

**UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA**

**Faculté des Sciences Appliquées**

**Département de Génie civil et Hydraulique**



**N° d'enregistrement :**

/...../...../...../...../

Thèse présentée en vue de l'obtention du diplôme de  
Doctorat LMD

**Domaine : Sciences appliquées**

**Filière : Hydraulique**

**Spécialité : Traitement et épuration des eaux**

**Adsorption d'ions fluorures sur une matrice  
organique : Cas du charbon préparé à partir de la  
Coquille des Œufs et des Os**

Présentée Par :

**ASSAMI Zakaria**

Soutenue publiquement le : 26 / 09 /2023

**Devant le jury composé de :**

Bechki Lazhar	Professeur	Université de Ouargla	Président
Messaitfa Amar	Professeur	Université de Ouargla	Directeur de thèse
Debabeche Mahmoud	Professeur	Université de Biskra	Examineur
Sgni Ladjal	Professeur	Université de Ouargla	Examineur
Baouia Kaïs	Maître de Conférences (A)	Université de Ouargla	Examineur
Ouakouak Abdelkader	Maître de Conférences (A)	Université de El-Oued	Examineur

**Année universitaire 2023/2024**



## **Dédicaces**

**À mes chers parents, pour leur soutien indéfectible et leurs sacrifices constants. Je ne pourrais jamais assez les remercier pour tout ce qu'ils ont fait pour moi.**

**À ma sœur et mon frère, qui ont toujours été là pour moi, je dédie également cette thèse. Vos encouragements et votre soutien m'ont permis de surmonter les obstacles et de continuer à avancer, même dans les moments difficiles.**

**Cette thèse est dédiée à vous quatre, pour toutes les façons dont vous avez façonné ma vie et m'avez aidé à atteindre mes objectifs.**

**Merci.**

## **Remerciements**

Je remercie ALLAH, le Tout Puissant, d'avoir permis à ce travail d'aboutir à son terme.

Je tiens aussi à remercier mon directeur de thèse, Monsieur **MESSAITFA Amar**, Professeur au sein de l'université de Ouargla, pour l'attention qu'il a portée à mon travail. Il m'a soutenu, encouragé et conseillé. Je lui suis profondément reconnaissant d'avoir piloté ce travail de recherche

Le présent travail a été effectué au sein du Laboratoire de génie de l'eau et de l'environnement en milieu saharien (**LGEEMS**) au Centre de recherche – Pôle 3 de l'université de Ouargla, sous la direction du professeur **MESSAITFA Amar**, qu'il trouve ici l'expression de mes sincères remerciements pour avoir initié et soutenu mon travail avec intérêt et patience.

Je tiens également à exprimer ma profonde gratitude envers Monsieur **BECHKI Lazhar**, Professeur à l'Université de Ouargla, pour avoir accepté de présider ce Comité de discussion. De même, je souhaite remercier chaleureusement Monsieur **DEBABECHE Mahmoud**, Professeur à l'Université de Biskra, Monsieur **SEGNI Ladjel**, Professeur à l'Université de Ouargla, Monsieur **OUAKOUAK Abdelkader**, Maître de Conférences A au sein de l'Université d'El Oued, et Monsieur **BAOUIA Kais**, Maître de Conférences A au sein de l'Université de Ouargla, pour avoir accepté de participer à ce comité et pour leur engagement dans l'évaluation de ce travail

Je tiens à adresser une reconnaissance toute particulière à Monsieur **DEBABECHE Mahmoud**, Professeur et Recteur de l'université de Biskra pour son aide permanente.

Je souhaite exprimer toute ma gratitude à Monsieur **CHALA Abdelouahad**, Professeur et Recteur de l'université de Khenchela pour son soutien.

Je tiens particulièrement à remercier Monsieur **KADRI Mohamed Mehdi**, Maître de conférences A au sein de l'université de Ouargla pour son soutien et son aide précieuse.

Je tiens également à remercier Monsieur **OUAKOUAK Abdelkader**, Maître de conférences A au sein de l'Université d'El-Oued, Madame **YOUCEF Leila** professeur à l'université de Biskra, Monsieur **SOLTANI Mohamed Toufik** et Monsieur **OMARI Mahmoud** Professeurs et directeurs des Laboratoires (**LCME**) et (**LPPNM**) de l'université de Biskra, qui par leurs aides m'ont permis de réaliser ce travail dans les meilleures conditions

Je tiens à exprimer ma gratitude envers Monsieur **ASSAMI Tarek**, Maître de Conférences A et Chef de Département au sein du **CRSTRA**, ainsi que les ingénieurs du laboratoire **Analyse des eaux** Madame **BENAOUN Saliha** et **BOUZID Neriman**, pour leur accueil chaleureux et leur assistance précieuse qui ont grandement facilité l'exécution de mes travaux scientifiques.

Je voudrais aussi remercier l'ensemble des membres du Laboratoire Génie civil et Hydraulique, développement durable et environnement (**LARGHYDE**) de l'université de Biskra , du Laboratoire de Recherche En Hydraulique Souterraine et de Surface (**LARHYSS**) de l'université de Biskra, du Laboratoire de Physique des couches minces et applications (**LPCMA**) de l'université de Biskra, du Laboratoire de Physique photonique et nanomatériaux multifonctionnels (**LPPNM**) de l'université de Biskra et du Laboratoire de chimie moléculaire et environnement (**LCME**) de l'université de Biskra pour leur aide et soutien tout au long de ce travail de thèse.

J'adresse également tous mes remerciements au personnel du Laboratoire de génie de l'eau et de l'environnement en milieu saharien (**LGEEMS**) de l'université de Ouargla pour leur aide et leur soutien sans faille.

Mes derniers remerciements vont à ma famille pour leur soutien inconditionnel et leurs encouragements durant toutes ces années.

## Résumé

L'étude menée avait pour objectif d'examiner les concentrations des ions fluorures ( $F^-$ ) et leur distribution dans les eaux souterraines de la région du sud-est de l'Algérie. En outre, elle visait à trouver une alternative économique aux adsorbants traditionnellement utilisés pour l'adsorption des ions  $F^-$  de l'eau. Pour cela, des coquilles d'œufs et des os de bovins ont été utilisés comme précurseurs pour la préparation des adsorbants. Les résultats ont révélé que les forages échantillonnés avaient des concentrations de  $F^-$  allant de 0,83 à 2,14 mg/l, avec une moyenne de 1,45 mg/l. De plus, 38% des 21 forages ont présenté des teneurs en  $F^-$  supérieures à 1,5 mg/l. Pour préparer les adsorbants, les précurseurs ont été broyés et tamisés en cinq granulométries (0,2, 0,5, 1,0, 1,5 et 2 mm), puis chauffés à différentes températures allant de 100 à 250 °C. Les caractéristiques des adsorbants ont été étudiées à l'aide d'analyses DRX, IRTF, pH<sub>pzc</sub>, SEM, EDX, BET et ATG/ATD. Des expériences d'adsorption par lots ont été effectuées pour déterminer la capacité d'adsorption des adsorbants en fonction de la granulométrie, de la température de préparation, du temps de contact et de la dose de l'adsorbant. Les résultats ont montré que la poudre d'os et de coquille d'œuf chauffée à 250 °C avec une granulométrie de 0,2 mm (PO250°0.2 et CO250°0.2) étaient les adsorbants les plus efficaces. Ces derniers ont permis une élimination du  $F^-$  de 96,2% et de 51,4% pour la PO 250°0.2 et la CE 250°0.2 respectivement, une capacité d'adsorption maximale de 0,103 mg/g pour la PO 250°0.2 et de 0,052 mg/g pour la CO250°0.2 avec une concentration résiduelle de  $F^-$  de 0,08 mg/l et de 1 mg/l en 480 min et en 150 min, respectivement. Le modèle du pseudo-second ordre s'est parfaitement adapté aux données de la cinétique d'adsorption avec un coefficient de détermination satisfaisant de  $R^2 = 0,998$  pour la PO250°0.2 et  $R^2 = 0,993$  pour la CO250°0.2. Les résultats du modèle de diffusion intra-particulaire ont révélé que la diffusion du  $F^-$  à travers les adsorbants se faisait en deux étapes avec des constantes de vitesse de diffusion de  $K_i = 0,005 \text{ mg/g/min}^{1/2}$  et  $K_i = 0,007 \text{ mg/g/min}^{1/2}$  pour la première étape de diffusion à travers la PO250°0,2 et la CO250°0,2, respectivement. Les constantes de vitesses de diffusion de la deuxième étape étaient de  $K_i = 0,001 \text{ mg/g/min}^{1/2}$  pour les deux adsorbants. Enfin, une dose de 1,5 g de PO250°0.2 et de CO250°0.2 et un temps de contact d'une heure ont suffi pour réduire la concentration de  $F^-$  de 2,14 à 0,2 mg/l et à 1 mg/l, respectivement.

**Mots-clés :** Fluorure ; Adsorption ; Adsorbant ; Coquille des oeufs ; Os ; Eaux souterraines.

## Abstract

This study focused on  $F^-$  concentrations, its distributions in the groundwater of the Southeastern Algeria region, and the possibility of providing a low-cost alternative for the adsorbents used in the  $F^-$  adsorption from water by using eggshells and bovine bones. Indeed, eggshells and bovine bones were used as an adsorbent for  $F^-$  adsorption from a drinking groundwater sample containing (2.14 mg/l) of  $F^-$ . The fluoride water wells concentrations ranged from 0.83 to 2.14 mg/l, with a 1.45 mg/l average, where 38% of 21 water sources showed fluoride values  $> 1.5 \text{ mg/l}$ . As a means to prepare the adsorbents, the materials were crushed and sieved into five particle sizes (0,2, 0,5, 1,0, 1,5 et 2 mm) and then heated at different temperatures ranging from 100 to 250 °C. XRD, FT-IR, pH<sub>pzc</sub>, SEM, EDX, BET, and TG/DTA analysis were used for the characterization of the adsorbents. Adsorption batch experiments were carried out to determine the adsorption capacity of the adsorbents such as

particle size, preparation temperature, contact time, and adsorbent dose. A spectrophotometer UV-VIS was used to assess fluoride removal efficiency. The bone and eggshell powder heated at 250 °C with 0.2 mm of particle size were found to be the most efficient adsorbents, with a maximum F<sup>-</sup> removal efficiency of 96.26 and 51.4%, a maximum adsorption capacity of 0.103 and 0.052 mg/g, and a residual F<sup>-</sup> concentration of 0.08 and 1.1 mg/l within 480 and 150 min, respectively. The data of the adsorption kinetic of PO250°0.2 and CO250°0.2 were successfully fitted with the pseudo-second-order model with a satisfying coefficient of determination of R<sup>2</sup> = 0.998 and R<sup>2</sup> = 0.993, respectively. The results of the intra-particle diffusion model showed a multi-linearity, revealing that the diffusion of fluoride into the adsorbent was by two stages with diffusion rate constants of Ki = 0.005 mg/g/min<sup>1/2</sup> and Ki = 0.007 mg/g/min<sup>1/2</sup> for the first stage of diffusion on both PO250°0.2 and CO250°0.2, respectively. The diffusion rate constant of the second stage was Ki = 0.001 mg/g/min<sup>1/2</sup> for both adsorbents. A PO250°0.2 and CO250°0.2 dose of 1.5 g and 1 hour of contact time were sufficient to decrease F<sup>-</sup> concentration from 2.14 to 0.2 mg/l and 1 mg/l, respectively.

