât et de dialysat

### III.5.3 Electrodialyse :

C'est une technique séparative à un transfert sélectif des ions à travers des membranes à perméabilité sélective pour les ions (Figure 9). Ainsi, seuls les anions peuvent traverser une membrane anionique (C), et seuls les cations peuvent traverser une membrane cationique (A). Les sels contenus dans l'eau à traiter, sont transférés, sous l'action du champ électrique, des compartiments de déconcentration vers les compartiments de concentration. On obtient alors d'un côté une saumure sur concentrée et de l'autre une eau douce.

Cette technique membranaire a été utilisée dès les années 60; elle est surtout intéressante pour le traitement des eaux saumâtres. Cependant, le coût énergétique de l'électrodialyse est directement fonction de la quantité de sel à éliminer.

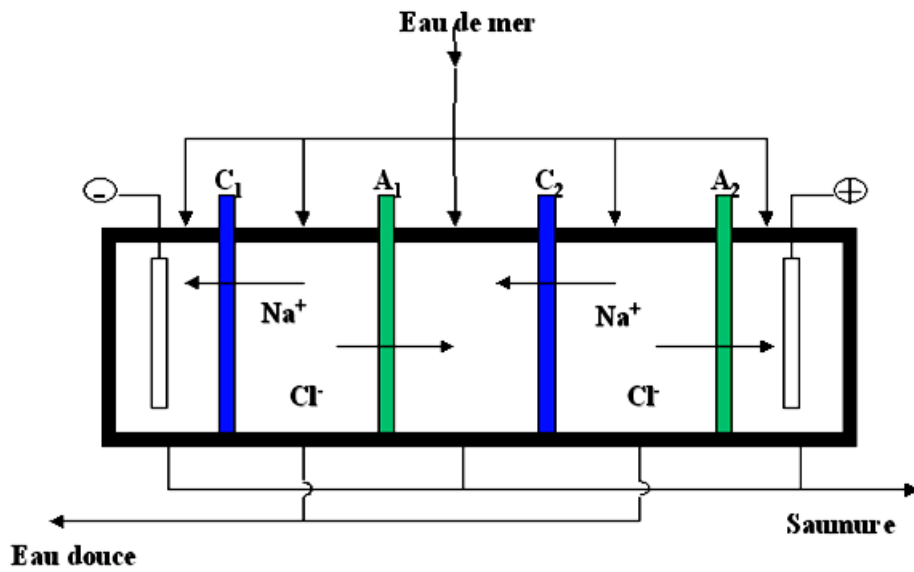


Figure 9. Principe d'un électrodialyseur



# *Chapitre. III*



## *Procédés de défluoruration des eaux*

## Procédés de défluoruration des eaux

### III.1. Introduction

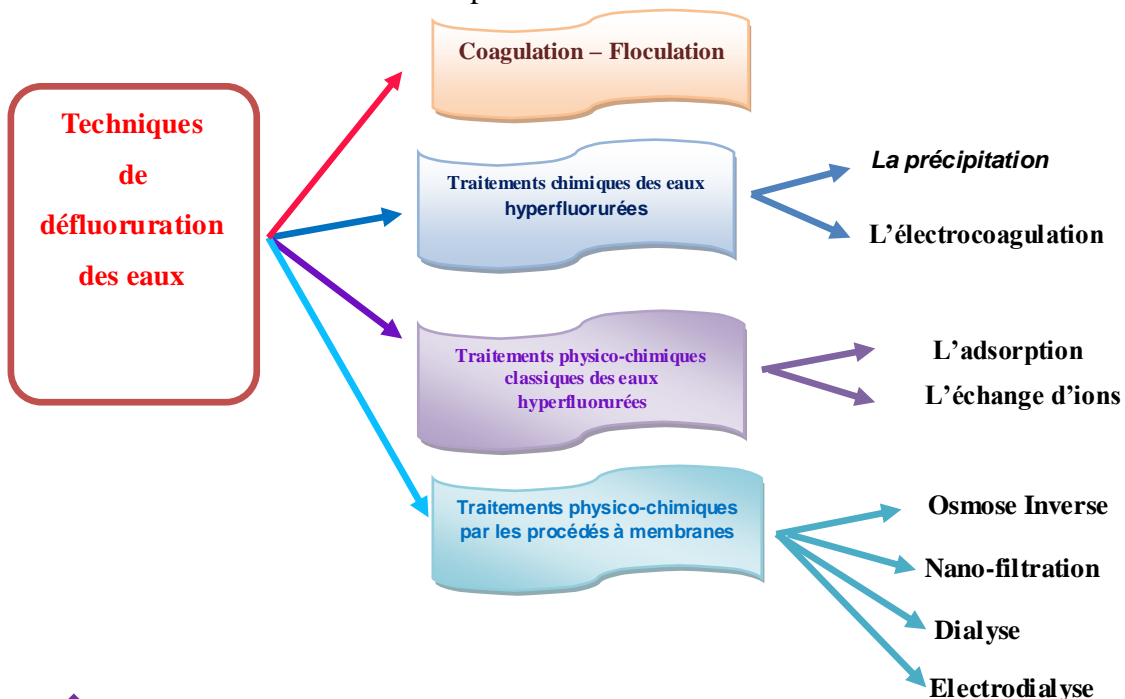
Le fluor est un élément chimique présentant un grand intérêt dans la prévention de la carie dentaire et bénéfique pour l'organisme et la santé humaine en générale à de faibles concentrations. Cependant, à des doses élevées, le fluor peut induire une intoxication aiguë, ou chronique à manifestation osseuse, rénale, nerveuse et surtout dentaire. La norme admise varie dans un domaine de concentration de 0,7 à 1,5 mg/L pour des températures de 12 à 25 °C.

Plusieurs procédés sont disponibles pour éliminer ou réduire l'excès de fluor conformément aux recommandations de l'OMS et la norme algérien (1,5 mg/l). La sélection de l'un de ces procédés dépend de la faisabilité technique, de la rentabilité technico économique et de la simplicité du procédé à retenir.

### III.2. Procédés de défluoruration

Les intoxications par les fluorures peuvent affecter aussi bien l'homme que la faune et la flore, qui vit dans les régions environnantes (Mountadar et al., 2000). De ce fait, le traitement des eaux de consommation, s'impose pour minimiser les risques sanitaires et diminuer le degré d'intoxication. Certes, de nombreux procédés ont été développés (Figure 5), mais leurs coût élevé limite leurs utilisation dans les pays en voie de développement.

**Figure 5.** Procédés et techniques de traitement mises en œuvre pour réduire la teneur en fluorures dans les eaux potables



Selon Sorg, (1978), le traitement à la chaux, est un procédé efficace pour des eaux à faible teneur en fluorure. Il présente l'avantage de réduire simultanément la dureté carbonatée des eaux dures. D'application facile et économique, comparativement à la résine échangeur d'ions, grand consommateur des produits de régénération (Bannoud 2001). L'osmose inverse, concurrente de la nanofiltration (Rumeau et Pontie, 1998), est d'une perméabilité non sélective (Bannoud 2001) et s'accompagne, comme l'électrodialyse, de forte consommation d'énergie (Poitie et al. 1995).

Par ailleurs, l'alternative par l'adsorption sur poudres d'os, semble plus avantageuse. Ont la capacité de produire de l'eau avec une concentration résiduelle inférieure à 0,1 mg/l pour une teneur en fluorures initiale de 12 mg/l (Samb, 2004).

Ces deux procédés, la précipitation à la chaux et l'adsorption sur poudre d'os, calcinée ou non, seront testés expérimentalement dans cette études et être développer d'avantage dans ce chapitre.

### **III.2.1. Procédé d'adsorption :**

L'adsorption se définit comme étant la propriété de certains matériaux à fixer sur leur surface interne ou externe des molécules qui sont ainsi retenues de façon plus ou moins irréversible. L'équilibre dépend de la concentration du soluté et de la surface du corps adsorbant. Il existe deux types d'adsorption:

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

Il s'agit d'un phénomène de surface, dont la capacité d'adsorption dépend de la surface spécifique du matériau, de la nature de la liaison adsorbant - adsorbat, du temps de contact, du pH et de la concentration initiale en ions fluorures. De nombreuses études de défluoruration des eaux en utilisant comme adsorbants, le sulfate d'aluminium (Mazounie et Mouchet 1984, NDAO et al., 1992), de l'alumine activée (Xu-Guo-Xun,1992), de la bentonite (Gourouza et al., 2013), du phosphate tricalcique (Mazounie et Mouchet, 1984; Pontie et al., 1996), du

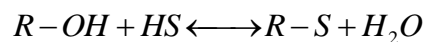
charbon actif ou alumine activée (Xu-Guo-Xun, 1992) ou d'argiles (Kau et al., 1998; Bar-Yosef et al., 1988), ont été testés et ayant données des résultats encourageants.

### III.2.2. La précipitation :

Le procédé de précipitation des ions fluorures est basé sur la formation de composés insolubles. On peut favoriser la précipitation des ions fluorures, sous forme de  $\text{CaF}_2$ , en ajoutant des coagulants comme, la chaux ( $\text{Ca(OH)}_2$ ), le sulfate de calcium ( $\text{CaSO}_4$ ) ou le chlorure de calcium ( $\text{CaCl}_2$ ) .

### III. 2.3. L'échange d'ions :

L'échangeur d'ions est le procédé le plus indiqué dans le traitement des eaux. Il s'agit des matières granulaire, insolubles, comportant dans leur structure moléculaire des radicaux acides (-H) ou basiques (-OH), susceptible de permuter, sans modification apparente de leurs aspect physique et sans altération ou solubilisation. Les résines échangeurs d'ions, possèdent des anions ou des cations mobiles, susceptible d'être échangés réversiblement avec des anions de même nature. Pour défluorurer une eau, on la fait passer sur un échangeur anionique, fortement basique. On d'écrit la réaction qui a lieu sur la résine par l'équation suivante :



Où ;

R : représente un site échangeur sur la résine ;

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

Malheureusement, les résines actuelles sont souvent peu spécifiques pour ce type d'application (Pontié et al., 2006). En effet, l'affinité des échangeurs d'ions vis-à-vis de l'ion fluorure est généralement plus faible que pour les autres ions (Pontié et al., 2006) ; il s'en suit une élimination préalable de tous les autres anions, ce qui n'est pas toujours souhaitable on induisant une surconsommation de réactifs de régénération. Le tableau 6, présente la sélectivité de différents anions par rapport à la sélectivité d'ion hydroxyde pour deux types de résines anionique.

Tableau 6. Sélectivité relatives des anions sur une résine anionique forte (Poitié et al., 2006)

Anions	Type 1 [-CH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	Type2 [-CH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH]
OH <sup>-</sup>	1	1
I <sup>-</sup>	175	17
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	65	8
Cl <sup>-</sup>	22	2,3
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	6	1,2
F <sup>-</sup>	1	0.3

### III.2.4. L'électrocoagulation :

L'électrocoagulation, permet de flocculer les matières en suspension contenues dans une solution. Elle est basée sur la dissolution électrochimique d'une anode pour générer in-situ le coagulant. Les anodes en aluminium et en fer sont les plus utilisées. Elles présentent l'avantage d'être disponible et de bon marché, surtout pour les pays en voie de développement (Figure 6).

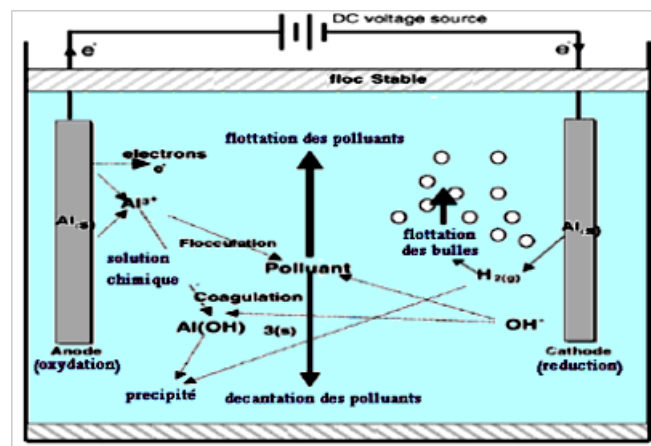


Figure 6. Représentation schématique d'une unité d'électrocoagulation

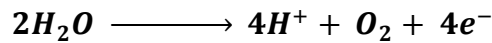
Dans le cas de l'utilisation d'une anode en aluminium, les réactions aux électrodes sont les suivantes :

#### 1. A l'anode :

- L'électrode métallique est oxydée et passe de l'état solide à l'état ionique en solution :

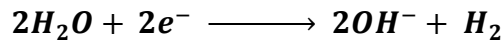


- L'oxydation de l'aluminium se faisant à des potentiels anodiques très positifs, l'eau est aussi oxydée selon la réaction:



### 2. A la cathode :

- En milieu basique, l'eau se réduit selon la réaction suivante :



- Les cations métalliques générés dans la solution, créent des complexes avec les ions hydroxydes:

- Les mono complexes :  $Al(OH)^{2+}$  ,  $Al(OH)_2^+$  ,  $Al(OH)_4^-$
- Les polycomplexes
- Les espèces amorphes et très peu solubles :  $Al_2O_3$  ,  $Al(OH)_3$

### III.2.5. Procédés membranaires :

Ils sont largement utilisés en industries chimiques, pharmaceutique, agro-alimentaires et dans le traitement des eaux et effluents. Ces procédés sont basés sur la mise en œuvre de membranes semi-perméables. Parmi les nombreux procédés à membranes, des expériences de défluoruration d'eaux destinées à la consommation humaine ont été menées en mettant en œuvre les procédés d'électrodialyse, d'osmose inverse (OI) et de nanofiltration (NF).