**Key words:** Fluoride; Adsorption; Adsorbent; Eggshell; Bone; Groundwater.

## الملخص

الهدف من الدراسة التي أجريت هو فحص تركيزات الفلوريد وتوزيعها في المياه الجوفية في المنطقة الجنوبية الشرقية من الجزائر. بالإضافة إلى ذلك، إيجاد بديل إقتصادي للمواد المازة المستخدمة تقليدياً لإمتصاص الفلوريد من الماء. و لهذا، تم استخدام قشر البيض وعظام الأبقار كماد أولية لإعداد المواد المازة. كشفت النتائج أن الأبار التي تم أخذ عينات منها تحتوي على تركيزات الفلوريد تتراوح من 0,83 إلى 2,14 مغ/ل، بمتوسط 1,45 مغ/ل. وبالإضافة إلى ذلك، أظهرت النتائج أن نسبة 38% من 21 بنرا تحتوي على تركيزات الفلوريد أكبر من 1,5 مغ/ل. لإعداد المواد المازة، تم طحن المواد الأولية وغربلتها إلى خمسة أحجام للجسيمات (0,2، 0,5، 1، 1,5 و 2 مم)، ثم تم تعريضها في درجات حرارة مختلفة تتراوح بين 100 إلى 250 م°. تمت دراسة خصائص المواد المازة باستخدام تقنيات تحليلية مثل حيود الأشعة السينية، مطيافية فورييه لتحويل الأشعة تحت الحمراء، الأس الهيدروجيني عند نقطة التكافؤ، المجهر الإلكتروني الماسح، مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية، نظرية بروناور وإيميت وتيلر، التحليل الحراري الوزني والتحليل الحراري التفاضلي. تم إجراء تجارب الإمتزاز لتحديد قدرة إمتزاز الفلوريد من طرف المواد المازة تحت تأثير عدة عوامل كحجم الجسيمات المازة ودرجة حرارة التحضير المواد المازة ووقت التلامس بين المُمْتَز والمادة المازة وأخيراً كمية المواد المازة. أظهرت النتائج أن العظام (PO250°0.2) وقشر البيض (CO250°0.2) ذات حجم الجسيمات يساوي 0,2 مم والتي تعرضت في درجة حرارة 250 م° كانت المواد المازة الأكثر فعالية. سمحت هذه المواد المازة بإزالة الفلوريد بنسبة 96,2% و 51,4% على التوالي، بلغت قدرة الإمتزاز القصوى للمواد المازة حدود 0,103 مغ/غ و 0,052 مغ/غ على التوالي. كما بلغ تركيز الفلوريد المتبقي 0,08 مغ/ل و 1 مغ/ل خلال 480 دقيقة و 150 دقيقة على التوالي. نمذجة حركية الإمتزاز، أثبتت أن نموذج شبه الدرجة الثانية يطابق ويصف بدقة بيانات حركية الإمتزاز وظهر ذلك من خلال قيمة معاملات الارتباط (R<sup>2</sup>) 0,998 و 0,993 لكل من (PO250°0.2 و CO250°0.2) على التوالي. كشفت نتائج نموذج الإنتشار داخل الجسيمات أن إنتشار الفلوريد داخل المواد المازة، تم في خطوتين. ثوابت معدل الخطوة الأولى للإنتشار داخل المواد المازة (PO250°0.2 و CO250°0.2) قدر بـ 0,005 مغ/غ/دقيقة<sup>2/1</sup> و 0,007 مغ/غ/دقيقة<sup>2/1</sup> على التوالي، وثوابت معدل الخطوة الثانية للإنتشار قدر بـ 0,001 مغ/غ/دقيقة<sup>2/1</sup> لكلا المادتين. وأخيراً، بينت الدراسة أن تركيز 1,5 غرام من كلتا المواد المازة (PO250°0.2 و CO250°0.2) وزمن تلامس يقدر بساعة واحدة كانا كافيان لتقليل تركيز الفلوريد من 2,14 إلى 0,2 مغ/ل وإلى 1 مغ/ل، على التوالي.

**الكلمات المفتاحية :** الفلوريتيد؛ الإمتزاز؛ المادة المازة؛ قشور البيض؛ العظام؛ المياه الجوفية.

## Table des matieres

<i>Introduction générale</i> .....	1
<b><i>Chapitre 1 : Introduction aux fluorures : propriétés physico-chimiques, sources naturelles/anthropiques, exposition, effets sur la santé et normes de consommations.</i></b>	
I. Introduction.....	6
II. Généralités sur le fluor et les ions fluorures .....	6
II.1. Le fluor.....	6
II.2. Les ions fluorures .....	7
II.2.1. Fluorure de calcium .....	7
II.2.2. Fluorure de sodium .....	8
II.2.3. Fluorure de potassium.....	8
II.2.4. Fluorapatite .....	9
II.3. Localisation des zones a forte teneur en fluorures .....	10
II.4. Présence des ions fluorures en Algérie .....	12
II.5. Sources des ions fluorures dans l'environnement .....	13
II.5.1. Le sol.....	13
II.5.2. Les activités volcaniques .....	14
II.5.3. Les sources anthropiques.....	14
II.5.4. Les eaux souterraines .....	14
II.6. Les sources d'exposition aux fluorures .....	16
II.6.1. L'air .....	16
II.6.2. L'eau.....	17
II.6.3. Les aliments.....	17
II.6.4. Produits à usages dentaires .....	17
II.7. Le métabolisme des ions fluorures.....	18
II.7.1. L'absorption .....	18
II.7.2. La distribution .....	18
II.7.3. L'excrétion.....	18
II.8. Les effets du fluorure sur la santé humaine .....	19
II.8.1. Effets du fluorure sur la reproduction.....	20
II.8.2. Effets du fluorure sur la croissance des enfants .....	20
II.8.3. Effets neurologiques du fluorure.....	20
II.8.4. Effets cardiovasculaires du fluorure .....	21
II.8.5. Effets du fluorure sur la glande parathyroïde .....	21



II.8.6. Effets gastro-intestinaux du fluorure .....	21
II.8.7. Effets rénaux du fluorure .....	21
II.8.8. Effets cancérigènes du fluorure .....	22
II.9. Les normes de consommation .....	22
III. Conclusion .....	24

***Chapitre 2 : Vue d'ensemble sur les méthodes membranaires et conventionnelles de défluoruration des eaux : Avantages, défis et synthèse des études précédentes.***

I. Introduction .....	27
II. Les procédés membranaires .....	27
II.1. L'osmose inverse .....	27
II.1.1. Principes fondamentaux de l'osmose inverse .....	27
II.2. La nano-filtration .....	31
II.2.1. Principes fondamentaux de la Nanofiltration .....	31
II.3. Applications de l'osmose inverse et de la nanofiltration pour l'élimination des ions fluorures .....	35
II.4. L'électrodialyse .....	36
II.4.1. Principes fondamentaux de l'électrodialyse .....	36
II.5. Applications de l'électrodialyse pour l'élimination des fluorures. ....	39
III. Les procédés de traitement conventionnels .....	41
III.1. La précipitation chimique .....	41
III.1.2. La précipitation chimique des ions fluorures .....	42
III.2. La coagulation et la floculation .....	42
III.3. Applications de la précipitation chimique a l'élimination des ions fluorures .....	43
III.4. L'échange ionique .....	45
III.5. Applications de l'échange ionique pour l'elimination des fluorures .....	46
IV. Conclusion .....	48

***Chapitre 3 : Adsorption et Adsorbants***

I. Introduction .....	51
II. L'adsorption .....	51
II.1. Définition et aspect théorique de l'adsorption .....	51
II.2. Aspect Thermodynamique de l'adsorption .....	52
II.3. Adsorption physique et adsorption chimique .....	53
II.4. Forces impliquées dans l'adsorption .....	54
II.5. Les facteurs influençants l'efficacité de l'adsorption .....	55
II.5.1. La nature de l'adsorbant et de l'adsorbat .....	55

II.5.2. La taille des pores et la surface spécifique .....	55
II.5.3. La polarité.....	56
II.5.4. Le pH .....	56
II.5.5. Les ions compétiteurs .....	57
II.5.6. La sélectivité et la capacité d'adsorption.....	57
II.5.7. La température.....	57
II.5.8. La concentration de l'adsorbant.....	58
II.6. La cinétique de l'adsorption.....	58
II.6.1. La modélisation de la cinétique de l'adsorption.....	60
II.6.1.1. Modèle de pseudo- premier ordre .....	60
II.6.1.3. Modèle d'Elovich .....	61
II.6.1.4. Diffusion intra particulaire .....	62
II.6.1.4.1. Modèle de Weber et Morris (1963) .....	62
II.6.1.4.2. Modèle de Boyd .....	62
II.7. Les formes et les modèles des isothermes de sorption .....	63
II.7.1. Les formes générales des isothermes .....	63
II.7.2. Isotherme de Langmuir.....	68
II.7.3. Isotherme de Freundlich .....	68
II.7.4. Isotherme de Bruner Emmett Teller (BET multicouches).....	69
II.7.5. Isotherme de Temkin .....	69
II.7.6. Isotherme de Dubinin–Radushkevich (D-R).....	70
II.7.7. Isotherme de Redlich-Peterson (R-P) .....	70
II.7.8. Isotherme de Radke-prausnitz.....	71
III. Les charbons actifs.....	71
III.1. Définition du charbon actif .....	71
III.2. Préparation des charbons actifs.....	71
III.3. Structure et texture du charbon actif.....	73
III.4. La chimie de surface des charbons actifs .....	74
III.5. Les propriétés du charbon actif pouvant influencer l'adsorption .....	75
III.5.1. La surface de l'adsorbant .....	75
III.5.2. La porosité de l'adsorbant.....	75
III.5.3. La taille des particules .....	76
III.5.4. La valeur du pH .....	76
III.5.5. La chimie de Surface .....	77

III.5.6. L'humidité.....	77
III.5.7. La densité Apparente.....	77
III.5.8. La teneur en cendres.....	78
III.6. Régénération et Réactivation du Charbon Actif.....	78
III.7. L'adsorption des fluorures sur des différents types d'adsorbants.....	79
III.7.1. Le chitosane.....	80
III.7.2. Les micro-organismes.....	80
III.7.3. Les matières végétales lignocellulosiques.....	81
III.7.4. Les adsorbants à base d'aluminium.....	82
III.7.5. Les adsorbants à base de Calcium.....	83
III.7.6. Les adsorbants à base de fer.....	83
III.7.7. Matériaux naturels.....	84
IV. Conclusion.....	86

#### *Chapitre 4 : Propriétés et caractéristiques des zones d'étude*

I. Introduction.....	88
II. La région de Biskra.....	88
II.1. Généralités sur la wilaya de Biskra.....	88
II.2. La géologie et la géomorphologie de la région de Biskra.....	88
II.2.1. Le Crétacé Supérieur (Mésozoïque).....	89
II.2.1.1. Le Sénonien.....	89
II.2.2. Les formations du Tertiaire (CENOZOIQUE).....	90
II.2.2.1. Le Paléogène (LE NUMMULITIQUE).....	90
II.2.2.1.1. Série marine du Nummulitique (Eocène inférieur et moyen).....	90
II.2.2.1.2. Série continentale du Nummulitique (Eocène supérieur).....	90
II.2.2.2. Le Néogène.....	90
II.2.2.2.1. Le Néogène marin.....	90
II.2.2.2.2. Le Néogène continental.....	91
II.2.2.3. Le Quaternaire.....	91
II.3. L'hydrogéologie de la région de Biskra.....	92
II.3.1. Les formations aquifères à nappe libre, semi libre à semi captive.....	92
II.3.2. Les formations aquifères captives.....	92
II.4. La climatologie de la région de Biskra.....	93
II.4.1. La température moyenne.....	93
II.4.2. Les précipitations.....	94

II.4.3. L'enseillement.....	94
II.4.4. L'humidité .....	94
III. La région de Touggourt (Oued righ).....	94
III.1. Généralités sur la wilaya de Touggourt.....	94
III.2. Géologie et géomorphologie de la région de Touggourt (Oued Righ).....	95
III.2.1. Le Quaternaire .....	96
III.2.2. Le Tertiaire.....	96
III.2.2.1. Le Miopliocène .....	96
III.2.2.2. L'Eocène .....	96
III.2.3. Le Secondaire.....	97
III.2.3.1. Le Sénonien.....	97
III.2.3.2. Le Turonien.....	97
III.2.3.3. Le Cénomanién .....	97
III.2.3.4. Le Vraconien.....	97
III.2.3.5. L'albien .....	97
III.3. L'hydrogéologie et l'hydrologie de la région de Touggourt (Oued Righ).....	97
III.4. La clématologie de la région de Touggourt (Oued Righ) .....	100
III.4.1. La température moyenne .....	100
III.4.2. Les précipitations .....	101
III.4.3. L'enseillement .....	101
III.4.4. L'humidité.....	101
IV. La région de Ouargla (Oued M'ya).....	101
IV.1. Généralités sur la wilaya de Ouargla.....	101
IV.2. Géologie et géomorphologie de la région de Ouargla (Oued M'ya) .....	102
IV.2.1. Le Barrémien : .....	102
IV.2.2. L'Aptien :.....	102
IV.2.3. L'Albien :.....	102
IV.2.4. Le Vraconien : .....	103
IV.2.5. Le Cénomanién :.....	103
IV.2.6. Le Turonien : .....	103
IV.2.7. Le Sénonien .....	103
IV.2.8. Le Sénono-Eocène.....	103
IV.2.9. Le Mio-Pliocène .....	103
IV.2.10. Le Quaternaire .....	103

IV.3. Sebkhha et Chotts de la région de Ouargla (Oued M'ya) .....	104
IV.4. Hydrogéologie et hydrologie de la région de Ouargla (Oued M'ya) .....	104
IV.5. Clématologie de la région de Ouargla (Oued M'ya) .....	107
IV.5.1. La température moyenne.....	107
IV.5.2. Les précipitations.....	107
IV.5.3. L'ensoleillement .....	107
IV.5.4. L'humidité.....	108
V. Conclusion.....	108

### *Chapitre 5: Matériels et Méthodes*

I. Introduction.....	111
II. Analyses de matériaux par Diffraction des Rayons X (DRX).....	111
III. Analyse de spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (TF-IR).....	112
IV. Analyse de la surface spécifique par la méthode BET .....	114
V. Analyse de la porosité par la méthode de Barrett, Joyner et Halenda (BJH) .....	115
VI. Analyse thermogravimétrique et thermique différentielle (ATG/ATD) .....	116
VII. Méthodes de dosage .....	116
VII.1. Dosage complexométrique du Ca <sup>2+</sup> et du Mg <sup>2+</sup> .....	116
VII.1.1. Durté totale .....	116
VII.1.2. Durté calcique.....	117
VII.2. Dosage des ions chlorure par la méthode de MOHR .....	117
VII.3. Titre alcalimétrique (TA, TAC) .....	118
VII.3.1. Détermination du T.A .....	118
VII.3.2. Détermination du T.A.C .....	118
VII.4. Détermination de la concentration des ions fluorures par la méthode SPADNS .....	118
VIII. Préparation des adsorbants .....	119
IX. Techniques de caractérisation des adsorbants.....	120
X. Protocole des essais de l'adsorption.....	123
X.1. Essai préliminaire.....	123
X.2. La cinétique de l'adsorption.....	123
X.3. Les modèles de la cinétique de l'adsorption .....	123
X.4. Etude de l'effet de la dose de l'adsorbant .....	124
X.5. Essai de régénération de l'adsorbant .....	124
XI. Conclusion.....	124

## *Chapitre 6: Résultats et discussion*

I. Introduction.....	127
II. Concentration des ions fluorures dans les eaux souterraines de Biskra, de Touggourt et de Ouargla.....	127
III. Caractérisation des adsorbants .....	129
III.1. La diffraction des rayons X (DRX) .....	129
III.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (TF-IR).....	130
III.3. L'étude des analyses thermiques (ATG/ATD) .....	131
III.4. Morphologie et analyse élémentaire de l'os brut et du PO250°0,2 .....	132
III.5. Surface spécifique, le volume et la taille des pores des adsorbants.....	134
III.6. Le pH point zéro charge .....	135
IV. Les essais de l'adsorption.....	137
IV.1. Effet de la taille des particules .....	137
IV.2. Effet du temps de contact .....	139
IV.3. Effet de la dose d'adsorbant.....	144
IV.4. Cinétique d'adsorption .....	145
IV.5. Régénération de l'adsorbant .....	148
V. Conclusion.....	148
<i>Conclusion générale</i> .....	150
<i>Références bibliographiques</i> .....	153

## Liste des tableaux

<b>Tableau -1-</b>	Propriétés physique du fluor (Elvers, 2011; Haynes, 2014; Sinke et al., 1967; Williams, 2013)	<b>Page 7</b>
<b>Tableau -2-</b>	Généralités sur le Fluorure de calcium (P. Campo, L. Coates, D. Jargot, B. La Rocca, F. Marc, F. Pillière, S. Robert, P. Serre, 2017)	<b>Page8</b>
<b>Tableau -3-</b>	Généralités sur Fluorure de sodium (P. Campo, L. Coates, D. Jargot, B. La Rocca, F. Marc, F. Pillière, S. Robert, P. Serre, 2017)	<b>Page8</b>
<b>Tableau -4-</b>	Généralités sur le Fluorure de potassium (P. Campo, L. Coates, D. Jargot, B. La Rocca, F. Marc, F. Pillière, S. Robert, P. Serre, 2017)	<b>Page9</b>
<b>Tableau -5-</b>	Généralités sur la Fluorapatite (P. Campo, L. Coates, D. Jargot, B. La Rocca, F. Marc, F. Pillière, S. Robert, P. Serre, 2017)	<b>Page9</b>
<b>Tableau -6-</b>	Les valeurs de concentration en fluorure en fonctions des températures moyenne annuelle (OMS 1985) (Gaële GUIMARD, 2002)	<b>Page 23</b>
<b>Tableau -7-</b>	Les valeurs de concentration en fluorure en fonctions des températures moyennes annuelles (Water Quality Criteria.1971)(Gaële GUIMARD, 2002)	<b>Page 24</b>
<b>Tableau -8-</b>	Apports nutritionnels conseillés et limites de sécurité (Martin Hirsch, 2003).	<b>Page 24</b>
<b>Tableau -9-</b>	Généralités sur la wilaya de Biskra	<b>Page 88</b>
<b>Tableau -10-</b>	Récapitulatif des valeurs de l'humidité mensuelle durant l'année 2022	<b>Page 94</b>
<b>Tableau -11-</b>	Les principales caractéristiques des nappes de la région	<b>Page 99</b>
<b>Tableau -12-</b>	Récapitulatif des valeurs de l'humidité mensuelle durant l'année 2022	<b>Page 101</b>
<b>Tableau -13-</b>	Les principales caractéristiques des nappes de la région	<b>Page 106</b>
<b>Tableau -14-</b>	Récapitulatif des valeurs de l'humidité mensuelle durant l'année 2022	<b>Page 108</b>
<b>Tableau -15-</b>	Paramètres physico-chimiques des eaux souterraines échantillonnées	<b>Page 127</b>
<b>Tableau -16-</b>	Composition élémentaire obtenue par analyse EDX	<b>Page 133</b>
<b>Tableau -17-</b>	Récapitulatif des résultats de l'analyse BET	<b>Page 134</b>
<b>Tableau -18-</b>	Capacités d'adsorption en fonction de la température de séchage et de la taille des particules des os	<b>Page 137</b>
<b>Tableau -19-</b>	Effet du temps de contact sur l'adsorption des ions F <sup>-</sup> sur l'adsorbant PO250°0.2	<b>Page 140</b>
<b>Tableau -20-</b>	Effet du temps de contact sur l'adsorption des ions F <sup>-</sup> sur l'adsorbant CO250°0.2	<b>Page 142</b>
<b>Tableau -21-</b>	Résumé des paramètres calculés des modèles de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre de la cinétique d'adsorption sur PO 250°0.2.	<b>Page 145</b>
<b>Tableau -22-</b>	Résumé des paramètres calculés des modèles de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre de la cinétique d'adsorption du CO 250°0.2	<b>Page 146</b>
<b>Tableau -23-</b>	Les paramètres calculés du modèle de la diffusion intra-particulaire des ions fluorure à travers le PO 250°0.2	<b>Page 146</b>
<b>Tableau -24-</b>	Les paramètres calculés du modèle de la diffusion intra-particulaire des ions fluorure à travers le CO 250°0.2.	<b>Page 146</b>

## Liste des figures

<b>Figure -1-</b>	Localisation des 30 pays affectés par la fluorose endémique parmi les 50 pays répertoriés présentant une concentration de $[F^-] > 1,5 \text{ mg/l}$ (Mazet, 2002)	<b>Page 11</b>
<b>Figure -2-</b>	Localisation des régions arides et semi-arides (Mazet, 2002)	<b>Page 12</b>
<b>Figure -3-</b>	Métabolisme des ions fluorure	<b>Page 19</b>
<b>Figure -4-</b>	Les éléments d'un module spiral (BeCloud.com, n.d.)	<b>Page 24</b>
<b>Figure -5-</b>	Diagramme schématique présentant le processus de l'électrodialyse	<b>Page 37</b>
<b>Figure -6-</b>	Schéma explicatif du phénomène d'adsorption	<b>Page 51</b>
<b>Figure -7-</b>	Description de la forme générale des isothermes (Jannot et al., 2010)	<b>Page 63</b>
<b>Figure -8-</b>	classification des principaux isothermes (Keller & Staudt, 2005)	<b>Page 64</b>
<b>Figure -9-</b>	Classification des isothermes selon Giles et al. (Piccin et al., 2017)	<b>Page 65</b>
<b>Figure -10-</b>	Représentation schématique de l'orientation de la molécule dans les isothermes de type S: <b>a)</b> à faible concentration; <b>b)</b> à forte concentration Giles et al. 1960 (Piccin et al., 2017)	<b>Page 66</b>
<b>Figure -11-</b>	Représentation schématique de la structure du charbon ; les cercles représentent les positions des atomes de carbone, tandis que les lignes horizontales représentent les liaisons carbone-carbone (Harris et al., 2008)	<b>Page 73</b>
<b>Figure -12-</b>	Représentation schématique de la porosité du charbon actif (Rodríguez-Reinoso & Molina-Sabio, 1998).	<b>Page 74</b>
<b>Figure -13-</b>	<b>(I):</b> Illustration schématique de la structure proposée du carbone activé ; les groupes fonctionnels contenant de l'oxygène sont situés aux extrémités des systèmes d'anneaux graphitiques cassés (Rodríguez-Reinoso & Molina-Sabio, 1998). <b>(II):</b> Structure de certaines oxydes de surface : <b>(a)</b> : acide carboxylique <b>(b)</b> : hydroxyle phénolique <b>(c)</b> : groupes carbonyle de type quinone <b>(d)</b> : lactone normale <b>(e)</b> : lactones de type fluoracéine <b>(f)</b> : anhydrides d'acide carboxylique <b>(g)</b> : peroxydes cycliques (Rodríguez-Reinoso & Molina-Sabio, 1998).	<b>Page 74</b>
<b>Figure -14-</b>	Principaux ensembles géo-structuraux de l'Algérie	<b>Page 89</b>
<b>Figure -15-</b>	Coupe lithostratigraphique de la région de Biskra	<b>Page 92</b>
<b>Figure -16-</b>	Carte géologique du bas Sahara (Guendouz et al., 2003)	<b>Page 95</b>
<b>Figure -17-</b>	<b>(a)</b> : Coupe géologique de la région de Touggourt (Idir Menad & I, 2012). <b>(b)</b> : Log stratigraphique synthétique de la région de Touggourt (Idir Menad & I, 2012)	<b>Page 96</b>
<b>Figure -18-</b>	Coupe hydrogéologique du Complexe Terminal de la région d'Oued Righ sud (Melouah & Aziez, 2017)	<b>Page 98</b>
<b>Figure -19-</b>	Présentation des zones humides de la région (Bensaci, 2013)	<b>Page 100</b>
<b>Figure -20-</b>	<b>(a)</b> : Coupe géologique de la cuvette de Ouargla établie selon les logs stratigraphiques (Bellaoueur., 2017). <b>(b)</b> : Colonne stratigraphique du sondage J.10-580 (Bellaoueur., 2017)	<b>Page 102</b>
<b>Figure -21-</b>	Les oueds de la dorsale du M'Zab (Ballais, 2010)	<b>Page 104</b>
<b>Figure -22-</b>	Schéma explicatif du principe Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	<b>Page 113</b>
<b>Figure -23-</b>	Interféromètre de Michelson	<b>Page 114</b>
<b>Figure -24-</b>	<b>(a)</b> : Spectrophotomètre Hach DR 6000. <b>(b)</b> : réactif SPADNS pour les ions fluorure (N° cat: 444-49)	<b>Page 119</b>
<b>Figure -25-</b>	Les adsorbants préparés a partir d'os bovin a des températures allant de 100°C a 250°C.	<b>Page 119</b>
<b>Figure -26-</b>	Les adsorbants préparés a partir de coquilles d'oeufs a des températures allant de 100°C a 250°C.	<b>Page 120</b>



<b>Figure -27-</b>	Microscope électronique à balayage par émission thermionique TESCAN VEGA SB EasyProbe	<b>Page 120</b>
<b>Figure -28-</b>	Diffractomètre à rayons X Bruker, modèle D8 Advance.	<b>Page 121</b>
<b>Figure -29-</b>	Appareil d'analyse thermique Setaram, modèle LABSYS evo.	<b>Page 121</b>
<b>Figure -30-</b>	Spectromètre infrarouge Shimadzu, modèle IRSpirit.	<b>Page 122</b>
<b>Figure -31-</b>	Analyseur d'adsorption (Micrometrics Accelerated Surface Area and Porosimetry System 2020 plus)	<b>Page 122</b>
<b>Figure -32-</b>	(a) : Schéma DRX de l'os bovin brute (POB) et calcinée à 250°C (PO250°0.2). (b) : Schéma DRX des coquilles d'œufs brute (COB) calcinée à 250°C (CO250°0.2)	<b>Page 129</b>
<b>Figure -33-</b>	(a) : Spectre FT-IR de l'os brut (POB) et du PO250°0.2. (b) : Spectre FT-IR de la coquille d'œuf brut (CEB) et de CO250°0.2.	<b>Page 131</b>
<b>Figure -34-</b>	Analyse ATG/DTA pour la poudre d'os bovin brute (a) et pour la poudre de coquille d'œuf brute (b)	<b>Page 132</b>
<b>Figure -35-</b>	Image SEM de l'os brut (a) et de PO250°0.2(b)	<b>Page 132</b>
<b>Figure -36-</b>	Image SEM de la poudre de coquille d'œuf brut (a) et de CO250°0.2 (b)	<b>Page 133</b>
<b>Figure -37-</b>	Spectre EDX de l'os brut (a) et de PO250°0.2 (b)	<b>Page 133</b>
<b>Figure -38-</b>	Spectre EDX de la Coquille brut (a) et de CO250°0.2 (b)	<b>Page 134</b>
<b>Figure -39-</b>	pH au point zéro charge pour l'adsorbant PO250°0.2 (a) et de CO250°0.2 (b)	<b>Page 136</b>
<b>Figure -40-</b>	Effet de la taille des particules (mm) sur l'adsorption des ions F <sup>-</sup> sur l'os brut et de celui préparés à différentes températures à une [F <sup>-</sup> ] initiale de 2,14 mg/l, une dose de 1 g/50 ml et un temps de contact = 1h	<b>Page 137</b>
<b>Figure -41-</b>	Effet de la taille des particules (mm) sur la défluoration des eaux souterraines à une [F <sup>-</sup> ] de 2,14 mg/l, une dose d'adsorbant de 1 g/50 ml et un temps de contact = 1h	<b>Page 138</b>
<b>Figure -42-</b>	Effets du temps de contact sur la défluoration des eaux souterraines (a) et la capacité d'adsorption de l'adsorbant (PO250°0,2) (b) à une concentration de F <sup>-</sup> 2,14 mg/l et un temps de contact = 1h	<b>Page 140</b>
<b>Figure -43-</b>	Effet du temps de contact sur l'adsorption des ions F <sup>-</sup> sur l'adsorbant et du pH de la solution à concentration constante de F <sup>-</sup> (2,14 mg/l) et de dosage d'adsorbant (1 g/50 ml)	<b>Page 142</b>
<b>Figure -44-</b>	Effets du temps de contact sur la défluoration des eaux souterraines et de la capacité d'adsorption (a) et le rendement d'élimination de l'adsorbant (CO250°0,2) (b) à une concentration constante de F <sup>-</sup> (2,14 mg/l) et un dosage constant d'adsorbant (1 g/50 ml)	<b>Page 143</b>
<b>Figure -45-</b>	Effet du dosage d'adsorbant (PO250°0,2) sur la défluoration des eaux souterraines à une concentration constante de F <sup>-</sup> (2,14 mg/l) et un temps de contact = 1h	<b>Page 144</b>
<b>Figure -46-</b>	Effet du dosage d'adsorbant (CO250°0,2) sur la défluoration des eaux souterraines à une concentration constante de F <sup>-</sup> (2,14 mg/l) et un temps de contact = 1h	<b>Page 145</b>
<b>Figure -47-</b>	Modèle cinétique de pseudo-premier ordre (a) de l'adsorption des ions F <sup>-</sup> sur les adsorbants, PO250°C 0,2 (b) et CO250 °C 0,2 (b) à une concentration constante de F <sup>-</sup> (2,14 mg/l),	<b>Page 146</b>
<b>Figure -48-</b>	Modèle cinétique de pseudo-second ordre de l'adsorption des ions F <sup>-</sup> sur les adsorbants, PO250°0,2 (a) et CO250°0,2 (b) à une concentration constante de F <sup>-</sup> (2,14 mg/l), un temps de contact = 1h et dosage constant (1 g/50 ml)	<b>Page 147</b>
<b>Figure -49-</b>	Modèle cinétique de diffusion intra-particulaire de l'adsorption des ions F <sup>-</sup> sur les adsorbants, PO250°C 0,2 (a) et CO250 °C 0,2 (b) à une concentration constante de F <sup>-</sup> (2,14 mg/l), un temps de contact = 1h et dosage constant (1g/50ml)	<b>Page 148</b>