#### III.2.5.1. Osmose Inverse :

Le procédé "osmose inverse" présente un grand intérêt dans le dessalement des eaux. Elle permet d'éliminer la quasi totalité des sels minéraux présents en solution. Ainsi, pour les besoins en eau potable, il faut le reminéraliser par la suite.

Les membranes osmotiques sont perméables à l'eau, mais imperméables pour tous les corps dissous à l'état moléculaires ou les particules colloïdales ; c'est la raison pour laquelle on dit que ces membranes sont "semi-perméable". En effet, l'eau alimentant la membrane à un débit (Qa), sous une pression (pa), une pression osmotique ( $\pi_a$ ) et une concentration Ca ; se sépare en deux fractions, le perméat et le concentrât, à des débits Qp et Qc et des concentrations Cp et Cc, selon le principe indiqué sur la Figure 7 :

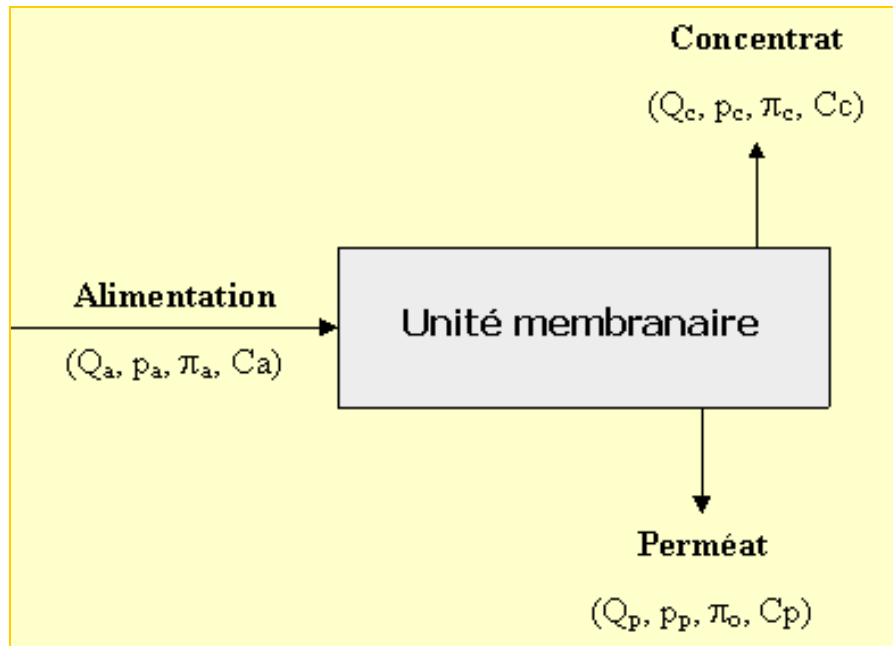


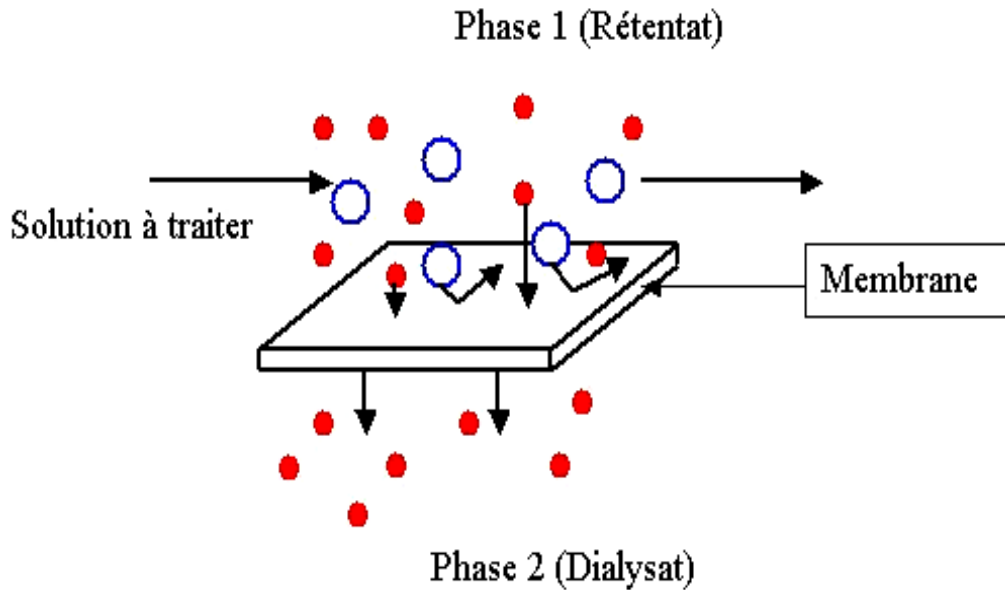
Figure 7. Principe de l'osmose inverse

### III.2.5.2. Nano-filtration :

Son principe est compris entre l'osmose inverse et l'ultrafiltration. La sélectivité est à la fois d'origine physique (convection) et chimique (solubilisation-diffusion). Sous certaines conditions la nanofiltration, permet non seulement une décontamination bactérienne totale, mais aussi d'éliminer préférentiellement les ions fluorures et de garder une minéralisation suffisante à l'eau (adoucissement partiel) et avec un coût inférieur à celui de l'osmose inverse.

### III.2.5.3. Dialyse :

Le terme dialyse désigne la diffusion d'un soluté à travers une membrane sélectivement perméable, tout en étant imperméable au solvant. La dialyse est donc un procédé de séparation membranaire dont le moteur est la différence de concentration des constituants dissous de part et d'autre de la membrane (Figure 8). Les solutés migrent pour égaliser les potentiels chimiques de part et d'autre de la membrane.



**Figure 8.** Notion de retentât et de dialysat

### III.5.3 Electrodialyse :

C'est une technique séparative à un transfert sélectif des ions à travers des membranes à perméabilité sélective pour les ions (Figure 9). Ainsi, seuls les anions peuvent traverser une membrane anionique (C), et seuls les cations peuvent traverser une membrane cationique (A). Les sels contenus dans l'eau à traiter, sont transférés, sous l'action du champ électrique, des compartiments de déconcentration vers les compartiments de concentration. On obtient alors d'un côté une saumure sur concentrée et de l'autre une eau douce.

Cette technique membranaire a été utilisée dès les années 60; elle est surtout intéressante pour le traitement des eaux saumâtres. Cependant, le coût énergétique de l'électrodialyse est directement fonction de la quantité de sel à éliminer.



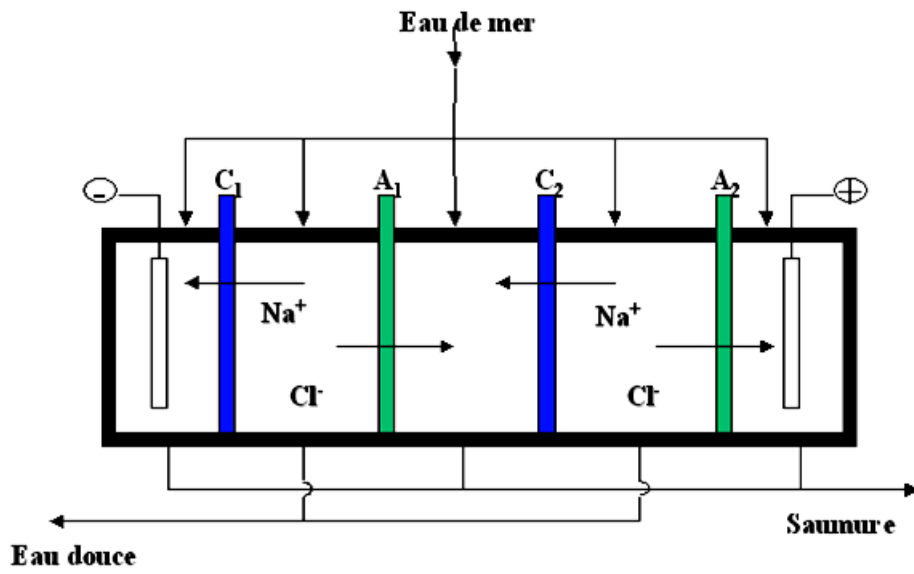


Figure 9. Principe d'un électrodialyseur

# *Chapitre. IV*



*Matériels et Méthodes*

## Matériels et Méthodes

Dans ce chapitre seront présentés les matériels, les procédés, les méthodes d'analyses et les réactives utilisées dans cette étude. Les essais ont été effectués au laboratoire de "Génie de l'Eau et de l'Environnement en milieu Saharien" de l'Université Kasdi Merbeh de Ouargla.

### IV.1. Choix du matériel d'étude

Pour des raisons pratiques, le matériel d'étude se compose d'une eau échantillonnée d'une forage d'eau potable à Ouargla, traitée par osmose inverse puis purifiée par bi-distillation (conductivité  $0,8 \mu\text{S}/\text{cm}$ ), des os frais de bœuf et de la chaux ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ). Les os sont des matières naturelles, disponibles et gratuites. Il s'agit des matières poreuses, composés d'hydroxyapatites ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ). D'après les analyses, tirées de la bibliographie (Map Diop, 2011), les os calcinés sont composés de:

- ✓ 57 à 80% de phosphate de calcium
- ✓ 6 à 10% de carbonate de calcium
- ✓ 7 à 10% de carbone activé.

De même, la chaux hydratée ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) est une matière minérale, à 97% de pureté (Photo 1). Il est moins chère, disponible et sans risque, dont les principales caractéristiques sont présentées dans le tableau 7.



- **Nom:** Calcium hydroxide
- **Formule:**  $\text{Ca}(\text{OH})_2$
- **M =** 74,09 g/mol
- **Pureté :** 96%

**Photo1.** Caractéristiques physiques de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$

**Tableau 7.** Principales caractéristiques de la chaux

Produits	Pureté	Impuretés en %			
		Fe <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Ca(OH) <sub>2</sub>	97%	0,1	0,005	0,005	0,05

Pour la solution de fluorure utilisée, elle est préparée à partir de fluorure de sodium (NaF), sous forme de poudre concentrée à 98,5% (Photo 2). Une concentration de 2 mg/l est préparée, soit 4,4 g de NaF est dissoute dans un litre d'eau de 0,8 µS/cm de conductivité.



- **Nom : Fluorure de sodium**
- **Formule : NaF**
- **M = 41.99 g/mol**
- **Pureté : 98,5%**

**Photo 2.** Caractéristiques physiques de NaF utilisé

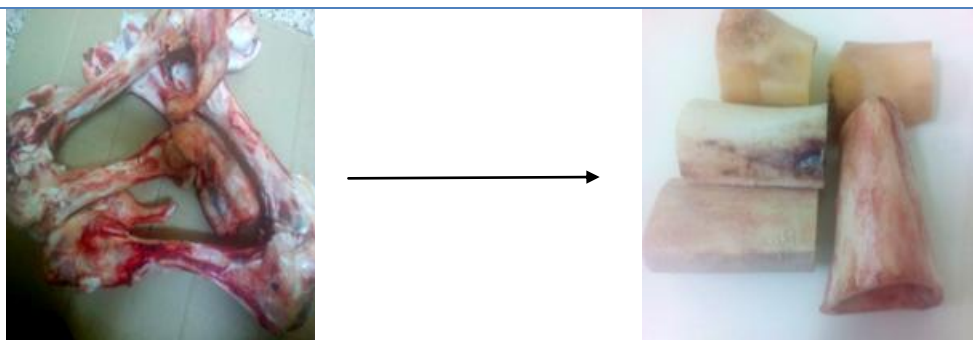
Ces deux produits, suscités, constituent la plate forme de cette étude de défluoruration.

## IV.2. Préparation de la poudre d'os

Pour évaluer l'efficacité de la poudre d'os à défluorurer une eau; une masse de 2 kg d'os frais de bœuf, récupérés à Ouargla, est répartie en 02 échantillons. La première, est portée à une température de 105 °C et la deuxième à 500 °C. La durée de séchage et de calcination est de 24 heures.

### IV.2.1. Etapes de la préparation de la poudre d'os

- **1<sup>er</sup> étape :** Nettoyage et rinçage des osseuse avec l'eau distillée (Photo 3).

**Photo 3.** Nettoyage et préparation des os

- **2<sup>ème</sup> étape** : Après nettoyage, un échantillon d'os est séché, pendant 24 heures, dans une étuve portée à une température de 105 °C (Photo 4). Le reste des os est calciné dans un four pasteur, porté à une température de 500 °C (Photo 5). Cette étape a pour but d'éliminer les matières organiques et les odeurs.



- **Modèle : Memmert –SN30**
- **Gamme des températures jusqu'à +250 °C**
- **Volume interne: 32 litres**

**Photo 4.** Caractéristiques de l'étuve utilisé



- **Modèle : VULCAN.3-1750A**
- **Poids : 55 kg**

**Photo 5.** Caractéristiques du four pasteur

Après calcination à 500 °C, les os étaient de couleur grisâtre, alors elles sont de couleur blanchâtre après séchage à 105 °C (Photo 6).