## Liste des abréviations

$\Delta G$	Enthalpie libre standard
$\Delta H$	Enthalpie standard
$\Delta S$	Entropie standard
$k_1$	Constante de vitesse pour une cinétique de pseudo premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).
$q_e$	Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).
$q_t$	Capacité d'adsorption au temps t (mg/ g).
$C_e$	Concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre (mg/L)
$C_t$	Concentration du substrat en adsorbat au temps (t) (mg/L)
$k_2$	Constante cinétique du pseudo second ordre (g /mol . min).
$\alpha$	Taux d'adsorption initial.
$a$	Constante de désorption
$k_i$	La constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ( $\text{g/g.mn}^{-1/2}$ )
$C$	L'ordonnée à l'origine qui renseigne sur l'épaisseur de la couche limite
$a$	Capacité d'adsorption à la saturation (mg/g)
$b$	Coefficient d'adsorption (L/mg)
$k_L$	constante d'équilibre de Langmuir (L/g).
$k_f$	Constantes de Freundlich
$n$	Constante de Freundlich
$k_1$	Constante de BET (L /mg).
$k_2$	Constante de BET (L /mg).
$R$	Constante universelle de gaz ( $\text{kJ} / \text{mol K}$ )
$\Delta Q$	La variation de l'énergie d'adsorption ( $\text{kJ} / \text{mol}$ )
$K_T$	Constante d'équilibre de Temkin (L/mg).
$\varepsilon$	Potentiel d'adsorption
$q_{\text{max}}$	Constante de Dubinin–Radushkevich (mg/g)
$E$	Energie libre de la sorption moyenne ( $\text{kJ/mol}$ )
$k_R$	Constante de Redlich-Peterson (L/g)
$a_R$	Constante de Redlich-Peterson (L/mg)
$Q$	La charge de carbone par kg d'adsorbant
<b>DRX</b>	La Diffraction des Rayons X
<b>IRTF</b>	La Spectroscopie infrarouge à transformée de fourier
<b>BET</b>	La Méthode de Brunner-Emmett-Teller
$X_m$	Le nombre de molécules/atomes d'un gaz nécessaire pour former une monocouche
$X$	Le nombre de molécules de gaz adsorbé a la pression relative p/po
$C$	Paramètre lié à la chaleur d'adsorption ou la constante de BET
$St$	La surface totale
$N_A$	Le nombre d'Avogadro
$M$	La masse moléculaire de l'azote
$A$	La section efficace du gaz d'azote
$S_{\text{BET}}$	La surface spécifique BET
<b>BJH</b>	La méthode de Barrett, Joyner et Halenda
$r_p$	Le rayon des pores
$C_1$	La constante caractéristique de la couche adsorbée
<b>ATG</b>	Analyse thermogravimétrique
<b>ATD</b>	Analyse thermique différentielle
<b>DSC</b>	Analyse calorimétrique différentielle
<b>MEB</b>	La microscopie électronique à balayage

<b>EDX</b>	La spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X
<b>pH<sub>pzc</sub></b>	Le Ph point zéro charge
<b>POB</b>	Poudre d'os brute
<b>COB</b>	Coquilles d'œufs bruts
<b>PO 100°0.2</b>	Poudre d'os chauffée a 100°C avec une granulométrie de 0.2 mm
<b>PO 250°0.2</b>	Poudre d'os chauffée a 250°C avec une granulométrie de 0.2 mm
<b>CO 100°0.2</b>	Coquilles d'œufs chauffées a 100°C avec une granulométrie de 0.2 mm
<b>CO 250°0.2</b>	Coquilles d'œufs chauffées a 250°C avec une granulométrie de 0.2 mm

# **Introduction générale**

## *Introduction générale*

L'eau est une ressource naturelle essentielle à la vie et à l'économie. En effet, l'eau est utilisée pour diverses fins, telles que la consommation humaine, l'agriculture, l'industrie et la production d'énergie. Les eaux souterraines, qui représentent une source importante d'eau douce, sont souvent utilisées pour satisfaire ces besoins. Cependant, ces eaux peuvent être soumises à des phénomènes naturels de minéralisation excessive, ainsi qu'à une pollution d'origine anthropique.

Les eaux souterraines sont généralement moins accessibles que les eaux de surface, ce qui les rend souvent plus difficiles à surveiller et à protéger. De plus, les caractéristiques hydrogéologiques des aquifères souterrains peuvent influencer la qualité des eaux souterraines, notamment leur teneur en minéraux. La qualité de l'eau est primordiale pour la santé et le bien-être de l'humanité. La présence de substances nocives, telles que les virus, les bactéries, les métaux lourds et des minéraux tels que le F<sup>-</sup>, objet de notre étude, peut causer des maladies. En effet, le fluorure (F<sup>-</sup>) est une arme à double tranchant (Manipal et al., 2013 ; Goldberg, 2018) ; il est à la fois indispensable à la croissance et au maintien des tissus osseux et des dents (Kumar & Moss, 2008 ; Aswini et al., 2022) et il est plus toxique que le plomb (Singh & Singh, 2021). Il agit comme un carioprotecteur (Toumba et al. 2019 ; Munteanu et al., 2022 ; Epple et al., 2022), car il prévient la carie dentaire (Stangvaltaite-Mouhat, 2021). Bien que bénéfique (Aoun et al., 2018), la toxicité chronique est relativement rare (Warren & Levy, 2003 ; Whitford, 2011 ; Fu et al., 2022 ; Ullah et al., 2017) ; néanmoins, un dépassement de la norme (1,5 mg/l) (OMS, 2006), provoque une fluorose dentaire (Edmunds & Smedley, 2013 ; Akuno et al., 2019), une fluorose squelettique (Srivastava & Flora, 2020), une ostéosclérose (Peicher & Maalouf, 2017 ; Kharouf et al., 2022) et la calcification ligamentaire (Kurdi, 2016 ; Sellami et al., 2020) ; il peut aussi développer des complications neurologiques (Duan et al., 2018 ; Nakamoto & Rawls, 2018 ; Guth, 2020), provoquer la formation de calculs urinaires (Korneev et al., 2020) et une hypocalcémie (Thippeswamy et al., 2021), provoquer des troubles gastriques (Fu et al., 2022 ; Ullah et al., 2017) et de l'hépatotoxicité (Jimenez-Cordova et al., 2018 ; Sayanthooran et al., 2018), entraînent une déminéralisation osseuse et dentaire (Abou Neel et al., 2016) et à une réduction des fonctions rénales et hépatiques chez les adolescents (Malin et al., 2019), et éventuellement aggraver l'ostéosarcome (Li et al., 2019) et même entraîner la mort dans des cas extrêmes (Martínez-Mier, 2012 ; Bridwell et al., 2019). Ce sont les principales conséquences pour les patients endémiques. Même si aucun lien entre le F<sup>-</sup> et le cancer n'a été identifié (Harrison, 2005 ; Blakey et al., 2014), certaines études (Ahada & Suthar, 2017) ont lié l'incidence élevée du cancer des os, à la fluoration de l'eau potable. Bien que les ions F<sup>-</sup> soient présents naturellement dans les eaux (Souterraines et de surface), ils peuvent également être ajoutés, dans les eaux carencées en F<sup>-</sup>, pour prévenir la carie dentaire. Toutefois, une exposition excessive peut être préjudiciable. Par conséquent, il est impératif de défluorer l'eau pour maintenir le niveau recommandé par l'OMS (1,5 mg/l).

La présente étude a été menée, dans une zone étendue (Ouargla, Touggourt et Biskra) où les eaux souterraines, sont la seule source d'approvisionnement en eau potable et semblent

être le principal agent épidémique de la fluorose dans la région d'étude. Les dattes et le thé (pratiques alimentaires), riches en F<sup>-</sup> (Messaitfa, 2008), sont des sources supplémentaires de F<sup>-</sup>. Ces régions très peuplées présentent une fluorose "silencieuse" chez les citoyens (Poey et al., 1976).

Des méthodes de traitement conventionnelles et non conventionnelles sont développées pour réduire la concentration des ions F<sup>-</sup> des eaux potables. Parmi celles-ci, on retrouve la précipitation, la coagulation, la floculation, l'adsorption, l'échange d'ions, l'osmose inverse, la nano-filtration et l'électrodialyse. Le choix du procédé dépend de nombreux facteurs, tels que les propriétés de l'eau brute, la concentration des ions F<sup>-</sup>, le coût et les restrictions techniques. Il est donc crucial d'aborder sérieusement le traitement de l'eau et la défluoruration pour assurer la sécurité de l'eau potable et la santé publique.

L'objectif principal de la présente étude, est d'évaluer la concentration des ions F<sup>-</sup> dans les eaux souterraines et leur élimination par les os de bovins et les coquilles des œufs (adsorbants). L'effet de plusieurs paramètres, tels que la taille des particules, le dosage de l'adsorbant et le temps de contact, sur l'adsorption des ions F<sup>-</sup>, sera également discuté. En effet, différentes techniques de traitement physique et chimique, comme la nanofiltration/osmose inverse (Moran Ayala et al., 2018 ; Owusu-Agyeman et al., 2019), la précipitation chimique (Wang et al., 2019), l'échange d'ions (Paudyal et al., 2018), l'adsorption (Ma et al., 2018), la dialyse de Donnan (Boubakri et al. 2014), l'électrocoagulation (Sandoval et al., 2021) et l'électrodialyse (Aliaskari et Schäfer 2021) ont été utilisées pour défluorurer les eaux potables. Cependant, les coûts élevés de ces techniques limitent leur utilisation, notamment pour les pays en voie de développement, ce qui nécessite leur remplacement par des matériaux plus efficaces et moins coûteux (Barakat, 2011 ; Kolodynska et al., 2012).

Du point de vue économique, Le coût réel du mètre cube d'eau potable produit par les procédés conventionnels dans les stations de traitement en Algérie varie entre 60 et 80 DA (Ferrah & Farhi, 2017). Cependant, l'État algérien subventionne le prix du mètre cube distribué aux clients conformément au décret n°05-14 du 9 janvier 2005, ce qui implique un paiement de l'État de 42 à 62 DA/m<sup>3</sup>, soit une subvention de 70 à 78% du prix du mètre cube distribué au client, réduisant ainsi le coût à 18 DA/m<sup>3</sup> pour ce dernier (Ferrah & Farhi, 2017).

En ce qui concerne la production d'eau potable par des procédés de filtration membranaire, il est essentiel de noter que les stations utilisant ces procédés sont de plus en plus énergivores en raison des besoins en électricité pour faire fonctionner les pompes à haute pression. Les stations d'osmose inverse équipées de systèmes de récupération d'énergie consomment en moyenne entre 3 et 5 kWh/m<sup>3</sup>, tandis que celles sans ces systèmes de récupération d'énergie consomment entre 5,5 et 8 kWh/m<sup>3</sup> (Adda et al., 2016). De plus, des coûts supplémentaires sont engagés pour le remplacement des membranes ainsi que pour l'achat de produits chimiques nécessaires à l'entretien des membranes. Selon le directeur technique de la station de dessalement d'eau de mer de Fouka, cette station utilise à elle seule 9072 membranes chaque année, et le coût d'une seule membrane s'élève à 500 dollars américains. on peut affirmer que le coût réel du mètre cube produit par les procédés de filtration membranaire est plus élevé que celui du mètre cube produit par les procédés conventionnels. De plus, en se basant sur le décret n°05-14 du 9 janvier 2005, l'État supporte

des pertes financières importantes en subventionnant les prix et en cherchant à maintenir le même prix pour le client.

Les procédés d'adsorption ont démontré leur efficacité dans l'élimination de divers polluants à moindre coût, en particulier lorsque l'adsorbant est économique ou de production locale. L'utilisation de l'os et cocquille des oeufs, comme adsorbants, a récemment acquis un intérêt majeur dans le domaine de la défluoration des eaux. Ils semblent présenter la solution alternative, en raison de ses fortes capacités d'adsorption (Shahid et al., 2020), de son faible coût, de sa facilité de préparation et de régénération (Yami et al., 2015). En effet, des millions de tonnes d'os et des cocquilles des œufs sont produites chaque année dans le monde (Alkurdi et al., 2019). Cette quantité a attiré l'attention de nombreux chercheurs sur leur exploitation dans des intérêts économiques et scientifiques (Yami et al., 2017). De nombreux pays, comme la Tanzanie (Alphayo & Sharma, 2021), la Thaïlande (Sawangjang et al., 2021) et le Brésil (Nigri et al., 2017), ont défluoré l'eau potable par adsorption sur des charbons osseux. La bentonite (Annan et al., 2021), le feuillage des arbres (Tirkey et al., 2018) et la chaux (Wang & Reardon, 2001), ont de faibles capacités d'adsorption (Medellin-Castillo et al., 2007). D'autre part, l'alumine, a une capacité d'adsorption très élevée mais son coût empêche son application (Medellin-Castillo et al., 2007). L'objectif de ce travail est d'étudier la cinétique d'adsorption du  $F^-$  des eaux souterraines sur un adsorbant préparé localement. Les propriétés physiques et chimiques de l'adsorbant ont été caractérisées par microscopie électronique à balayage (SEM), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), diffractogramme XRD et spectroscopie EDX. La cinétique d'adsorption a été expliquée à l'aide des modèles de diffusion pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et intra-particules. Des études d'adsorption sur l'adsorbant régénéré ont également été discutées.

Ce travail est réparti en deux parties distinctes :

La première, est une synthèse bibliographique en quatre chapitres :

- **Le premier chapitre**, intitulé "Contexte et généralités", présente une étude bibliographique sur les propriétés physico-chimiques du  $F^-$ , ses sources et sa présence dans l'environnement (eau, sol et air), les facteurs influençant sa concentration dans les eaux, ses effets sur la santé humaine ainsi que les normes recommandées.
- **Le deuxième chapitre**, expose les procédés conventionnels et non conventionnels de défluoruration, ainsi qu'une synthèse bibliographique des travaux antérieurs de défluoruration.
- **Le troisième chapitre**, se divise en deux parties : la première, porte sur les aspects théoriques de l'adsorption, notamment la description du mécanisme d'adsorption, les facteurs influençant la capacité d'adsorption, les hypothèses de la modélisation de la cinétique et de l'équilibre d'adsorption, ainsi que les différents types d'isothermes d'adsorption. La seconde partie, présente un aperçu sur : le charbon actif, ses méthodes de préparation, propriétés structurelles et textuelles, ses caractéristiques physico-chimiques, ainsi que les méthodes de sa régénération. Cette partie inclut également une synthèse bibliographique sur les études antérieures portant sur l'adsorption des ions  $F^-$  sur plusieurs types d'adsorbants.

- **Le quatrième chapitre**, consiste en une étude descriptive des caractéristiques des régions de Biskra, Touggourt et Ouargla, dans lesquelles des échantillonnages d'eaux souterraines ont été effectués.

La première partie de ce travail, vise à étudier l'adsorption des ions  $F^-$  dans les eaux souterraines naturellement minéralisées, en utilisant des adsorbants préparés à partir de coquilles d'œufs et d'os de bovins. Il se compose d'une synthèse bibliographique en quatre chapitres, qui couvrent différents aspects de l'étude de l'adsorption et de la défluoruration, ainsi que d'une étude descriptive des régions de l'étude.

La seconde partie de ce manuscrit, sera consacrée à la section expérimentale et se composera de deux chapitres :

- **Le premier chapitre**, sera dédié à la description des méthodes de caractérisation des adsorbants, y compris les techniques de dosage, le processus de préparation des adsorbants, ainsi que le protocole suivi pour la réalisation des essais d'adsorption.
- **Le deuxième chapitre**, décrit la présentation et la discussion des résultats des essais expérimentaux, en mettant en évidence l'effet de différents paramètres réactionnels sur l'adsorption des ions  $F^-$ , tels que le temps de contact, la granulométrie, la température de préparation des adsorbants et la dose de l'adsorbant. De plus, des modèles cinétiques d'adsorption seront appliqués et analysés, et les résultats de la régénération d'un adsorbant seront discutés.

Finalement, une conclusion générale sera présentée pour synthétiser les résultats obtenus à partir des essais réalisés, suivie d'une proposition de perspectives futures.



# **Chapitre 1 :**

***Introduction aux fluorures : propriétés physico-chimiques, sources naturelles/anthropiques, exposition, effets sur la santé et normes de consommations.***

### I. Introduction

L'eau potable est essentielle à la vie humaine et la santé publique ; cependant, la contamination de l'eau par des minéraux peut avoir des conséquences néfastes sur la santé humaine, en particulier lorsque les niveaux de contamination dépassent les limites recommandées. Les ions  $F^-$ , qui se trouvent naturellement dans l'eau, peuvent être la source de contamination la plus courante, et une exposition excessive à ces minéraux peut entraîner des problèmes dentaires et osseux. Dans cette étude, nous examinons les sources de contamination des eaux par les ions  $F^-$  et les effets de cette contamination sur la santé humaine.

L'eau potable est un élément essentiel pour la vie et la santé humaine, mais sa qualité peut être altérée par divers facteurs environnementaux. Parmi ces facteurs, la contamination par des minéraux tels que le  $F^-$  est une préoccupation majeure pour la santé publique. Les ions  $F^-$ , présents naturellement dans l'eau, peuvent également provenir de sources industrielles ou agricoles. Des niveaux élevés de  $F^-$  peuvent entraîner des maladies telles que la fluorose dentaire et osseuse de la population affectée.

La contamination de l'eau par les ions  $F^-$  est un problème mondial, touchant en particulier les régions où les niveaux de  $F^-$  dans l'eau souterraine sont naturellement élevés. En outre, la consommation accrue de produits fluorés tels que les dentifrices et les suppléments alimentaires contribue à augmenter l'exposition des populations aux  $F^-$ . Dans ce chapitre, nous examinerons les propriétés physico-chimiques du  $F^-$ , les sources de contamination des eaux par les  $F^-$ , les niveaux de contamination dans différentes régions du monde, ainsi que les effets sur la santé humaine. Enfin, nous soulignons l'importance de la sensibilisation et de l'éducation de la population sur les risques liés à la consommation d'eau contaminée par les  $F^-$ , ainsi que les mesures préventives à prendre pour préserver la santé publique.

### II. Généralités sur le fluor et les ions fluorures

#### II.1. Le fluor

Le fluor est un élément halogène gazeux qui se trouve dans la nature sous forme de  $F_2$  plus lourd que l'air, de couleur vert jaunâtre. Il possède une odeur caractéristique et repoussante, facilement détectable à des concentrations de l'ordre de 0,02 mg/l (Elvers, 2011; Haynes, 2014; Sinke et al., 1967; Williams, 2013). Il est aussi considéré comme l'élément le plus léger du groupe des halogènes, un des éléments chimiques les plus réactifs, et le plus électronégatif, ce qui signifie qu'il ne se trouve pas sous forme de fluor pure dans la nature et qu'il a une forte tendance à acquérir une charge négative (en solution il forme des ions de fluorures :  $F^-$ ). Le fluor présente une masse atomique relative de 19 ; il se combine directement à des températures ordinaires ou élevées avec tous les éléments autres que l'hélium et le néon et réagit donc avec la plupart des composés organiques. Il se décompose dans l'eau, donnant de l'acide fluorhydrique, du fluorure d'oxygène, du peroxyde d'hydrogène, de l'oxygène et de l'ozone ainsi que des fluorures métalliques (Elvers, 2011).

**Tableau 1.** Propriétés physique du fluor (Elvers, 2011; Haynes, 2014; Sinke et al., 1967; Williams, 2013)

Formule	F
Etat physique	Gazeux
Nombre atomique	9
Masse molaire	19
Couleur	Jaune pâle à verdâtre
Odeur	Forte odeur pénétrante
Point d'ébullition	-188,13 °C
Point de fusion	-219,67 °C
Température et pression critique	-129 °C. 55 atm
Densité	1,5127
Solubilité	Soluble dans l'eau avec décomposition, formant de l'acide fluorhydrique
Viscosité	0,0218 mPa·s a l'état gazeux
Configuration électronique	1S <sup>2</sup> 2S <sup>2</sup> 2P <sup>5</sup>

Le fluor peut avoir des effets néfastes sur la santé humaine qui se manifestent sous forme d'irritations ou d'intoxication en fonction de la concentration et du temps d'exposition au produit. On distingue deux types de toxicité : La première est une toxicité aiguë, qui se manifeste dans laps de temps après exposition à une dose de fluor, par exemple des irritations oculaires ou des irritations des voies respiratoires. La deuxième est une toxicité chronique, qui se manifeste après une exposition répétée sur une longue durée (les lésions de fluorose) (Elvers, 2011).

## II.2. Les ions fluorures

L'ion fluorure (F<sup>-</sup>) est dérivé de l'élément fluor F<sub>2</sub> (**Eq 1.I**), ou autrement dit, l'anion fluoré F<sup>-</sup> ou l'un des composés contenant cet anion est appelé fluorure (O'Donnell, 1973). Les ions F<sup>-</sup> ont la même charge et presque le même rayon que les ions hydroxydes, et peuvent donc se remplacer dans les structures minérales (Hem, 1985). Ainsi, le F<sup>-</sup> forme des complexes minéraux avec un certain nombre de cations, et certaines espèces minérales assez courantes qui sont peu solubles. C'est pour cette raison qu'il est abondant dans l'environnement et n'existe qu'en combinaison avec d'autres éléments, formant des composés fluorés qui entrent dans la composition des roches et du sol (Fawell et al., 2006) (Tylenda, 2011). Les ions F<sup>-</sup> ont une forte tendance à former des complexes avec des ions de métaux dans des solutions aqueuses, tels que FeF<sub>6</sub>, AlF<sub>6</sub>, MnF<sub>5</sub>, MnF<sub>3</sub>, ZrF<sub>6</sub> et ThF<sub>6</sub>. Il existe plusieurs composés fluorés qui varient en fonction des éléments minéraux qui entrent dans leur composition (International Program on Chemical Safety, 1984), ci-dessous, on cite les composés fluorés les plus connus :



### II.2.1. Fluorure de calcium

D'un point de vue industriel, le spath fluoré ( $\text{CaF}_2$ ) est le principal minéral contenant du fluor; la teneur théorique en fluor est de 48,5% (International Program on Chemical Safety, 1984). Il est extrait dans de nombreux pays.

**Tableau 2.** Généralités sur le fluorure de calcium ( Campo, 2017)

Formule	$\text{CaF}_2$	
Etat physique	Solide (poudre ou grains)	
Masse molaire	78,07g/mol	
Couleur	Gris	
Point d'ébullition	2500 °C	
Point de fusion	1402 °C	
Masse volumique	3,2 g/cm <sup>3</sup> a 20 °C	
Solubilité	Très peu soluble dans l'eau (0,015g/L à 18 °C)	
Nombre de liaisons hydrogène (Recue/perdue) en solution	2	0
Dangerosité	Peut provoquer des Irritations cutanées et oculaires	

### II.2.2. Fluorure de sodium

Le fluorure de sodium, qui est une poudre cristalline blanche, est le fluorure alcalin le plus important. Sa préparation consiste généralement à neutraliser des solutions aqueuses d'acide fluorhydrique avec du carbonate de sodium ou de l'hydroxyde de sodium. En 1950, le fluorure de sodium a été le premier composé de fluorure utilisé pour la fluoration de l'eau potable aux États-Unis (International Program on Chemical Safety, 1984).

**Tableau 3.** Généralités sur fluorure de sodium ( Campo, 2017))

Formule	NaF ou FNa	
Etat physique	Solide (cristallin ou poudre)	
Masse molaire	41,988172 g/mol	
Couleur	Incolore (cristallin) ou blanc (poudre) avec un gout salé	
Point d'ébullition	1700 °C	
Point de fusion	993 °C	
Masse volumique	2,8 g/cm <sup>3</sup>	
Solubilité	Modérément soluble dans l'eau (42,2 g/l à 20 °C)	
Nombre de liaisons hydrogène (recue/perdue) en solution	1	0
Dangerosité	Corrosion cutanée/irritation. Des graves lésions oculaires	

### II.2.3. Fluorure de potassium

Le fluorure de potassium est un composé inorganique comprenant un ion potassium alcalin et un anion fluorure monatomique. Il se trouve naturellement sous forme de carobbiite, à l'état solide ou liquide. Le fluorure de potassium est produit sous forme de poudre blanche ou de cristaux au goût salin prononcé. Il est utilisé comme agent de fluoration pour l'eau potable (International Program on Chemical Safety, 1984).