Etuve (105 °C)



Four pasteur (500 °C)

**Photo 6.** Résultat de séchage et de calcination des os

➤ 3<sup>ème</sup> étape : Broyage des os :

Cette étape à pour but de préparer la poudre d'os, comme adsorbant aux ions fluorures. Le broyage des os (Photo 7), est suivi par un tamisage sur un tamiseur, en inox à agitation mécanique (Photo 8), on obtenant des grains à différentes tailles granulométriques.

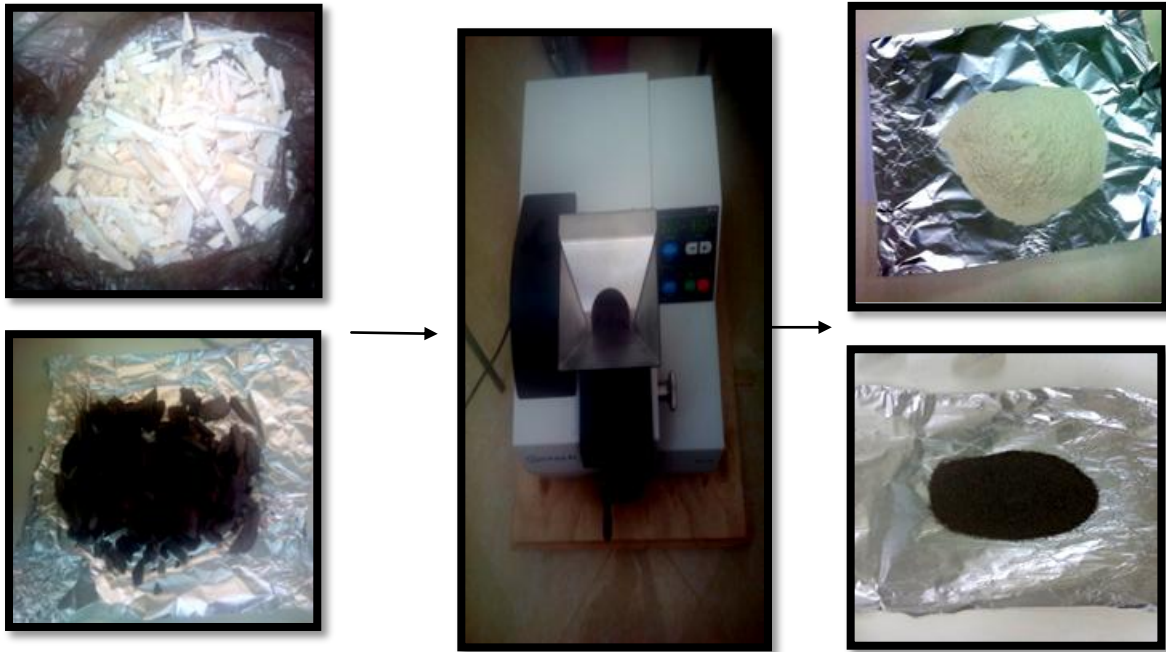


Photo 7. Broyage des os

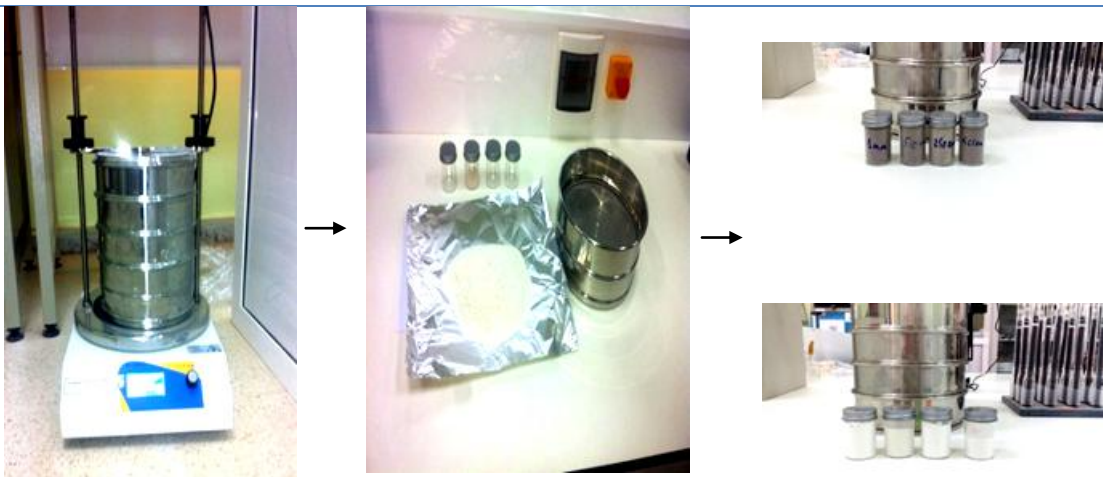


Photo 8. Tamisage des poudres d'os

➤ 4<sup>ème</sup> étape : Préparation de la poudre d'os à l'adsorption (Photo 9)

Avant les essais de défluoruration et dont l'objectif de minimiser le relargage des éventuels fluorures contenus dans les os, calcinées ou non, et comme suggère Comlan Dovonon et al., (2011), une masse de poudre d'os, de 125 µm de diamètre, est séjournée, pendant dix (10) minutes, dans de l'eau ultra pur (conductivité = 0,8 µS/cm) puis séchée à l'étuve à une température de 100 °C, pendant dix (10) minutes.



**Photo 9.** Lavage de la poudre d'os à l'eau Ultra pur

### IV.3. Description des techniques expérimentales

#### IV.3.1. Procédé d'adsorption sur poudre d'os

Les expériences d'adsorption des ions fluorures sur la poudre d'os, non calcinée (105 °C) et calcinée à 500°C, ont été effectuées, séparément, dans des flacons en polyéthylène de 50 ml, en mélangeant 40 ml d'eau à concentration connue en fluorure (1,91 mg/l) avec une masse de poudre d'os. Une balance (Photo 10), type "OHAUS - Explorer" (charge maximale 250 g), précision 0,01 mg, est utilisée pour la pesée des poudres d'os à utilisée dans le procédé de défluoruration.



- **Modèle : OHAUS – Explorer**
- **Performances élevées avec 0,01mg de lisibilité**
- **Capacités allant jusqu'à 220 g**
- **Équipé d'un écran tactile couleur**

**Photo 10.** Balance de précision pour la pesée de poudre d'os

La technique est basée sur le processus d'adsorption. Elle consiste à brasser une masse, allant de 1 à 6 g, de poudre d'os, calcinés ou non, dans une solution basique de NaF (pH initial = 9,51) contenant 1,91 mg/l de fluorure et d'une conductivité initiale de 10 mS/cm.

Les flacons sont placés sur un agitateur mécanique, type plateau vibrant (Photo 11), est agités lentement, pendant 24 heures, à vitesse constante pour assurer l'homogénéité et un meilleur contact au sein de l'ensemble solide - liquide.



Photo 11. Homogénéisation du mélange eau poudre d'os

### IV.3.2. Procédé de précipitation

Le procédé de précipitation, des ions fluorures, est basé sur la formation de composés insolubles et nécessitent une décantation et une filtration. L'expérimentation consiste à étudier les interactions, dans un état statique, entre la chaux ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) et une eau à concentration connue en fluorure (1,91 mg/l). Les essais sont réalisés dans des flacons en polyéthylène de 50 ml. Elle consiste à mettre en contact, dans chaque flacon, une masse de poudre de chaux allant de 1 à 6 g, avec 40 ml d'eau étudiée, contaminée par une concentration initiale en fluorure de 1,91 mg/l (Photo 12). Pour assurer l'homogénéité et un meilleur contact au sein de l'ensemble solide - liquide, les flacons sont placés sur un agitateur mécanique, type plateau vibrant, est agités doucement pendant 24 heures à vitesse constante.





**Photo 12.** Préparation des échantillons pour l'analyse des ions fluorures

Avant le dosage du fluorure, on prend soins, pour chaque expérience, de faire des mesures du pH et de la conductivité du filtrat. Un multi paramètre de type HANNA (Photo 13), est utilisé pour mesurer les paramètres physiques tels que la température, le pH et la conductivité.



- **Modèle : HANNA. HI 9829**
- **Type: multi-paramètre**
- **Paramètres mesurés: pH, conductivité, O<sub>2</sub> dissous**

**Photo 13.** Multi-paramètre

#### IV.4. Dosage des ions fluorures

Après 24 heures de mise en contact, eau - poudre d'os ou eau - chaux, les échantillons sont filtrés sur filtre millipore de 0,45  $\mu\text{m}$  de diamètre. Les teneurs en ions fluorures, avant et après réaction sur les poudres d'os ou par la chaux, ont été déterminées par Spectrophotomètre UV-Visible, type HACH, DR6000 (Photo 14), du Laboratoire de Génie de l'Eau et de l'Environnement en milieu saharien, de l'Université de Ouargla, grâce à l'action du réactif de SPADNS (solution de laque rouge de zirconium de couleur rouge). Ce réactif forme avec les ions fluorures un complexe zirconium-fluorure (ZrF) incolore. La concentration résiduelle en ions fluorures, est mesurée avec la DR6000 à une longueur d'onde, 580 nm après calibrage. La concentration est en mg/l, ce fait par une lecture directe.



- Marque : Hach
- Modèle : DR6000
- Gamme spectrale : 580 nm
- Précision :  $\pm 2$  nm

**Photo 14.** Spectrophotomètre UV-Vis

Pour plus de précision et de fiabilité, le fluorure dans nos échantillons ont été analysées une deuxième fois au laboratoire "D'analyses et d'essais microbiologiques et physico-chimiques" de Constantine par un Spectrophotomètre type "JENWAY 7305" (Photo 15).



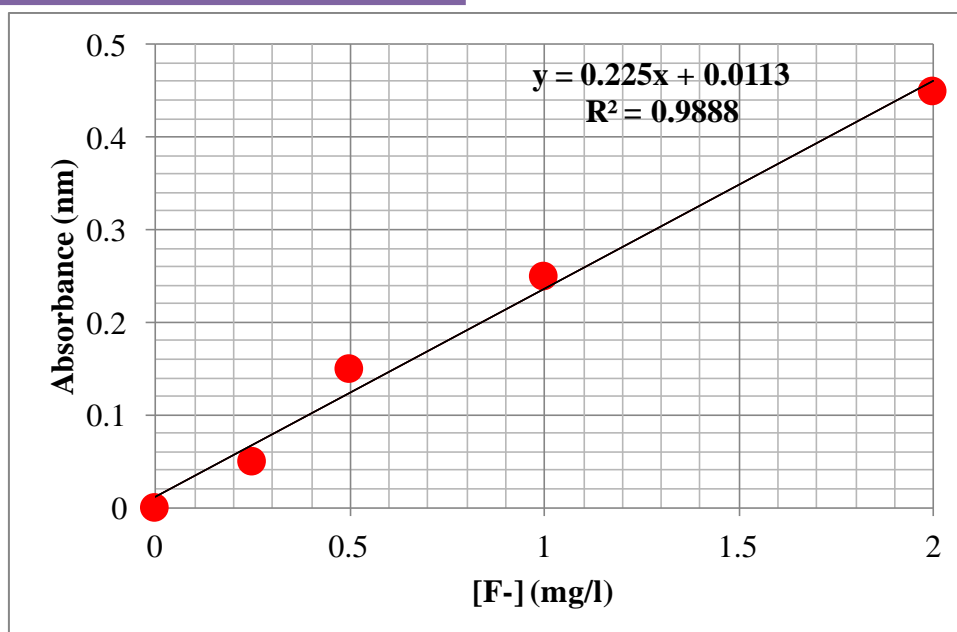
- Marque : JENWAY
- Modèle : 7305
- Lampe : Xénons
- Gamme spectrale : 198 à 1000 nm
- Précision :  $\pm 2$  nm
- Bande passâmes : 5 nm

**Photo 15.** Spectrophotomètre d'analyse de [F<sup>-</sup>]

Après étalonnage, le potentiel de l'échantillon à analyser est mesuré de la même manière que pour les étalons (Tableau 7 et Figure 10).

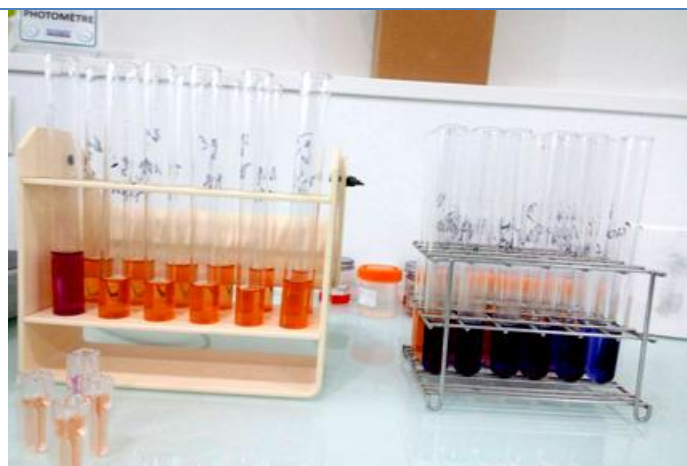
**Tableau 7.** Mesure des solutions d'étalonnage

Fluorures (mg/l)	0,1	0,25	0,5	1	2
Absorbance (nm)	0	0,05	0,15	0,25	0,45



**Figure 10.** Courbe d'étalonnage du standard

Comme dans le cas du Spectrophotomètre UV-Vis, type HACH, DR6000, cette méthode met en œuvre la réaction du fluorure avec une solution de laque rouge de zirconium (SPADNS). Le fluorure se combine avec une partie du zirconium pour former un complexe zirconium-fluorure (ZrF) incolore, induisant une diminution de la couleur en fonction de la concentration d'ion fluorure dans l'échantillon (Photo 16).