**Tableau 4.** Généralités sur le fluorure de potassium ( Campo, 2017)

<b>Formule</b>	KF ou FK	
<b>Etat physique</b>	Solide (cristallin ou poudre)	
<b>Masse molaire</b>	58,097 g/mol	
<b>Couleur</b>	Blanc avec un gout salé	
<b>Point d'ébullition</b>	1502 °C	
<b>Point de fusion</b>	858 °C	
<b>Masse volumique</b>	2,48 g/cm <sup>3</sup>	
<b>Solubilité</b>	Soluble dans l'eau (964 g/l à 20 °C)	
<b>Nombre de liaisons hydrogène (recue/perdue) en solution</b>	1	0
<b>Dangerosité</b>	Irrite fortement la peau, les yeux et les muqueuses. Toxique par ingestion	

#### II.2.4. Fluorapatite

La fluorapatite  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ , qui est un composant du phosphate de roche (minéral utilisé pour produire du phosphore élémentaire, de l'acide phosphorique et des engrais phosphatés), possède une concentration théorique de fluorure assez faible (38 g/kg). Par conséquent, le phosphate de roche n'est pas une source commerciale de fluor significative. Toutefois, il est crucial pour l'environnement car il est la principale source de fluorure dans les zones où la fluorose est endémique. De plus, d'énormes quantités de phosphate de roche sont extraites et utilisées dans diverses industries, ce qui peut avoir des implications environnementales importantes (International Program on Chemical Safety, 1984).

**Tableau 5.** Généralités sur la Fluorapatite (Campo, 2017)

<b>Formule</b>	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	
<b>Etat physique</b>	Solide (cristaux)	
<b>Masse molaire</b>	504,30 g/mol	
<b>Couleur</b>	Vert/Jaune/Marron	
<b>Point d'ébullition</b>	/	
<b>Point de fusion</b>	1644 °C	
<b>Masse volumique</b>	3,23 g/cm <sup>3</sup>	
<b>Solubilité</b>	Peu soluble dans l'eau	
<b>Nombre de liaisons hydrogène (recue/perdue) en solution</b>	13	0
<b>Dangerosité</b>	Fluorose dentaire et squelettique	

Ces produits sont des composés stables et peu réactifs. Cependant, ils s'hydrolysent en présence d'acides concentrés, produisant du fluorure d'hydrogène qui est à la fois toxique et corrosif. À température ambiante, l'hydrolyse des fluorures insolubles est beaucoup plus lente que celle des composés solubles. Lorsqu'ils sont chauffés entre 100 et 300 °C, le fluorure de calcium réagit avec l'acide sulfurique concentré pour produire du fluorure d'hydrogène. Ce processus est utilisé dans l'industrie pour la fabrication du fluorure d'hydrogène.

De plus, une réaction de pyrohydrolyse peut également se produire, libérant du fluorure d'hydrogène en présence de vapeur d'eau lorsque ces composés sont portés à très haute température (P. Campo, L. Coates, D. Jargot, B. La Rocca, F. Marc, F. Pillière, S. Robert, P. Serre, 2017).

### II.3. Localisation des zones a forte teneur en fluorures

La présence de  $F^-$  dans la nature varie en fonction de la géographie ainsi que de la structure géologique de l'environnement. Cette présence peut être détectée et estimée par :

- Des études géophysiques du sous-sol.
- Le dosage des eaux souterraines.
- La fréquence des maladies liées à une forte consommation d'eau chargée en fluorure.

Selon **Fawell et al.** (Fawell et al., 2006), les eaux présentant des concentrations élevées de  $F^-$  se trouvent dans de vastes ceintures géographiques qui sont associées à :

1. Des sédiments d'origine marine dans des zones montagneuses.
2. Des roches volcaniques.
3. Des roches granitiques et gneissiques.

Un exemple typique de sédiments marins se trouve dans les montagnes s'étendant de l'Irak et de l'Iran en passant par la Syrie et la Turquie jusqu'à la région méditerranéenne, comprenant l'Algérie et le Maroc. D'autres exemples importants se trouvent dans le sud des États-Unis, le sud de l'Europe et l'Asie centrale.

La région la plus connue et la mieux documentée associée à l'activité volcanique est le Rift Est-Africain, qui s'étend depuis la vallée du Jourdain jusqu'au lac Victoria à l'Est de la Tanzanie, en passant par le Soudan, l'Éthiopie, l'Ouganda et le Kenya.

Selon **Nair et al.** (Nair et al., 1984), de nombreux lacs du système de la vallée du Rift, en particulier les lacs de soude, ont des concentrations extrêmement élevées de fluorure : 1640 mg/l et 2800 mg/l, respectivement dans les lacs Elmentaita et Nakuru au Kenya, et jusqu'à 690 mg/l dans les lacs de soude de Momella en Tanzanie.

**Nair et al.** (Nair et al., 1984) ont mené une étude approfondie sur la présence de fluorure dans les eaux souterraines au Kenya. Sur plus de 1000 échantillons prélevés à l'échelle nationale, 61% présentaient une concentration supérieure à 1 mg/l, avec près de 20% dépassant 5 mg/l et 12% dépassant 8 mg/l. Les zones volcaniques des provinces de Nairobi, de la vallée du Rift et du Centre affichaient, les concentrations les plus élevées, avec des concentrations maximales de fluorure allant de 30 à 50 mg/l dans ces régions, où la plupart des eaux sont destinées à la consommation publique.

Des concentrations élevées de fluorure dans les eaux souterraines associées à des roches ignées et métamorphiques, telles que des granites et des gneiss ont été signalées en Inde, au Pakistan, en Afrique de l'Ouest, en Thaïlande, en Chine, au Sri Lanka et en Afrique australe. En Chine, la fluorose endémique a été signalée dans les 28 provinces, régions autonomes et municipalités à l'exception de Shanghai. Les eaux souterraines peu profondes et profondes sont affectées ; en général, les eaux souterraines les plus profondes ont les concentrations les plus élevées.

D'après les travaux de **Dissanayake** (Dissanayake, 1991), menées au Sri Lanka, les eaux souterraines de la zone sèche contiennent des concentrations de  $F^-$  pouvant atteindre jusqu'à 10 mg/l, ce qui peut causer une fluorose dentaire et potentiellement squelettique. En revanche, dans la zone humide, les pluies intenses et le lessivage à long terme des minéraux, y compris des  $F^-$ , issus du substrat rocheux cristallin expliquent les concentrations beaucoup plus faibles.

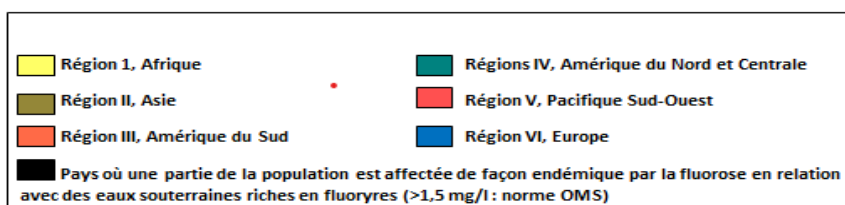
Une étude menée par **Mazet** (Mazet, 2002) s'est intéressée aux eaux souterraines riches en fluorure dans le monde. En comparant les cartes de la fluorose (**Fig. 1**) et de l'aridité (**Fig. 2**), l'auteur a remarqué que les régions où les populations sont touchées par la fluorose sont principalement des régions définies comme arides ou semi-arides.

La relation entre ces deux phénomènes est due à plusieurs facteurs. Ces facteurs incluent l'évaporation de l'eau pure dans les régions arides, qui conduit à une augmentation des concentrations de fluorure dans l'eau résiduelle, ainsi que les faibles précipitations qui prolongent le temps de séjour de l'eau et augmentent le temps de contact entre l'eau et la roche, entraînant ainsi une dissolution des fluorures dans l'eau. Les faibles précipitations sont également responsables de la diminution du taux de dilution des fluorures dans les eaux souterraines (Mazet, 2002).

A cela vient s'ajouter le fait que pour ces régions, l'eau souterraine est la principale source d'eau potable et les conditions climatiques, y sont souvent difficiles, ce qui entraîne une consommation accrue de ces eaux et donc une concentration excessive de  $F^-$  qui dépasse les normes de l'OMS. (Mazet, 2002).



**Figure 1.** Localisation des 30 pays affectés par la fluorose endémique parmi les 50 pays répertoriés présentant une concentration de  $F^- > 1,5$  mg/l (Mazet, 2002).





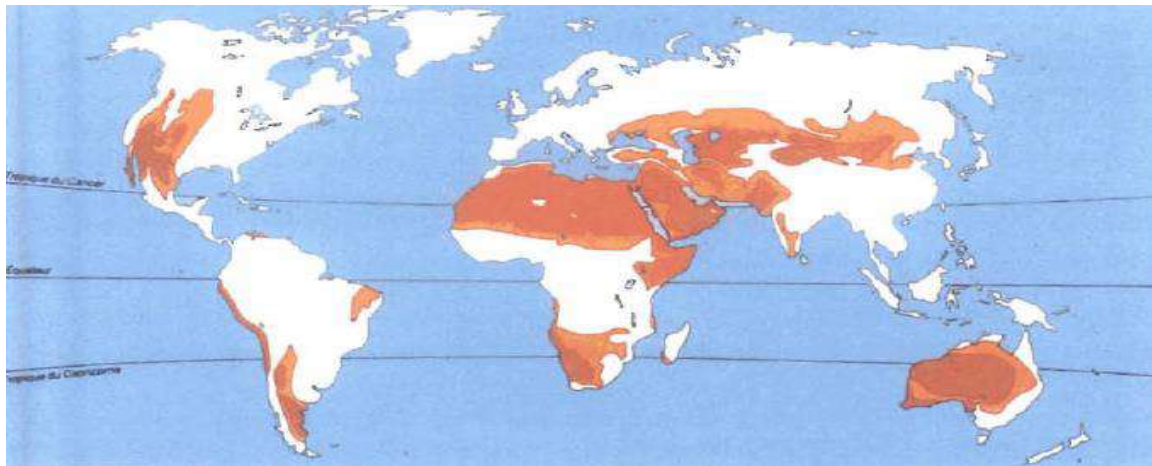


Figure 2. Localisation des régions arides et semi-arides (Mazet, 2002)

Légende :

 Climat aride ( $P/ETP < 0,2$ )

 Climat- semi-aride ( $0,2 < P/ETP < 0,5$ )

## II.4. Présence des ions fluorures en Algérie

Les eaux souterraines représentent la plus grande réserve d'eau douce liquide sur la planète, soit environ 8 à 10 millions de  $\text{km}^3$ , ce qui représente 98 à 99% d'eau douce sur la planète. En Algérie, la partie sud de son territoire dispose d'importantes ressources en eaux souterraines stockées dans deux grands systèmes aquifères superposés, le Continental Intercalaire (CI) et le complexe terminal (CT), constituant l'un des réservoirs hydrauliques les plus étendus au monde. Leur potentiel mobilisable est estimé à 5 milliards de mètres cubes d'eau. Cependant, ces eaux sont caractérisées par une forte minéralisation, une dureté élevée et des concentrations excessives en fluorures, pouvant atteindre les 3 mg/l (Aissa & Boutoutaou, 2017; YUCEF & ACHOUR, 2001).

Le F<sup>-</sup> joue un rôle important dans l'insolubilité des dépôts de phosphate et semble être essentiel pour leur préservation dans le sol au fil du temps, représentant environ un tiers du phosphore minéral. Des gisements de phosphate contiennent environ 30000 mg/l de fluorure selon Swaine, avec des observations confirmant ces résultats. Par exemple, des phosphates de Djebel Onk (Tébessa) contenaient 63% de phosphate tricalcique, 16,2% de carbonate de calcium et 5,9% de fluorure de calcium, ce qui équivaut à 29000 mg/l de fluorure (Bouchemal et al., 2015).

Des études, dans le nord-est du Sahara algérien, ont montré la présence de F<sup>-</sup> à des concentrations importantes dans les nappes. Une cartographie réalisée par Kechiched et al. (2013) a montré que la partie nord de la nappe, alimentant Hassi Messaoud, est caractérisée par une forte probabilité d'avoir une concentration de F<sup>-</sup> égale ou supérieure à 2 mg/l (Kechiched et al., 2013). Les études d'Achour (1990) et Tabouche (1999), ainsi que les analyses de Youcef (1998) et Youcef et Achour (1999), ont montrées que les eaux souterraines du complexe terminal du Sahara Septentrional sont les plus chargées en F<sup>-</sup> et que la majorité de ces eaux sont destinées à l'alimentation en eau potable (Youcef & Achour, 2001). De même, des échantillons d'eau de la région d'El-Oued ont fait l'objet d'analyses par Youcef en 1998 afin de déterminer la teneur en ions F<sup>-</sup>, qui ont abouti aux résultats suivants :



4,30 mg/l pour la nappe phréatique de Guemar, 1,73 mg/l pour le Pontien (CT) de Kouinine et 0,80 mg/l pour la nappe Albienne.

En 2008, des études et des analyses ont été menées sur les eaux souterraines de la région de Ouargla, de Biskra, d'El-Oued et de Ghardaïa par **Messaïtfa** (Messaïtfa, 2008) en 2008 (Bouchemal et al., 2015) et en 2015, sur les eaux souterraines de la région de Biskra par **Bouchemal et al.** (Bouchemal et al., 2015), révélant une variation de la teneur en F<sup>-</sup> d'une nappe à l'autre et d'une région à l'autre. Les eaux de la nappe phréatique présentent des concentrations de F<sup>-</sup> allant de 1,07 à 3,67 mg/l, celles du Miocène de 0,58 à 3,83 mg/l, tandis que la nappe de l'Albien son les moins chargées en F<sup>-</sup>, avec des concentrations allant de 0,65 à 0,81 mg/l.