**Photo 16.** Préparation des échantillons pour l'analyse des ions fluorures

Avant l'analyse, chaque échantillon est ajouté de réactifs (1 ml de complexons Alizarine ( $C_{19}H_{15}NO_8$ ) + 1 ml de Nitrate de lanthane ( $La(NO_3)_3$ ) + 2,5 ml d'Acétone + 0,5 ml d'eau

distillé). On déduit la valeur inconnue de la concentration en fluorure par une lecture directe sur la courbe d'étalonnage ou par l'application de la relation suivante:

$$[F^-]_{mg/l} = \frac{Abs - 0,017}{0,217} \quad \text{Si : } Abs - 0,017 < 0, \text{ la concentration du fluorure} = 0$$

Où

*Abs* : Absorbance (nm)

# *Chapitre. V*



## *Résultats et discussions*

## Résultats et discussions

Les intoxications par les ions fluorures peuvent affecter aussi bien l'homme que la faune et la flore qui vit dans les régions environnantes (Mountadar et al., 2000). De ce fait, le traitement des eaux de consommation, s'impose pour minimiser les risques sanitaires et diminuer le degré d'intoxication. Nous avons envisagés, par cette étude comparative, un traitement de défluoruration des eaux par adsorption sur poudre d'os, calcinée ou non, et par précipitation chimique à la chaux ( $\text{Ca(OH)}_2$ ).

Certes, de nombreux procédés ont été développés, mais leurs coût élevés limitent sont utilisations dans les pays en voie de développement. Le traitement à la chaux est, d'après de nombreux auteurs (Sorg, 1978), est le seul traitement économique, facile à mettre en œuvre et efficace pour des eaux à faible teneur en ions fluorures. Il présente l'avantage de réduire en même temps la dureté carbonatée des eaux dures. Par ailleurs, il semble que la défluoruration sur poudres d'os, est beaucoup moins coûteux, disponible et sans risque. Ces capacités sont prouvées par de nombreux auteurs (Samb, 2004; Diawara et al., 2004).

### VI.1. Défluoruration par adsorption sur poudres d'os

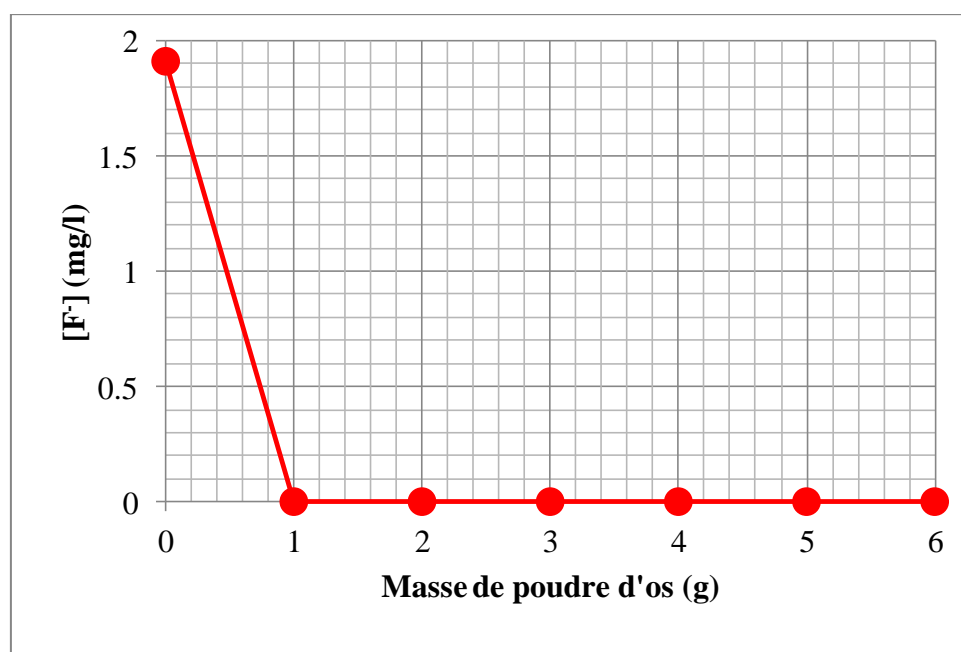
#### VI.1.1. Cas des os calcinés à 500 °C :

Les essais d'adsorption ont été effectués en conditions statiques en utilisant des flacons en matière plastique de 50 ml. Une masse, allant de 1 à 6 g de poudre d'os calcinés à été mélangée, séparément, avec 40 ml d'eau étudiée, contaminée avec une concentration initiale en ions fluorure, de 1,91 mg/l. Après 24 heures d'agitation, les échantillons sont filtrés sous vide, à l'aide d'une membrane de 0,45 $\mu\text{m}$  de porosité. On prend soin pour chaque échantillon de mesurer le pH final, la conductivité électrique et la teneur résiduelle en ion  $\text{F}^-$ .

Les résultats présentés dans la figure 12, montrent que la concentration en ions fluorures, dans le filtrat, a diminué jusqu'à 0 mg/l, et ce quelque soit le masse de charbon d'os utilisée (1 à 6 g). La capacité de défluoruration est de 1,91 mg de  $\text{F}^-$  / g d'os calciné, correspondant ainsi à un rendement de 100 %. Ce résultat confirme celle avait été trouvé par Piekos et Paslawska, (1998) et Moufti et al., (2004), on utilisant des cendres volantes de charbon. Diawara et al. (2004), ont rapporté des expériences de

défluoruration concluante en Inde avec des os calcinés à 600 °C. Les travaux de Samb, (2004), au Sénégal, montre ayant produire des eaux à concentration résiduelle inférieure à 0,1 mg/l pour une teneur initiale en fluorure de 12 mg/l.

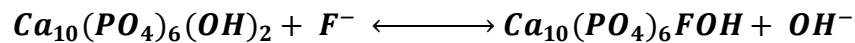
Par ailleurs, et malgré que les concentrations résiduelles en ions fluorures obtenues dans nos conditions (0 mg/l), soient toutes non conformes aux recommandations de l'OMS (1,5 mg/l); ce résultat est très intéressant pour la santé des habitants de notre région. En effet, les apports alimentaires, dattes, thé et aliments consommées, semble suffisante pour compenser le déficit et même suffire pour une carioprofylaxie efficace. Le thé est en effet une livraison localisée de fluorure pour la cavité buccale (Simpson et al., 2001), où 34 % de fluorure sont maintenus après rinçage par le thé; alors que les dattes et les aliments consommées, notamment les dattes (Messaitfa, 2008), serviraient les tissus osseux.



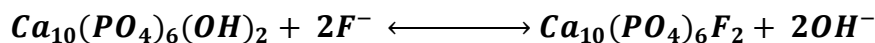
**Figure 11.** Evolution de la concentration du fluorure résiduel en fonction de la masse de poudre d'Os calcinée à 500 °C

Nos expériences ont permis d'atteindre des teneurs minimales en ions fluorures en dessous de la limite recommandée par l'OMS. L'élimination des ions fluorures, des eaux étudiées, on l'explique par le phénomène de substitution entre l'ion fluorure de l'eau et l'ion hydroxyde (OH<sup>-</sup>) des os. Le mécanisme d'adsorption, par substitution

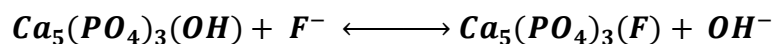
entre le fluor et l'une ou les deux groupes hydroxyles est expliqué selon les réactions proposées par Chidambaram et al., (2003) :



Où



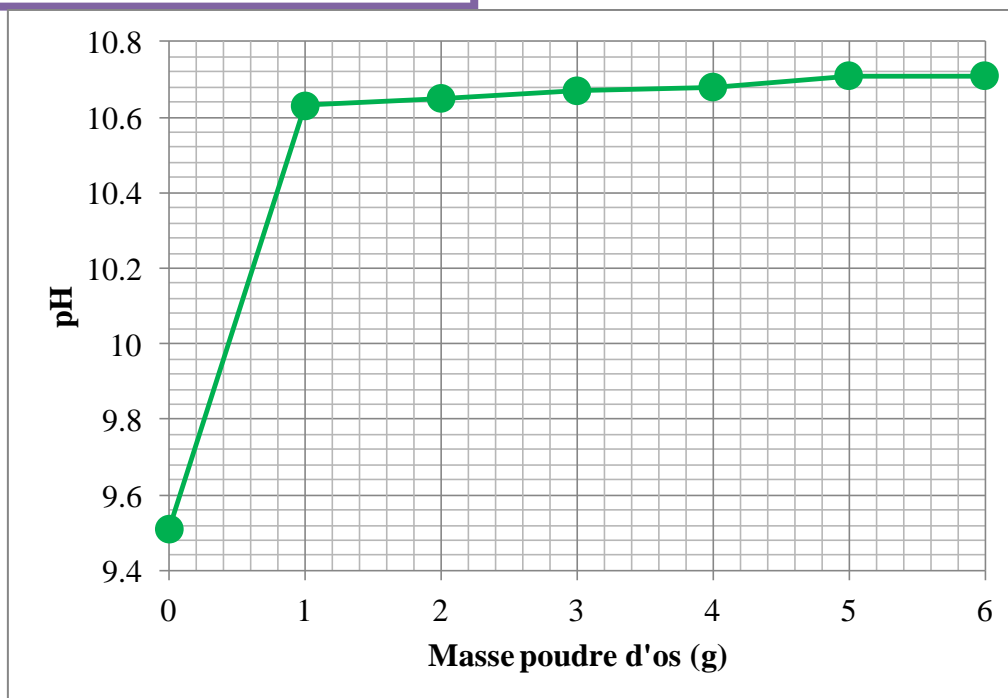
Pour Comlan Dovovon et al., (2011), cette réaction de substitution est de type :



Les travaux de Tine et al., (2008), montre que la réaction de substitution entre l'ion fluorure de l'eau et l'ion hydroxyde, des os calcinés, est une réaction d'ordre 1. La défluoruration sur les argiles, les travaux de Cousin, (1980), montre que le remplacement des ions hydroxyle par des ions fluorures, dans la structure de l'argile, est la seule possibilité d'échange.

Le pH est un paramètre très important dans ce phénomène. On note que la réaction entre et les os calcinés à 500 °C, pendant 24 heures, a conduit à une augmentation du pH de l'eau traitée. En effet, l'augmentation du pH (Figure 13), de 9,51 à 10,71, ne serait liée qu'à la libération des ions OH<sup>-</sup> contenus dans l'hydroxyapatite des os utilisés, confirmant ainsi le phénomène de substitution entre le F<sup>-</sup> et l'OH<sup>-</sup>.

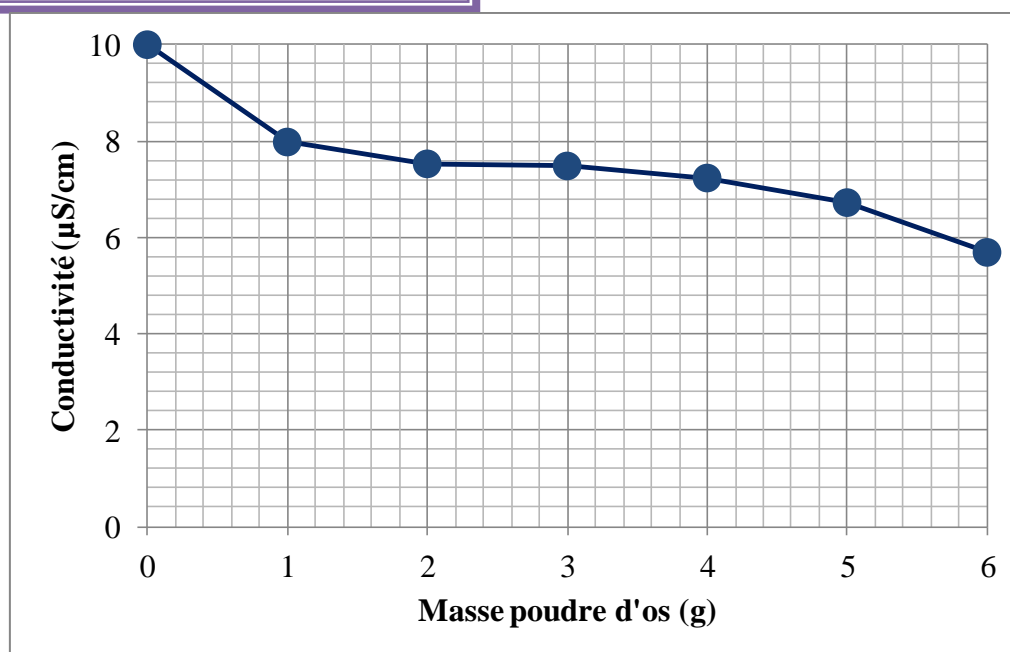




**Figure 12.** Evolution du pH du filtrat en fonction de la masse de poudre d'os calcinée à 500 °C

L'analyse de la courbe de pH, nous permet de distinguer deux périodes. La première, par une croissance rapide du pH, de 9,51 pour atteindre une valeur maximale de 10,71, soit une augmentation de 11 %; pendant que la concentration en ions fluorures diminue de 1,91 à 0 mg/l. De cet instant (deuxième phase), le pH reste constant quelque soit la masse de charbon d'os utilisée (1 à 6 g).