### II.5. Sources des ions fluorures dans l'environnement

La présence de fluorure dans l'environnement est due à plusieurs facteurs, mais les principaux sont : l'altération des roches, les émissions industrielles, les dépôts atmosphériques, l'activité volcanique, les aérosols des eaux marines, ainsi que les réserves minérales et géochimiques. Cependant, une grande partie des F<sup>-</sup> présents dans les eaux souterraines est due à la dégradation de roches contenant du fluorure.

#### II.5.1. Le sol

Le fluorure est un élément abondant dans la croûte terrestre, présent dans diverses roches avec une gamme d'environ 100-1000 µg/mg, la valeur la plus courante étant de 625 µg/mg (Uppin & Karro, 2012; Vithanage & Bhattacharya, 2015). Il se trouve en fortes concentrations dans des types de roches tels que les granites, les monzonites felsiques, les monzonites quartziques, les syénites, les biotites, les granodiorites, l'apatite, les micas, les amphiboles, la cryolite (Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>), la villaumite (NaF) et la topaze (Al<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>(FOH)<sub>2</sub>), ainsi que dans certains minéraux argileux. Le fluorure peut facilement remplacer l'ion hydroxyle (OH<sup>-</sup>) dans de nombreux minéraux formant la roche (Uppin & Karro, 2012; Vithanage & Bhattacharya, 2015).

La concentration totale de F<sup>-</sup> dans le sol est généralement dérivée du matériau de base et sa distribution dans le sol est donc liée au processus de formation du sol. La teneur moyenne en F<sup>-</sup> dans le sol, dans le monde, est estimée à 329 µg/mg. Les sols sableux dans des milieux relativement humides, présentent généralement la plus faible teneur en F<sup>-</sup>, tandis que les sols des roches mafiques et les cendres volcaniques altérées ont des teneurs en F<sup>-</sup> la plus élevées (400 - 4500 mg/kg) (Uppin & Karro, 2012) et les sols argileux lourds peuvent avoir une valeur allant jusqu'à 1000 mg/kg.

D'autres études ont confirmé que les roches volcaniques jeunes, formées entre l'âge géologique tertiaire et récent, ont souvent une concentration élevée en fluorure. Lors du contact entre l'eau et la roche, les roches ignées et volcaniques ultramafiques, peuvent libérer une concentration en fluorure d'environ 100 mg/l, tandis que les roches ignées alcalines donnent généralement des concentrations en F<sup>-</sup> supérieures à 1000 mg/l (Doley et al., 2004). Les roches sédimentaires libèrent une concentration en F<sup>-</sup> de 200 mg/l, et les roches métamorphiques donnent une concentration en F<sup>-</sup> allant de 100 mg/l (métamorphisme régional) à plus de 5000 mg/l (métamorphisme de contact) (Doley et al., 2004). Dans ces roches, les minéraux d'origine sont enrichis en F<sup>-</sup> par des processus métasomatiques.

Le pH du sol, l'argile et la teneur en carbone organique sont les principaux déterminants de la présence de fluorure. Les ions  $F^-$  pénètrent dans le sol par différentes voies, telles que les dépôts secs et la précipitation, ce qui conduit à une absorption facile des ions  $F^-$  et à une augmentation de la concentration totale de  $F^-$  dans le sol. L'influence du pH du sol amène les ions  $F^-$  à se combiner avec d'autres éléments tels que le fer, le bore, le calcium et l'aluminium, où les complexes de fluorure d'aluminium sont les plus répandus (Shahab et al., 2017).

### II.5.2. Les activités volcaniques

Lors d'une éruption volcanique, une importante quantité de cendres est dégagée. Ces cendres contiennent d'énormes quantités de  $F^-$  qui peuvent contaminer le cycle géochimique et biochimique. De telles éruptions volcaniques libèrent du  $F^-$  sous forme de fluorure d'hydrogène, qui se propage sur de grandes distances et, lorsqu'il se dépose sur la croûte terrestre, peut y rester pendant de nombreuses années. Au fil du temps, il se décompose et, par le processus de lixiviation, atteint les sources d'eau souterraines et de surface (Bharti et al., 2017).

### II.5.3. Les sources anthropiques

En raison du développement de la civilisation, la présence de  $F^-$  a été fortement aggravée en raison de l'augmentation des activités anthropiques résultant des secteurs industriels produisant ou utilisant des composés fluorés tels que le fluorure de calcium ( $CaF_2$ ), le fluorure de sodium (NaF), le fluorure d'hydrogène (HF) et l'hexafluorure de soufre ( $SF_6$ ) pour la production d'aluminium, de semi-conducteurs, d'acier, de briques, de pesticides et d'engrais phosphatés (Shahab et al., 2017). Par conséquent, la pollution de l'environnement par les sources anthropiques d'ions  $F^-$  est devenue de plus en plus importante, comme l'a démontré une étude menée par **Bagastyo et al.** (Bagastyo et al., 2017), qui ont observé que la teneur en  $F^-$  dans les effluents industriels peut varier de 250 à 1500 mg/l et, dans des situations extrêmes, peut atteindre 10000 mg/l (Paudyal et al., 2017).

Il existe également d'autres sources anthropiques de  $F^-$ , telles que la production d'électricité à partir du charbon. Cependant, la fusion de l'aluminium et la production de céramique représentent près de 85% des émissions totales de fluorure dans l'air. Ceci est dû à la grande production de fluorure par le procédé électrolytique Hall-Héroult, qui produit environ 29 kg de fluorures par tonne de métal produit. Comme ces émissions sont associées à des températures élevées, le fluorure libéré se présente souvent sous forme de fluorure d'hydrogène gazeux ou de composés particuliers de faible solubilité dans l'eau (Doley et al., 2004). L'émission de fluorure d'hydrogène (HF) dans l'air pollue non seulement l'air, mais aussi les eaux souterraines, les plantes, les cultures, le sol, les légumes et les plans d'eau par des dépôts minéraux contenant du fluor. De même, l'ajout de fluorure à l'eau dans le cadre de la fluoration des approvisionnements en eau potable vient s'ajouter aux sources anthropiques de fluorure, faisant ainsi que la contamination au fluorure est devenue inévitable aujourd'hui (Paudyal et al., 2017).

### II.5.4. Les eaux souterraines

Plusieurs études ont confirmé que la présence de  $F^-$  dans les eaux souterraines est souvent due à des causes naturelles plutôt qu'à des sources anthropiques. Ces études ont également constaté que les niveaux de  $F^-$  dans les eaux souterraines sont généralement plus

élevés que dans les eaux de surface en raison de la percolation du  $F^-$  à travers le sol jusqu'aux eaux souterraines. Il existe plusieurs facteurs qui sont responsables de la présence et de la teneur des ions  $F^-$  dans les eaux souterraines naturelles. Parmi eux, on cite les facteurs géologiques, la consistance du sol, la nature des roches, le pH et la température du sol, l'action de chélation d'autres éléments, la profondeur de l'aquifère, le temps de contact avec la roche, la vitesse de l'écoulement, ainsi que les caractéristiques chimiques et physiques de l'eau (Bharti et al., 2017).

Les interactions eau-roche, telles que la dissolution et le lessivage de la roche hôte, sont considérées comme la principale source des fortes concentrations de  $F^-$  dans les eaux souterraines (Uppin & Karro, 2012).

Généralement, le fluorure est rejeté dans les eaux souterraines par le constituant minéral des roches et des sols dans le sous-sol, ainsi la concentration en  $F^-$  de la roche est directement proportionnelle à la teneur en  $F^-$  des eaux souterraines (Aissa & Boutoutaou, 2017).

La mobilité du  $F^-$  entre le sol et les eaux souterraines, est régulée par deux processus géochimiques, la lixiviation et l'enrichissement (Uppin & Karro, 2012). Quant à la mobilité du  $F^-$  entre les roches et les eaux souterraines, elle est due à un processus d'altération par l'eau qui percole à travers la roche. Bien que l'enrichissement en fluorure dans l'eau se produise également par altération de la roche, évaporation et certains facteurs géothermiques (Shahab et al., 2017), qui catalysent souvent la dissolution des roches contenant du fluorure, entraînant des niveaux élevés de  $F^-$  dans les puits et les forages. La température géothermique varie d'une région à l'autre et d'un pays à l'autre. La chaleur est connue pour modifier les processus de réaction chimique et, dans la plupart des cas, accélère la vitesse de réaction chimique. Le gradient géothermique augmente d'environ 1 °C tous les 25 m de profondeur, ce qui entraîne une augmentation de 25 °C par kilomètre de profondeur (DiPietro, 2013). C'est probablement la raison pour laquelle la présence élevée de  $F^-$  est souvent associée à un aquifère se produisant à grande profondeur (Guilleux et al., 2015). En présence de minéraux fluorés, la concentration de  $F^-$  dans les eaux souterraines des zones à fort gradient géothermique est beaucoup plus importante que dans les zones à basse température géothermique, les minéraux ont tendance à être plus solubles à des températures plus élevées qu'à des températures plus basses, ce qui montre qu'il y a une minéralisation accrue des roches fluorées à mesure que la température augmente (Das et al., 2018). Cependant, les concentrations en  $F^-$  peuvent varier en fonction de la nature des roches et de la présence de minéraux fluorés. La solubilité de la fluorite et la présence de calcium en solution limitent les concentrations de  $F^-$  dans l'eau et permettent aux concentrations élevées d'être stables. Par conséquent, des concentrations élevées de  $F^-$  peuvent être présentes dans les eaux souterraines des aquifères pauvres en calcium et dans les zones où les minéraux fluorés sont courants. En outre, les concentrations de  $F^-$  peuvent augmenter dans les eaux souterraines en cas d'échange cationique de sodium contre du calcium (Fawell et al., 2006).

Les précipitations ont également une influence sur les niveaux de  $F^-$  dans les eaux souterraines, et cela est généralement associé à l'écoulement et à la recharge des eaux souterraines. Dans les zones tropicales qui reçoivent de fortes précipitations, les niveaux de  $F^-$  ont tendance à être faibles en raison de l'effet de dilution accru, malgré le degré élevé de lixiviation du  $F^-$  à partir de ses minéraux hôtes (Monjerezi, 2011). Cependant, lorsque les

précipitations diminuent et que les débits d'eau souterraine sont réduits, cela entraîne une augmentation du temps de séjour et d'interaction entre les eaux souterraines et les roches fluorées, ce qui améliore généralement la minéralisation et contribue fortement aux niveaux de  $F^-$  dans les eaux souterraines (Alfredo et al., 2014; Olivier et al., 2011).

Le pH des eaux souterraines joue un rôle crucial dans la dissolution des matériaux riches en fluorure présents dans l'aquifère. En fonction de leurs propriétés hydrochimiques, les minéraux fluorés sont influencés différemment par le pH. Par exemple, la dissolution de la fluorite et de la cryolite a tendance à augmenter dans un pH alcalin, ce qui favorise la mobilisation du fluorure des roches et des sols altérés dans les eaux souterraines (Sivasankar et al., 2016; Vithanage & Bhattacharya, 2015). À l'inverse, un pH acide favorise la dissolution de l'apatite, des micas et des amphiboles (Apambire et al., 1997; Farooqi, 2015; Kumar, 2017).

### II.6. Les sources d'exposition aux fluorures

L'exposition quotidienne totale au fluorure peut varier considérablement selon la zone géographique. Cela dépend de la concentration de fluorure dans l'eau potable et de la quantité consommée, des concentrations dans les produits alimentaires et de l'utilisation de composés fluorés dans la fabrication de produits dentaires tels que la pâte dentifrice, les rince-bouches, les suppléments fluorés, les gels et les vernis dentaires. De plus, dans certaines régions, l'exposition au fluorure est considérablement plus élevée en raison d'une variété de pratiques, y compris la consommation de certains aliments tels que le thé et le poisson, ainsi que la cuisson et le séchage des aliments avec du charbon à forte teneur en fluorure (WHO, 2022; World Health Organization, 2011). Les ions  $F^-$  se retrouvent également, à diverses concentrations, dans l'eau potable, qu'elle soit d'origine souterraine ou superficielle, et il n'y a aucune différence entre l'ion  $F^-$  ajouté dans l'eau et celui qui est présent naturellement (Lévy, 2013). Généralement, l'apport quotidien moyen de fluorure varie de 0,3 à 2,3 mg par voie respiratoire et de 1,8 à 8,9 mg par voie alimentaire. Dans les régions où les concentrations de  $F^-$  dans les eaux souterraines sont relativement élevées, l'eau potable devient une source de  $F^-$  de plus en plus importante. Dans les zones volcaniques, comme en République-Unie et de la Tanzanie, où les niveaux de  $F^-$  dans l'eau potable sont élevés, l'exposition quotidienne peut atteindre jusqu'à 30 mg pour les adultes, principalement en raison de la consommation d'eau potable (World Health Organization, 2011).