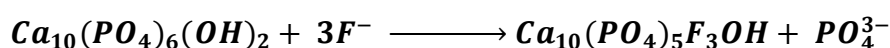
Le suivi de l'évolution de la conductivité électrique (Figure 14), en mS/cm, soutenu l'idée de substitution. La conductivité électrique décroît graduellement de 10 mS/cm pour atteindre la valeur de 7,98 mS/cm pour 1 g de charbon utilisé et de 5,69 pour 6 g de charbon, soit une diminution de plus de 43 % à l'équilibre.



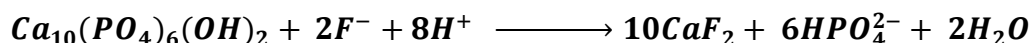
**Figure 13.** Evolution de la conductivité électrique (en mS/cm) en fonction de la masse de charbon d'os calcinée à 500 °C

### VI.1.2. Cas des os séchés à 105 °C

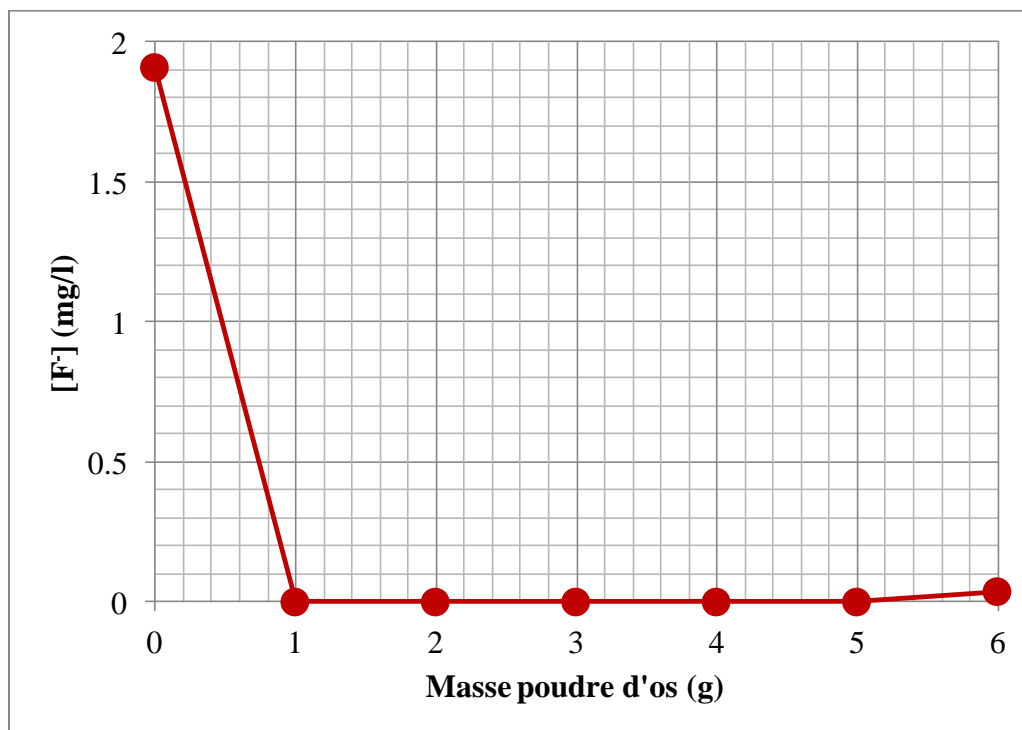
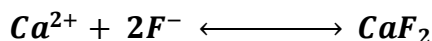
Comme dans le cas des os calcinés à 500 °C, le résultat de la défluoruration (Figure 15), est très promoteur et efficace. Bien que les résultats soient le même, et que la teneur en fluorure résiduel est de 0 mg/l, il semble que le mécanisme réactionnel, entre la poudre d'os calcinée à 500 °C et séchés à 105 °C, soit différent. En effet, et comparativement aux os calcinés à 500 °C, la défluoruration, sur des os séchés à 105 °C, conduit à une baisse sensible de pH. Cette diminution du pH (Figure 16), de 9,51 à 7,53, ne peut être expliquée que par l'augmentation de la teneur en hydrogène dans le milieu. Cependant, et en basant sur le principe de l'affinité du fluor pour l'apatite ( $3(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2, \text{CaCO}_3)$ ), où l'ion carbonate peut être remplacé par les ions fluorure (Mazonie et mouchet, 1984; Srimulari et al., 1998; Agarval et al., 2003), on pense dans nos conditions, que le résultat d'adsorption observé s'expliquerait par la substitution entre les ions  $\text{F}^-$  et les ions  $\text{PO}_4^{3-}$ , suivant la réaction suivant:



En effet, la réaction des ion  $PO_4^{3-}$ , libéré et le  $H^+$  issue probablement de l'ionisation de l'eau, produit de l'acide phosphorique ( $H_nPO_4$ ), responsable de cette diminution de pH. Les travaux de Goni et al., (1973), montrent que les affections dentaires s'expliqueraient par la substitution non seulement des ions  $OH^-$ , mais aussi des ions  $PO_4^{3-}$  avec les ions  $F^-$  suivant la réaction:



Par ailleurs, et en basant sur à la forte augmentation de la conductivité électrique observée (Figure 17), comparativement à ceux obtenues avec les os calcinée à 500 °C, on admet, qu'en première phase, on assiste à une libération des ions  $Ca^{2+}$  par la poudre d'os, et en deuxième étape à la précipitation du fluorure avec le calcium, selon la réaction suivante :



**Figure 14.** Evolution de la concentration résiduelle en fonction de la masse de poudre d'os calcinée à 105 °C

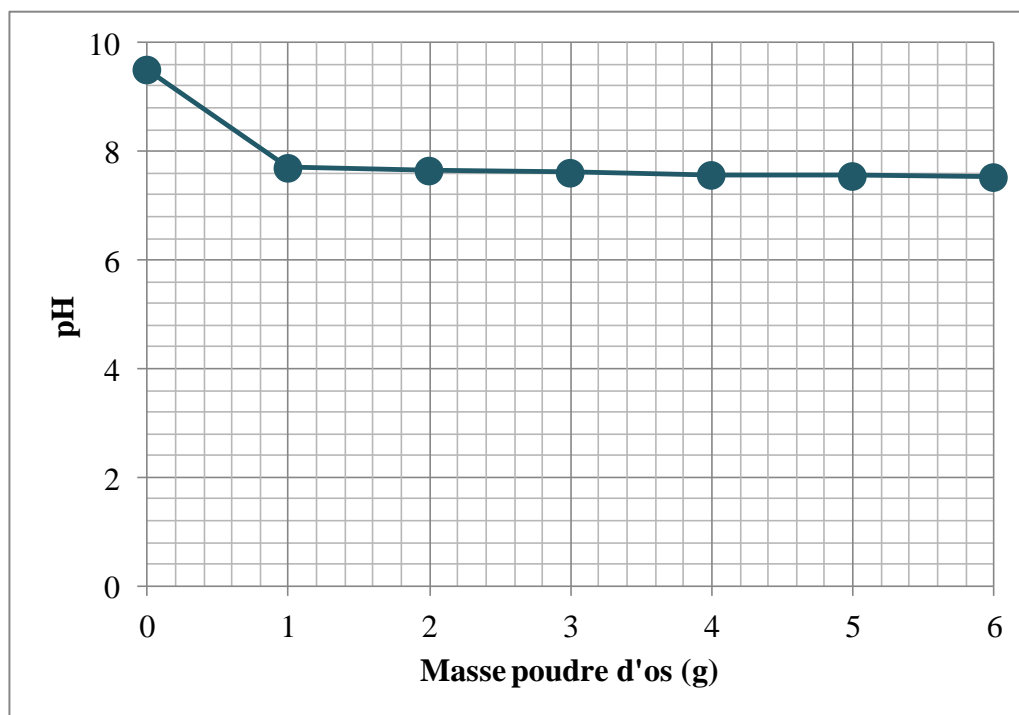


Figure 15. Variation du pH en fonction de la masse de poudre d'os calcinée à 105 °C

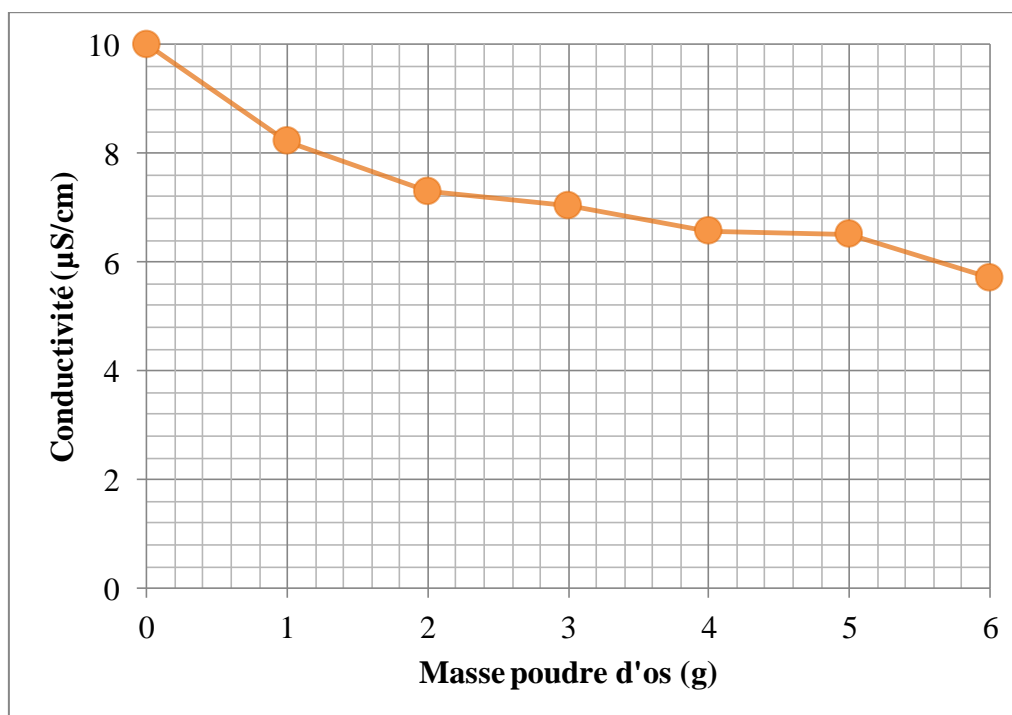
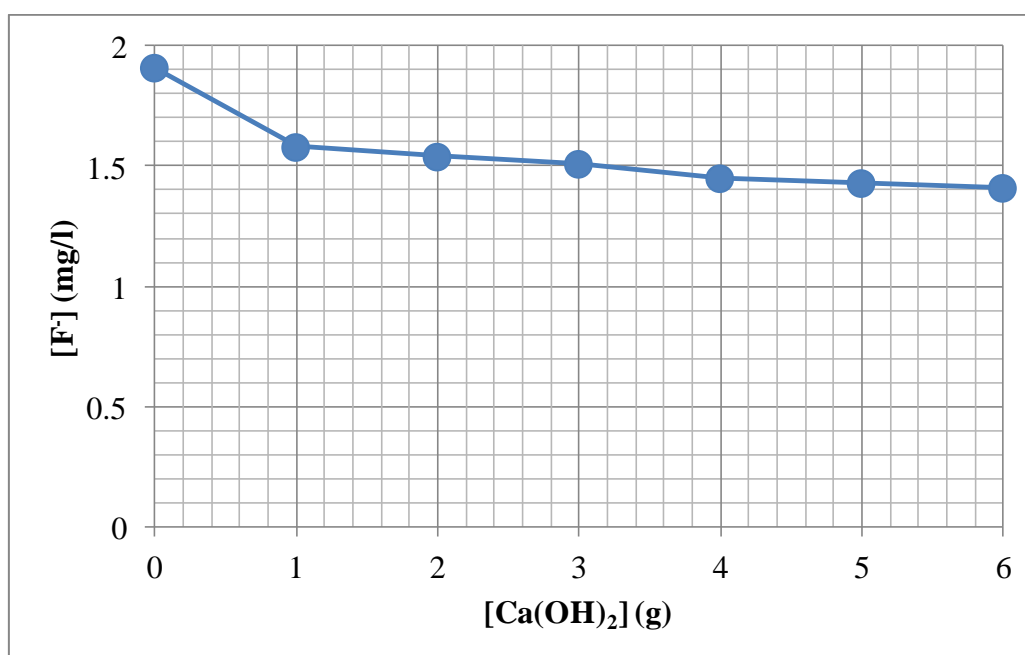


Figure 16. Variation de la conductivité électrique en fonction de la masse de charbon d'os calcinée à 105 °C

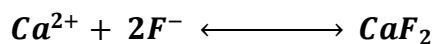
## VI.2. Défluoruration par précipitation à la chaux ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )

Au cours de cette étude, nous avons suivi les réactions pour une teneur initiale en fluorure (1,91 mg/l) et des masses variables de chaux (1, 2, 3, 4, 5, 6 g). Sur la figure 18, apparaît l'évolution du fluor résiduel en fonction de la dose de chaux. D'après cette figure, on observe que la défluoruration évolue avec l'augmentation de la masse de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  utilisée. En traitant une eau de teneur initiale en ions fluorures de 1,91 mg/l, la teneur a pu être ramenée à 1,41 mg/l, soit inférieure à la recommandation de l'OMS (1,5 mg/l).

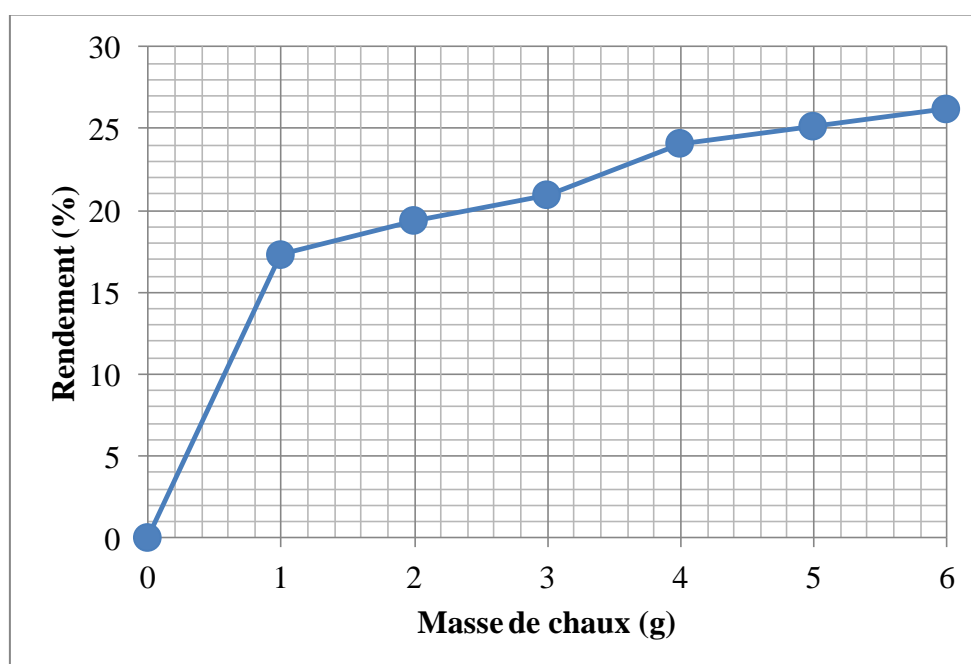


**Figure 17.** Evolution de la concentration en fluorure résiduel en fonction de la masse de chaux utilisée

Le phénomène de la précipitation de fluorure, sous forme de fluorure de calcium ( $\text{CaF}_2$ ), est expliqué par la réaction suivante :



Malgré que ce procédé à permis de réduire le fluor résiduel à des teneurs minimales en dessous de la limite recommandée (<1,5 mg/l), son efficacité reste faible comparativement au procédé d'adsorption sur la poudre d'os. Le rendement de défluoruration (Figure 19), passe de 0 à 26% lorsque la masse de chaux passe de 0 à 6 g. Ce faible rendement semble être attribué à la limite de l'efficacité du procédé, comme l'a souligné certains auteurs (Tabouche, 1999; Youcef et Achour, 1999; Wang et Reardon, 2001; Messaïfa, 2008; Baouia, 2017). Pour les travaux de Mazonie et Mouchet, (1984), le rendement est de l'ordre de 20 %.



**Figure 18.** Evolution des rendements de défluoruration en fonction de la masse de chaux utilisée

Toutefois, on suggère que le procédé à la chaux serait efficace pour des eaux ayant des teneurs faibles en ions fluorures. C'est le cas de la plupart des eaux de la région. Les travaux de Messaïfa (2008), montrent que la plupart des eaux de distribution dans la région d'Ouargla, de Biskra, d'El-Oued et de Ghardaïa, ont des teneurs en fluorure, sont inférieures à 2,5 mg/l (Tableau 8).

Tableau 8. Qualité des eaux souterraines étudiées (Messaitfa, 2008)

Wilayates	Communes	Conductivité mS/cm	pH	TH °F	Concentrations (mg/l)				
					Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>
Ouargla	Matmoura	4,25	7,40	300	782	251	171	1449	2,02
	Tazgrart	2,30	7,68	176	216	293	281	735	1,37
	Gharbouz	3,35	7,25	156	320	183	159	1033	1,07
	Touggourt	5,32	7,46	469	273	86	134	666	1,86
	Blidet Amor	4,35	7,50	396	269	106	171	533	2,30
Biskra	Sidi Okba	3,95	7,20	308	960	163	293	1390	1,67
	Biskra city	5,07	7,21	276	752	211	281	1985	1,68
	Oued-Biskra	2,50	7,46	240	272	413	256	93	1,20
	Mlili Hamra	2,43	7,04	288	928	135	61	417	1,42
	Ourlal	2,65	7,43	312	960	173	49	457	1,60
El-Oued	Al Chehada	3,82	7,24	154	592	144	159	1251	1,26
	Al Bayada	3,44	7,28	188	240	307	159	1033	1,18
	El Araire	2,47	7,64	218	592	168	61	219	1,32
Ghardaïa	El-Goléa	2,04	6,81	160	352	173	183	754	0,40
	Métlili	0,33	7,66	29	64	31	146	119	0,39
	Ghardaïa city	2,02	7,51	167	365	185	191	651	0,38

L'évolution du pH (Figure 19) et de la conductivité (Figure 20) ont été suivie à différente masse de chaux (0 à 6 g), montre que ces deux paramètres augmentent immédiatement après l'addition de la chaux, puis se stabilisent, indiquant ainsi la fin de la réaction de précipitation du fluorure de calcium (CaF<sub>2</sub>).

Pour le pH, l'introduction des doses croissantes en chaux a pour effet d'augmenter le pH (Figure 19). Cette augmentation du 9,51 à 13,04, du milieu réactionnel, serait liée à la libération des ions OH<sup>-</sup> contenus dans la chaux. La diminution du pH observée à 6 g de chaux, est attribuée par une re-précipitation d'une fraction de Ca(OH)<sub>2</sub> solubilisé. Concernant la conductivité, l'augmentation de 10 à 13 mS/cm, est logique, elle est attribuée à la concentration des ions Ca<sup>2+</sup> dissous et à l'hydroxyde provenant de la chaux.

L'analyse du graphe de la figure 20, nous permet de distinguer deux principales phases dans l'évolution du pH:

La première, les trois paramètres, le fluorure, le pH et la conductivité, évoluent en sens inverse. Le pH et la conductivité croît rapidement, respectivement, de 9,51 pour atteindre une

valeur maximale de 13,04, pour la conductivité, elle passe de 10 à 26,90 mS/cm, pendant que la teneur en ions fluorures diminue de 1,91 à 0 mg/l,

La deuxième, les trois paramètres restent constantes. Le pH autour de la valeur 13 avant de décroître à 10,71; la conductivité oscille entre 25 et 26 mS/cm et les teneurs en fluorures reste constante pour une valeur minimale de 0 mg/l.

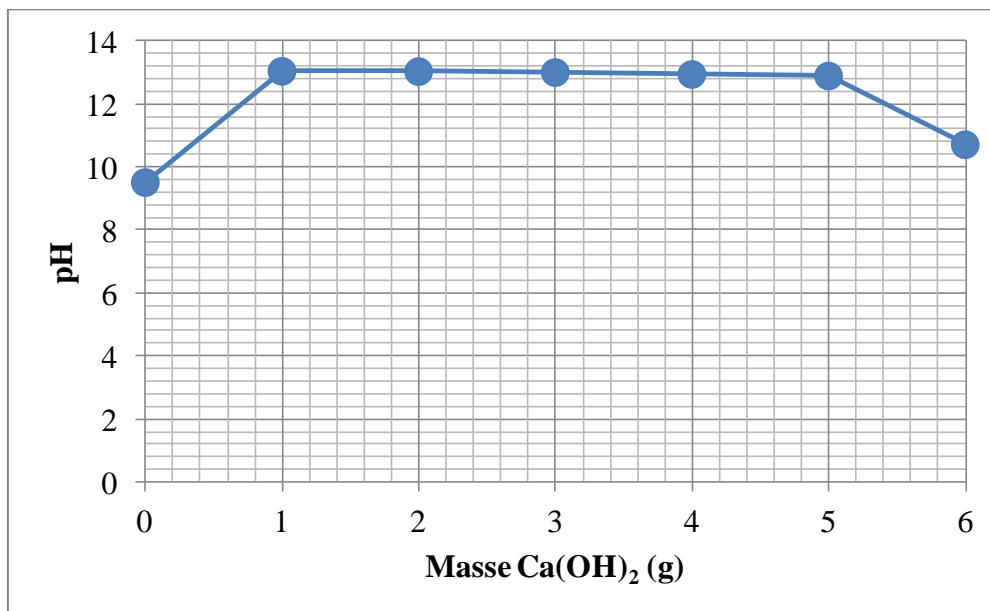


Figure 19. Evolution du pH en fonction de la masse de chaux utilisée

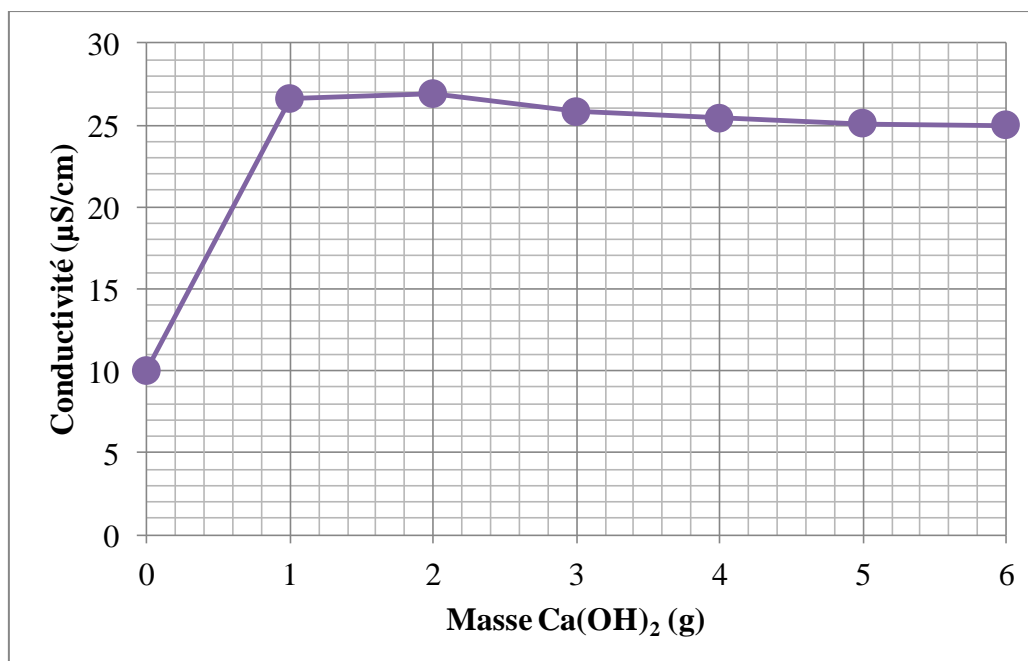


Figure 20. Evolution de la conductivité électrique en fonction de la masse de chaux



# *Conclusion Générale*



## Conclusion Générale

Les résultats obtenus mettent en évidence que l'adsorption des ions fluorures, sur les os calcinés ou non, est très satisfaisants. La concentration résiduelle passe de 1,91 mg/l à 0 mg/l, et ce quelque soit la masse de poudre d'os utilisée (1 à 6 g). Ainsi la capacité de défluoruration est de 1,91 mg de F<sup>-</sup>/1 g de poudre d'os. Par ailleurs, et malgré que les concentrations résiduelles en ions fluorures obtenues dans nos conditions (0 mg/l), soient toutes non conformes aux recommandations de l'OMS (1,5 mg/l); ce résultat est très intéressant pour la santé des habitants de la région. En effet, les apports alimentaires (dattes, thé et aliments consommés); semble suffisants pour compenser le déficit et même suffire pour une carioprophylaxie efficace. Le thé est en effet, une livraison localisée de fluorure pour la cavité buccale (Simpson et al., 2001), où 34 % de fluorure sont maintenus après rinçage; alors que les dattes et les aliments consommés, notamment les dattes (Messaïfa, 2008), serviraient les tissus osseux.

Bien que les résultats de défluoruration, soient les mêmes pour les deux procédés (os calcinée ou non), le mécanisme réactionnel diffère. Il semble, pour les os calcinées à 500 °C, la substitution entre l'hydroxyde (OH<sup>-</sup>) et le fluor (F<sup>-</sup>) qui domine, alors pour les os non calcinées, c'est la précipitation avec le calcium ou la substitution avec les ortho phosphates ( $PO_4^{3-}$ ), qui domine.

La défluoruration à la chaux à montrer qu'à partir d'un litre d'eau, 1,91 mg/l de fluorure à pu être ramené à 1,41 mg/l, soit inférieure à la recommandation de l'OMS (1,5 mg/l), grâce à l'utilisation de 6 mg de chaux. Le faible rendement (< 27%) observé, semble attribué à la limite de l'efficacité de ce procédé. Toutefois, on suggère que le procédé à la chaux serait efficace pour des eaux ayant des teneurs faibles en fluor. C'est le cas de la plupart des eaux de la région.

Dans une perspective de santé publique, la santé orale des populations est un défi important et devrait être une priorité. Bien que la fluorose soit irréversible, elle pourrait être prévenue à l'avenir en réduisant la prise de thé et la consommation des dattes toute en établissant un programme d'éducation sanitaire dentaire.

### Références bibliographiques

- [1] Acharya S. (2005). Dental caries, its surface susceptibility and dental fluorosis in South India. *Int Dent J*; 55(6): 359-364.
- [2] Achour S., Youcef L. (2001). Excès des fluorures dans les eaux du Sahara septentrional oriental et possibilités de traitement. *E.I.N International*, 6: 47-54.
- [3] Agarval M., Rai K., Shrivastav R., Dass S., (2003). Defluoridation of water using amended clay, *J. of Cleaner Produc.*, 11, p. 439.
- [4] Allolio B. et Lehman R., (1999). Drinking water fluoridation and bone. *Exp. Clin. Endocrinol. Diabète*, 107 : 12 - 20.
- [5] Arbab Chirani R., Foray H., (2005). Fluorose dentaire: diagnostic étiologique. *Arch. Pédiat.*, 12, 284-287.
- [6] Augenstein W.L., Spoerke D.G., Kulig K.W., Hall A.H., Hall P.K., Riggs B.S., Saadi M.E. et Rumack B.H. (1991). Fluoride ingestion in children: a review of 87 cases. *Pediatrics*, 88 : 907-912
- [7] Azout, B., Abraham, J. (1978), Existence et causes des fluoroses humaines dans la région d'El-Oued, *Annales de l'I.N.A.*, Vol. VIII, n° 3, 5-12, Alger.
- [8] Badet C., Richard B., 2004. Etude clinique de la carie. *EMC-Dent.*, 1, 40 - 48.
- [9] Bannoud A., (2001). Elimination de la dureté et de sulfates contenus dans les eaux par nanofiltration, *Desalination*, 137, 133-139.
- [10] Baouia K. et Messaïtfa A., (2015). Distribution and removal of fluoride ions in the drinking waters in the Algerian South (Ouargla as a showcase), *Energy Procedia.*; 294 - 300.
- [11] Baouia K., (2017). Analyse et distribution des ions fluorure dans les eaux et les aliments consommés dans le sud Algérien : cas de la wilaya de Ouargla, Thèse de Doctorat, Université de Ouargla, 95 p.
- [12] Bar-Yosef B., Afik I., Rosenberg R., (1988). Fluoride sorption by montmorillonite and kaolinite. *Soil Sci*, 145, 194-200.
- [13] Belmabdi A., (2009). Distribution des ions fluorures dans les eaux et les principaux aliments. Evaluation du risque de la fluorose dans deux communautés du Sud Est Algérien (Ouargla et El-Oued), Mémoire de Magister, Université de Ouargla, 62 p. + annexe.
- [14] Belmabdi A., Messaïtfa A., (2011). Distribution des Ions Fluorures dans les Eaux et les Principaux Aliments. Evaluation du Risque de la Fluorose dans deux Communautés du Sud-Est Algérien Ouargla et El-Oued, *Tunis. J. Med. Plants Nat. Prod.*, 5: 113 - 117.

- [15] Belmabdi A., Messaïfa A., (2014). Distribution of Fluoride Ions Water and the Main Food Assessing the Risk of fluorosis in Two Communities in South-Eastern Algeria: Ouargla and El Oued”, APCBEE Procedia; 172 - 176.
- [16] Burkhalter R.A., Mix T.J., McCall M.F., Provost D.O. (1984). Assessing Cyanide Contamination from an Aluminum Smelter. Environmental Sampling for Hazardous Wastes. American Chemical Society, Washington: p 15-26.
- [17] Cao J., Zhao Y., Li Y., Deng HJ., Yi J., Liu JW. (2006). Fluoride levels in various black tea commodities: measurement and safety evaluation. Food Chem. Toxicol. 44: 1131-1137.
- [18] Chavassieux P. et Meunier P.J., (1995). Bénéfices et risques des apports fluorés, Arch. Rediat., 2(6), 568 - 572.
- [19] Chidambaram S., Ramanatha A., Vasudevan S. (2003). Fluoride removal studies in water using natural materials, Water SA, 29(3): 339-343.
- [20] Comlan Dovonon L.F. et Soclo H.H., (2011). Magloire Acakpo Nonvignon Gbaguidi et Alassane Youssao. Utilisation des os calcinés dans la défluoruration des eaux contaminées: Détermination expérimentale de la température de calcination et de la granulométrie optimales des os. Int. J. Biol. Chem. Sci. 5(4): 1712-1726,
- [21] Cousin S. (1980). Contribution à l'amélioration de la qualité des eaux destinées à l'alimentation humaine par utilisation d'argiles au cours des traitements de floculation-décantation, Thèse de Doctorat 3 cycle, Université Paris V, France.
- [22] Cree MW., Juby AG. et Carriere KC., (2003). Mortality and morbidity associated with osteoporosis drug treatment following hep fracture. Osteoporos Int., 14 : 722 - 727.
- [23] (David R., 2009). Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press Inc, 2009, 90<sup>e</sup> éd., 2804 p., Relié (ISBN 978-1-420-09084-0).
- [24] Diawara CK, Essi-Tome H, Lhassani A, Pontié M, Buisson H. (2004). Filtrations membranaires et qualité de l'eau de Boisson en Afrique : Cas du fluor au Sénégal. MSAS 2004, p 135.
- [25] Ekstrand J., Alvan G., Boreus L.O. et Norlin A. (1977). Pharmacokinetics of fluoride in man after single and multiple oral doses. Eur. J. Clin. Pharmacol., 12 : 311-317.
- [26] Ekstrand J., Spak C.J., Flach J., Afesth, J. et Ulverstad H. (1984). Distribution of fluoride to human breast milk following intake of high doses of fluoride. Caries Res., 18(1) : 93-95.
- [27] Ekstrand J., Spak C.J. et Vogel G., (1990). Pharmacokinetics of fluoride in man and its clinical relevance, J. Dent Res., 69 : 550 - 555.

- [28] Environnement Canada (1993). Inorganic Fluorides Report, Results of CEPA Section 16(1) Notice to Industry Conducted by Commercial Chemicals Branch and Eco-Health Branch, Environnement Canada, Ottawa.
- [29] Farley S.M., Wergedal J.E., Farley J.R., et al. (1990). Fluoride decreases spinal fraction rate : A study of over 500 patients. In : Christiansen C., Overgaard k. eds, Osteoporosis 1990, Volume 3. Third int. Symposium on Osteoporosis, Copenhagen: 1330 - 4.
- [30] Felsenfeld A.J. et Roberts M.A., (1991). A report of fluorosis in the united states secondary to drinking well water. J.A.M.A., 265:486 - 488.
- [31] Fleischer, MDC., (1953). Recent Estimates of the Relative Abundance of the Elements in the Earth's Crust. Circular n° 285, US Geological Survey, Washington.
- [32] Giambo NJ., Prostack K. et Denbesten PK., (1995). Characterization of fluorosed human enamel by color reflectance, ultrastructure and elemental composition, Also caries Res., 29(4), 251 - 257.
- [33] Goni J., Greffard J., Leleu M. et Monition L., (1973). Le fluor dans les eaux de boisson, Bureau de Recherches Géologiques et Minières, Orléans - France, 22 p.
- [34] Gourouza M., Natatou I., Bayo K., Boos A., (2013). Etude de l'adsorption d'ions fluorures par une bentonite du Niger. J. Soc. Ouest-Afr. Chim., 36 : 15-20.
- [35] Gruber H.E. et Baylink D.J. (1991). The effects of fluoride on bone. Clin. Orthop., 267 : 264-277
- [36] Grynepas M.D. (1990). Fluoride effects on bone crystals. J. Bone Miner. Res., 5 : S169-S175.
- [37] Haikel Y., Voegel J.C., Frank R.M. (1986) Fluoride content of water, dust, soils and cereals in the endemic dental fluorosis area of Khouribga (Morocco). Arch. Oral Biol. 31: 279-286.
- [38] Hamilton M. (1992). Water fluoridation: a risk assessment perspective. J. Environ. Health, 54 : 27-32
- [39] Harrison P.T.C., (2005). Fluoride in water: A UK perspective. J. Fluorine. Chem., 126, 1448-1456.
- [40] Jones S., Burt, B.A., Petersen, P.E., Lennon, M.A., (2005). The effective use of fluorides in public health. Bull. World Health Organ., 83, 670-676.
- [41] Kaminsky L.S., Mahoney M.C., Leach J., Melius J. et Miller M.J. (1990). Fluoride: benefits and risks of exposure. Crit. Rev. Oral Biol. Med., 1 : 261-281
- [42] Kanis J.A., Oden A., Johnell O., De Laet C., Jonsson B., (2004). Excess mortality after hospitalisation for vertebral fracture, Osteoporos Int. 15 : 108 - 112.

- [43] Kau P.M.H., Smith D.W., Bining P. (1998). Experimental sorption of fluoride by kaolinite and bentonite, *Geoderma*, 84, 89-108.
- [44] Kumar A. et Susheela A.K. (1995). Effects of chronic fluoride toxicity on the morphology of ductus epididymis and the maturation of spermatozoa of rabbit. *Int. J. Exp. Pathol.*, 76 : 1-11.
- [45] Lauwerys R., Haufroid V., Houet P., Lison D. (2007). Exposition admissible aux substances chimiques en milieu professionnel. Chap. V. In *Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles*, 5<sup>ème</sup> édition (p. 89). Issy-Les-Moulineaux: Masson.
- [46] Lewis D.W. et Limeback H. (1996). Comparison of recommended and actual mean intakes of fluoride by Canadians, *Journal (Canadian Dental Association)*, 62(9): 708-709, 712-715.
- [47] Long Y-G., Wang Y-N., Chen J., Jiang S-F., Nordberg A., Guan Z-Z., (2002). Chronic fluoride toxicity decreases the number of nicotinic acetylcholine receptors in rat brain. *Neuro. Teratol.*, 24, 751-757.
- [48] Malde MK., Maage A., Macha E., Julshamn K., Bjorvatn K., (1997) Fluoride Content in selected food Items from five areas in East Africa. *J. Food Comp. Analy* 10: 233-245.
- [49] Mar Diop C., Pontie M. et Rumeau M. (1993). Défluoruration par les techniques à membranes, UCAD, 1<sup>er</sup> symposium sur le fluor, 14 et 15 Juin 1993, Dakar, Sénégal, pp. 75-86.
- [50] Mar Diop M., (2011). Utilisation des os calcinés pour la défluoruration des eaux de boisson en zone rurale au Sénégal, RESCIF, 2011, RABAT, 12 -14 Octobre
- [51] Martinez-Mier EA., Soto-Rojas AE., Buckley CM., Zero DT., Margineda J., (2005) Fluoride concentration of bottled water, tap water, and fluoridated salt from two communities in Mexico. *Int. Dent J.* 55: 93-99.
- [52] Mazet P., (2002). Les eaux souterraines riches en fluorures dans le monde. Mémoire de DEA en science de l'eau dans l'environnement continental, Maison des sciences de Montpellier, Rapport de stage, p. 45.
- [53] Mazonie P. et Mouchet P. (1984). Procédés d'élimination du fluor dans les eaux alimentaire, *Revue Française des Sciences de l'Eau*, 3, 29 - 51.
- [54] McIvor M.E. (1990). Acute fluoride toxicity: pathophysiology and management. *Drug Saf.*, 5 : 79-85.
- [52] Messaïtfa A.,(2008). Fluoride contents in groundwaters and the main consumed foods (dates and tea) in Southern Algeria region", *Environmental Geology*, 55: 377 - 383.

- [55] Meunier P.J., Fermeñas M., Duboeuf F., Chapuy M.C. et Delmas P.D., (1989). Augmentation de la densité osseuse vertébrale chez les grands buveurs d'eau minérale riche en ions fluor, *Press. Med.*, 18 : 1423 - 1426.
- [56] Moufti A., Jemjami S., Mountadar M. et Hamdani A., (2004). Défluoruration des eaux d'exhaure de Youssoufia (Maroc) par percolation sur les cendres volantes de charbon, *Rev. Sci. Eau* 17/4(2004) 463-47
- [57] Mountadar M., Garmes H., Bouraji A., Yousrani M., (2000). Contamination des eaux souterraines et des sols par les fluorures et leur impact à proximité des mines et d'usines d'exploitation des phosphates (Maroc), *Cahiers de l'Association Scientifique Européenne*, 5(1) : 61 - 69.
- [58] Ndao I., Lagaude A. et Travai Y. (1992). Défluoruration expérimentale des eaux souterraines du Sénégal par le sulfate d'aluminium et le poly chloro sulfate basique d'aluminium, *Sciences et techniques de l'eau*, 26 : 243 - 249.
- [59] OMS (Organisation Mondiale de la santé), (1994). Fluorure et santé bucco-dentaire, Rapport de comité d'experts sur la santé bucco-dentaire et l'utilisation des fluorures, Genève, 41 p.
- [60] OMS (1972), Fluor et santé, série de monographie, Genève, 59.
- [61] OMS (Organisation Mondiale de la santé) (2002). Fluoride in drinking water, Environmental health information section.
- [62] Onyango M.S., Kojima Y., Aoyi O., Bernardo E.C., Matsuda H., (2004). Adsorption equilibrium modelling and solution chemistry dependence of fluoride removal from water by trivalent-cation-exchanged zeolite F-9. *J. Coll. Inter. Sci.*, 279, 341-350.
- [63] Pedro G. et Delmos A.G., (1970). Les principes géochimique de la distribution des éléments traces dans les sols. *Annale Agronomique*, 21, 483-518.
- [64] Pettifor J.M, Schnitzler C.M, Ross F.P, Moodley G.P., (1989). Endemic skeletal fluorosis in children: hypocalcemia and the presence of renal resistance to parathyroid hormone. *Bone Miner.*, 7, 275-288.
- [65] Piekos R., Paslawska S., (1998). Fluoride uptake characteristics of fly ash. *Journal of Fluoride*, 31(4), 14-19.
- [66] Pierre M., (2002). Les eaux souterraines riches en fluor dans le monde, Mémoire de DEA Sciences de l'eau dans l'environnement continental, Université des Sciences et Technologies Montpellier II, 36 p. + Annexes.
- [67] Pinet F., Pinet A., Barrière J., Bouche B. (1961). Endemic fluoroses of aqueous origin in Souf. Darmor and fluorosis osteopetroses. A report on 51 cases of condensing osteoses. *Alger Med.* 65: 737-749.

- [68] Poey J, Elsair J, Morgan P, Reggabi M, Hataab F (1976) Evaluation of biologic balance as a function of radiologic status in a population living in a endemic fluoride zone of southern Algeria. *Eur. J. Toxicol. Environ. Hyg.* 9: 179-186.
- [69] Pontie M., Rumeau M., Ndiaye M. et Diop C.M. (1996). Sur le problème de la fluorose au Sénégal : bilan des connaissances et présentation d'une nouvelle méthode de défluoruration des eaux de boisson, *Cahiers de Santé*, 6 27 p.
- [70] Pontie M., Schrotter J-C., Lhassani A. et Diawara C.K. (2006). Traitement des eaux destinées à la consommation humaine Élimination domestique et industrielle du fluor en excès, *l'actualité chimique*, n° 301-302 : 1 - 8.
- [71] Raop L.K.M., (1988). Studies on distribution of fluoride in water sources of hydrabad, AP, Inde, *J, fluor, Chem.* : 9-16.
- [72] Rozel D., (2012). Les fluoroses des dents antérieures, Thèse de Diplôme d'état de Docteur en Chirurgie dentaire, Univ. Claude Bernard-Lyon I, France, 41 page
- [73] Rodier J., et Coll., (2005). L'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer, 8<sup>ème</sup> édition , Paris, pp. 219 - 310.
- [74] Rumeau M. et Pontie, M., (1998). Potabilisation d'une eau saumâtre hyperfluoruré du Sénégal par déminéralisation sélective, *Hydrotop*, Marseille, 21-23 Avril 1998.
- [75] Safer M.C., (2006). Le Fluorure dans les eaux souterraines du sud est Algérien. Bilan chimique, Problèmes engendrés et procédé de défluorisation, Mémoire de Magister, Université de Ouargla, 61 p.
- [76] Samb, F., (2004). Problématique du fluor dans l'alimentation en eau potable du Sénégal. Analyse de la situation - proposition de solution. Projet de fin d'étude en vue de l'obtention du diplôme d'ingénieur, Univ. Cheikh Anta Diop, Dakar, 64 p. + annexes.
- [77] Saoud D., (2009). Etude de l'effet des dérives organiques sur la formation de lithiase urinaire dans la région du sud-est Algérien, Thèse de Magister, Université de Ouargla, 90 p.
- [78] Saraux A., Bouillin D., Jeandel P. et al. (1994). Epidémiologie de la fluorose osseuse d'origine hydrotellurique. *Rev Rhum*; 61: 847-51.
- [79] Simpson A., Shaw L., Smith AJ. (2001). The bio-availability of fluoride from black tea. *J. Dent.* 29: 15-21.
- [80] Singh P.P., Barjatiya M.K., Dhing S., Bhatnagar R., Kothari S., Dhar V., (2001). Evidence suggesting that high intake of fluoride provokes nephrolithiasis in tribal populations. *Urol. Res.*, 29, 238-244.
- [81] Smith F.A. et Hodge H.C., (1959). Fluoride toxicity. Chapt. 1, in *Fluorine and dental health. The pharmacology and toxicology of fluorine.* Edited by Muhler J.C. and Hine M.K. Indiana University Press, Bloomington, pp. 11 - 37.



- [82] Sorg, T.J. (1978). Treatment technology to meet the interim primary drinking water regulation for inorganics, J.A.W.W.A., 40, 2, 58-64.
- [83] Spencer H., Lewin I., Wistrowski E. et Samachson J. (1970). Fluoride metabolism in man. Am. J. Med., 49 : 807-813
- [84] Spencer H., Osis D. et Lender M. (1981). Studies of fluoride metabolism in man: a review and report of original data. Sci. Total Environ., 17 : 1-12
- [85] Srimulari M., Pragathi A., Karthikeyan J., (1998). A study on removal of fluorides from drinking water by adsorption onto low-cost materials, Environ. Pollut., 99, p. 285.
- [86] Sy M.H., Sene P. et Diauf S., (1996). Fluorose osseuse au niveau de la main, Société d'Édition de l'Assainissement d'Enseignement Médical des Hôpitaux de Paris, 15(2), 109 p.
- [87] Symonds, R.B., Rose, W.I., and Reed M.H., (1988). Contribution of Cl<sup>-</sup> and F<sup>-</sup> bearing gases to the atmosphere by volcanoes. Nature 334, 415-418.
- [88] Tabouche, N. (1999), Etude de la répartition spatiale des teneurs en fluorures des eaux du Sahara septentrional, Thèse de Magister en Hydraulique, Biskra.
- [89] Takahashi K., Akiniwa K., Narita K., (2001). Regression analysis of cancer incidence rates and water fluoride in the U.S.A. based on IACR/IARC (WHO) data (1978-1992). International Agency for Research on Cancer. J. Epid., 11, 170-179.
- [90] Taylor S.R., (1964). Abundance of chemical elements in the continental crust; a new table. Geochim. Cosmochim. Acta, 28(8) : 1273 - 1285.
- [91] Tine S.Ch.M., Diop C.M., Samb F.M., Nong M., Thiam El. D. (2008). L'adsorption du fluor par les os calcines : étude des paramètres cinétiques. Journal des Sciences et Technologie –2008 Vol. 7 n° 2 pp. 57 - 62.
- [92] Tohyama E., (1996). Relationship between fluoride concentration in drinking water and mortality rate from uterine cancer in Okinawa prefecture, Japan. J. Epid., 6, 184-191.
- [93] Travi Y. (1993). Hydrogéologie et hydrochimie des aquifères du Sénégal, hydrogéochimie du fluor dans les eaux souterraines, Mémoire n°95, ISSN 0302 – 2684, p.161.
- [94] Van Rensburg B.G. (1979). Metabolism of fluorides. Tydskr. Tandheelkd. Ver. S. Afr., 34 : 163-166
- [95] Wang Y. et Reardon E.J., (2001). Activation and regeneration of a soil sorbent for defluoridation of drinking water. Appl. Geoch., 16, 531-539.

- [96] Wedepohl K.H., (1974). Handbook of Geochemistry, Vol. II/4. 898 S., Berlin-Heidelberg-New York 1974: Springer-Verlag.
- [97] Whitford G.M. (1990). The physiological and toxicological characteristics of fluoride. J. Dent. Res., 69 : 539-549.
- [98] Whitford G.M., (1994). Intake and metabolism of fluoride, Adv. Dent. Res., 8(1), 5 - 14.
- [99] WHO (World Health Organisation), (2002). Environmental Health Criteria, Geneva, 227 p.
- [100] WHO,(2006). fluoride in drinking water, IWA Publishing, London.
- [101] Wondwossen F., Astrom A.N., Bardsen A., Bjorvatn K., (2003). Perception of dental fluorosis amongst Ethiopian children and their mothers. Acta Odontol. Scand., 61, 81-86.
- [102] Xu-Guo-Xun. (1992). Fluoride removal from drinking water by activated alumina with CO<sub>2</sub> gas acidizing method, J. Water SRT, Aqua, 43, 2, 58-64.
- [103] Yang C-Y., Cheng M-F., Tsai S-S., Hung C-F., (2000). Fluoride in drinking water and cancer mortality in Taiwan. Environ. Res., 82, 189-193.
- [104] Yang C.L., Dluhy R., (2002). Electrochemical generation of aluminium sorbent for fluoride adsorption, J. of Hazardous Materials, , 94(3), p. 239.
- [105] Yeddou A.R., (1995). Défluoruration des eaux du sharara Septentrional par électrolyse bipolaire. Thèse de Magister. ENA Alger.
- [106] Youcef, L. (1998), Etude des possibilités d'élimination des fluorures des eaux souterraines par précipitation chimique à la chaux, Thèse de Magister en Hydraulique, Biskra.
- [107] Youcef, L., Achour, S. (1999). Contribution à l'étude de l'excès en fluor dans quelques eaux du sud algérien, Colloque international d'hydrogéologie, 19 - 20 - 21 Octobre, Annaba.
- [108] Zakraoui L., Cheour I., Mrabet A., Jeridi T., Hamza M.H. et Hamza R. (1987). Aspects inhabituels de la fluorose osseuses, Rhumatologie, 17 : 105 - 105.
- [109] شخصاشير هيام م., بيرقدار ي. و قدسي (1991). الكيمياء العامة والاعضوية، ص. 486 - 465.
- [110] عليا م.ن. و حجازي ر، (1988). الكيمياء اللاعضوية، 399 ص.

## ملخص :

في الجنوب الجزائري مرض الفلوروز (Fluorose)، المصنف بالصامت، يؤدي إلى تسوس للأسنان وهشاشة في العظام إذا فاق تركيز الفلور (F<sup>-</sup>) 1,5 مغ/ل .

يهدف البحث إلى معالجة تركيز ايون الفلور في مياه الشرب، باستعمال طريقة الترسيب بالجير وطريقة الإمتزاز باستعمال مسحوق العظام المجففة في فرن درجة حرارته على التوالي 105م° و 500 م°. بينت النتائج أن مسحوق العظام متميز في عملية الإمتزاز، حيث تم تخفيض ايون الفلور من 2 إلى 0 مغ/ل باستعمال فقط 1 غرام من مسحوق العظام. أما طريقة الترسيب باستعمال الجير، فإن النتائج مقارنة بمسحوق العظام هي ضعيفة الفعالية، حيث لم يتعدى مردود المعالجة 27%.

بالإضافة إلى الجانب الاقتصادي، فإن طريقة الإمتزاز بالعظام سهلة الاستعمال ومؤمنة، وهي مرشحة بأفضلية لاستعمالها في معالجة مياه منطقة ورقلة، التي يمتاز سكانها باستهلاك أغذية غنية بعنصر الفلور.

الكلمات المفتاحية: فلوريور، الجير، مسحوق العظام، إمتزاز .

## Summary:

Au Sud Algérien, la Fluorose est une maladie silencieuse, engendre de la carie dentaires et de la fragilité des os si la teneur en ions fluorure est  $> 1,5$  mg/L.

Cette recherche à pour objective de réduire la concentration d'ions de fluorure dans l'eau potable; en utilisant le procédé par précipitation chimique avec la chaux et l'adsorption sur poudre d'os séchée à 105°C et calcinés à 500°C. Les expériences montrent que le meilleur résultat est obtenu avec la poudre d'os (calcinée ou non). La teneur en ions fluorures passe de 2 à 0 mg/L, on utilisation uniquement 1 g de poudre d'os. La défluoruration est très faible (rendement de 27%) en utilisant la précipitation par la chaux.

En plus de l'aspect économique, la méthode d'adsorption sur poudre d'os est le meilleur procédé pour défluorurer l'eau de la région d'Ouargla, ou la population consomme des aliments riches en fluorure.

**Mots-clés: Fluorures, chaux, poudre d'os, Adsorption.**

## Résumé :

Au Sud Algérien, la Fluorose est une maladie silencieuse, engendre de la carie dentaires et de la fragilité des os si la teneur en ions fluorure est  $> 1,5$  mg/L.

Cette recherche à pour objective de réduire la concentration d'ions de fluorure dans l'eau potable; en utilisant le procédé par précipitation chimique avec la chaux et l'adsorption sur poudre d'os séchée à 105°C et calcinés à 500°C. Les expériences montrent que le meilleur résultat est obtenue avec la poudre d'os (calcinée ou non). La teneur en ions fluorures passe de 2 à 0 mg/L, on utilisation uniquement 1 g de poudre d'os. La défluoruration est très faible (rendement de 27%) en utilisant la précipitation par la chaux.

En plus de l'aspect économique, la méthode d'adsorption sur poudre d'os est le meilleur procédé pour défluorurer l'eau de la région d'Ouargla, ou la population consomme des aliments riches en fluorure.

**Mots-clés: Fluorures, chaux, poudre d'os, Adsorption.**