Ci-dessous sont cités les différentes sources et niveaux d'exposition aux fluorures :

#### II.6.1. L'air

Les concentrations naturelles sont de l'ordre de  $0,5 \text{ ng/m}^3$ . Si l'on tient compte des émissions anthropiques, les concentrations de fond à l'échelle mondiale sont de l'ordre de  $3 \text{ ng/m}^3$ . Dans certaines provinces de Chine, les concentrations de fluorure dans l'air variaient de  $16$  à  $46 \text{ } \mu\text{g/m}^3$  en raison de la combustion de charbon à forte teneur en fluorure pour le séchage et la cuisson des aliments (World Health Organization. Regional Office for Europe, 2000).

### II.6.2. L'eau

Des traces de  $F^-$  sont présentes dans de nombreuses eaux ; des concentrations plus élevées sont souvent associées à des sources souterraines. Dans les régions riches en minéraux contenant du fluorure, l'eau de puits peut contenir jusqu'à 10 mg de fluorure par litre. La concentration naturelle la plus élevée signalée est de 2 800 mg/l. Dans les eaux souterraines, les concentrations de fluorure varient selon le type de roche que traverse l'eau, mais elles ne dépassent habituellement pas les 10 mg/l. Les fluorures peuvent également pénétrer dans une rivière à la suite de rejets industriels (Slooff et al., 1989). Dans le Rhin, aux Pays-Bas, les niveaux sont inférieurs à 0,2 mg/l. Dans la Meuse, les concentrations fluctuent entre 0,2 et 1,3 mg/l en raison de procédés industriels (Slooff et al., 1989). Les concentrations de fluorure dans les eaux souterraines de certains villages en Chine étaient supérieures à 8 mg/l (Fuhong & Shuqin, 1988). Au Canada, des concentrations de fluorure dans l'eau potable allant de < 0,05 à 0,2 mg/l (eau non fluorée) et de 0,6 à 1,1 mg/l (eau fluorée) ont été signalées dans les eaux municipales ; dans l'eau de puits, des niveaux allant jusqu'à 3,3 mg/l ont été signalés. Aux États-Unis, 0,2% de la population est exposée à plus de 2,0 mg/l. Dans certains pays africains où le sol est riche en fluorure minéral, les niveaux dans l'eau potable peuvent être très élevés (par exemple, 8 mg/l en République-Unie de Tanzanie) (WHO Expert Committee on Oral Health Status and Fluoride Use & Organization, 1994).

### II.6.3. Les aliments

Dans la plupart des aliments, on peut trouver de fluorure. Le fluorure est présent dans la végétation qui en absorbe via le sol et l'eau. Les concentrations les plus élevées se retrouvent dans le chou frisé (jusqu'à 40 mg/kg de poids frais) et l'endive (0,3 - 2,8 mg/kg de poids frais) cultivés en pleine terre (Slooff et al., 1989). Le poisson (0,1 - 30 mg/kg) (Malde et al. 1997), le sel (Martinez-Mier et al. 2005), le thé et les dattes (Messaitfa, 2008), sont d'autres aliments contenant des concentrations élevées de fluorure. Le fluorure est également rajouté au sel de table avec une dose de 200 mg/kg (WHO Expert Committee on Oral Health Status and Fluoride Use & Organization, 1994). Les concentrations élevées en  $F^-$  dans le thé peuvent être dues à des concentrations naturellement élevées dans les plantes de thé ou à l'utilisation d'additifs pendant la croissance des plantes. Les concentrations dans le thé sec peuvent varier de 3 à 300 mg/kg, en moyenne de 100 mg/kg, de sorte que 2 à 3 tasses de thé contiennent environ 0,4 à 0,8 mg de fluorure (Slooff et al., 1989). Dans les zones où l'eau à forte teneur en  $F^-$  est utilisée pour préparer le thé, la consommation de fluorure via le thé peut être plusieurs fois supérieure à la normale. Dans certains pays, le fluorure est ajouté au lait pour prévenir la carie dentaire, avec des doses quotidiennes de 0,50 à 0,85 mg de fluorure par enfant (World Health Organization, 2019).

### II.6.4. Produits à usages dentaires

L'utilisation de composés fluorés tels que NaF et  $SnF_2$  est essentielle pour les soins dentaires. Ces produits peuvent contenir des concentrations faibles (0,25 - 1 mg par comprimé ; 1000 - 1500 mg de fluorures par kg de dentifrice) ou des concentrations élevées (liquides contenant 10000 mg/l et des gels de 4000 - 6000 mg/kg) (Slooff et al., 1989; WHO Expert Committee on Oral Health Status and Fluoride Use & Organization, 1994; World Health Organization, 2011, 2019).

## II.7. Le métabolisme des ions fluorures

### II.7.1. L'absorption

Il est généralement admis que 75 à 90% des fluorures ingérés est absorbés par l'organisme (**Fig. 3**). Toutefois, l'absorption des fluorures peut varier en fonction de divers facteurs alimentaires. Par exemple, l'ajout de sels de calcium, de magnésium et d'aluminium à l'alimentation peut entraîner la formation de composés fluorés à faible solubilité, qui sont éliminés du corps par le processus excréteur. En revanche, l'ajout de phosphates et de sulfates à l'alimentation peut augmenter l'absorption des fluorures par le tractus gastro-intestinal (Bhattacharya & Samal, 2018). Il a été observé qu'environ 40% des fluorures ingérés sont transformés en fluorures d'hydrogène (HF) dans un estomac acide à  $\text{pH} = 2$ , puis absorbé par l'organisme. Cependant, un pH gastrique élevé diminue l'absorption gastrique en réduisant la concentration d'HF. Les fluorures non absorbés par l'estomac sont absorbés par l'intestin, par un processus de diffusion à travers la muqueuse intestinale, et n'est pas affecté par le pH de cette partie du système digestif (Fawell et al., 2006).

### II.7.2. La distribution

Une fois qu'il est absorbé dans le sang, les fluorures se distribuent dans tout le corps, avec une grande partie de la charge corporelle retenue dans des zones riches en calcium telles que les os et les dents. Ce processus d'accumulation des fluorures dans le squelette est particulièrement efficace chez les nourrissons et les enfants, avec 80 à 90% des fluorures absorbés étant retenus. Toutefois, le taux d'accumulation diminue avec l'âge, n'étant que de 60% chez les adultes, et cette accumulation se poursuit jusqu'à l'âge de 55 ans.

Chez les femmes enceintes, le fluorure peut traverser le placenta et se retrouver dans le lait maternel à des concentrations faibles mais équivalentes à celles du sang. Il convient également de noter que le fluorure incorporé dans les tissus durs peut être récupéré, mais le processus de résorption ostéoclastique est très lent (Bhattacharya & Samal, 2018).

### II.7.3. L'excrétion

Le fluorure est principalement excrété par voie urinaire, la clairance urinaire du fluorure est influencée par le pH de l'urine, qui diminue la concentration d'HF et augmente la clairance. De nombreux facteurs, tels que l'alimentation et les médicaments, peuvent affecter le pH de l'urine, et donc la clairance et la rétention du fluorure (Fawell et al., 2006).

Une étude de **Shahab et al.** (Shahab et al., 2017), a examiné le métabolisme du fluorure (**Fig. 3**) et a montré qu'environ 0,9 mg de fluorure est absorbé dans l'estomac et l'intestin grêle pour chaque milligramme ingéré, passant dans le sang. Environ 0,1 mg est excrété non absorbé dans les déchets fécaux, 0,40 mg est stocké dans les os et les dents, 0,45 mg est excrété dans l'urine et 0,05 mg est excrété dans le lait maternel, la sueur et la salive.



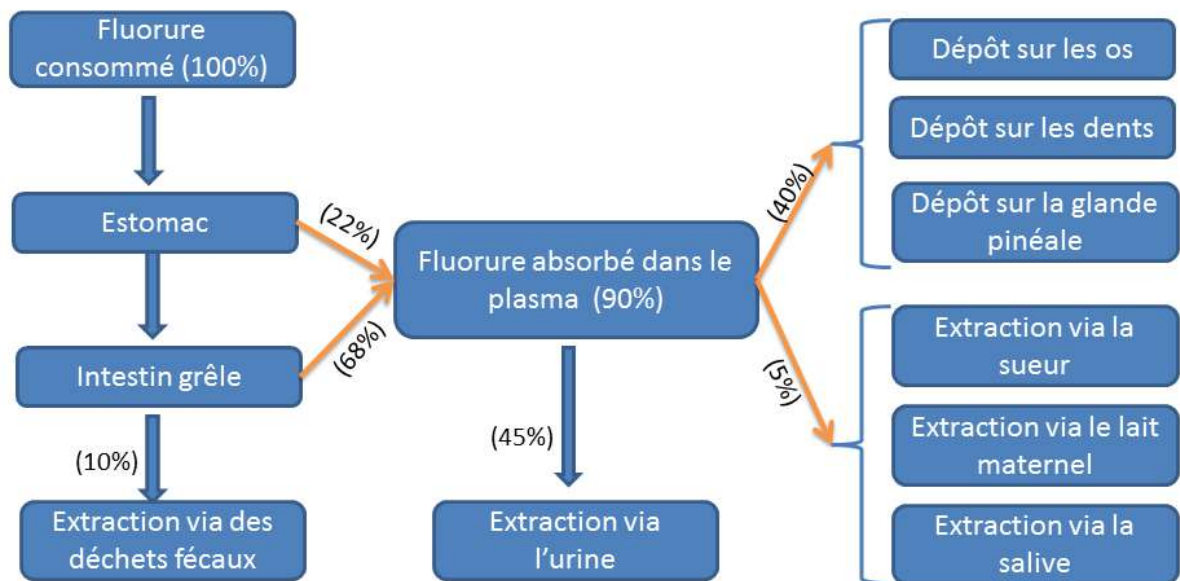
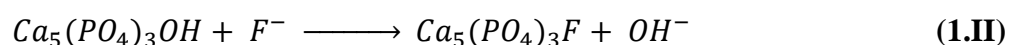


Figure 3. Métabolisme des ions fluorures

## II.8. Les effets du fluorure sur la santé humaine

Il est généralement admis que l'apport contrôlé de fluorure est capable de prévenir l'apparition de caries dentaires et de réduire les besoins en traitements dentaires de l'ordre de 40%, ainsi que les besoins en prothèses dentaires de 20 à 30% (Petersen, 2003). De surcroît, le fluorure peut contribuer à améliorer la densité osseuse. Des études médicales et épidémiologiques ont mis en évidence que les concentrations optimales de fluorure, situées entre 0,7 et 1,2 mg/l, sont associées à une diminution significative du nombre de caries dentaires, tandis qu'un gain additionnel minime a été observé pour des concentrations supérieures. En outre, d'autres recherches ont montré que la minéralisation osseuse peut être améliorée en consommant des quantités adéquates de fluorure, de calcium et de vitamine D. Cependant, l'effet du fluorure sur la réduction du nombre de fractures osseuses demeure limité.

La compréhension des effets bénéfiques et nocifs du fluorure sur la structure squelettique repose sur les réactions d'échange ionique possibles entre les ions hydroxyde et de fluorure dans l'hydroxyphosphate de calcium, le principal composant de la structure osseuse. La réaction d'échange ionique entre les ions hydroxyde et les ions fluorure (Eq 1.II) conduit à la formation de la fluoroapatite, qui présente une structure plus résistante aux acides. Étant donné que la fluoroapatite est plus résistante aux attaques acides que l'hydroxyapatite, elle fournit une couche protectrice à l'émail des dents contre les acides alimentaires, ce qui prévient la formation de caries dentaires (Keesari et al., 2021; Thole & Thole, 2013).

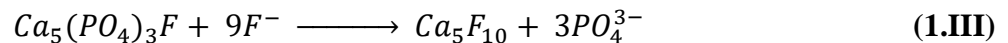


La marge entre les effets bénéfiques et nocifs de l'ingestion de fluorure est très mince, étant de 0,10 mg/kg de poids corporel (Martin Hirsch, 2003). Par conséquent, une exposition prolongée à une dose supérieure à cette marge, peut entraîner des intoxications aiguës et chroniques, susceptibles de provoquer des maladies souvent difficiles à traiter. De plus, des

concentrations élevées de fluorure peuvent entraîner des incidents graves d'empoisonnement, pouvant même conduire à la mort (Shahab et al., 2017).

La fluorose dentaire est causée par une exposition prolongée à une eau présentant des concentrations de  $F^-$  comprises entre 1,5 et 4,0 mg/l. Elle se manifeste par l'apparition de taches et de marbrures sur l'émail dentaire. Une exposition prolongée à une eau contenant des concentrations de  $F^-$  comprises entre 4,0 et 10 mg/l entraîne une fluorose squelettique, tandis qu'une exposition à des concentrations supérieures à 10,0 mg/l peut entraîner une fluorose invalidante [1]. La fluorose squelettique se caractérise par un affaiblissement des os et des malformations du squelette. Quant à la fluorose invalidante, elle se traduit par une croissance anormale des jonctions osseuses, ce qui peut entraîner une immobilité.

La fluorose dentaire et squelettique est le résultat de la transformation de la fluorapatite, présente dans les os et les dents, en décafluorure de calcium. Ce composé est rigide et fragile, ce qui n'est pas optimal pour assurer les fonctions structurales du squelette. Cette transformation est induite par une consommation excessive de fluorures, qui entraîne un échange ionique entre les ions fluorure et les ions phosphate (**Eq 1.III**) [2].



D'autres troubles, tels que des anomalies neurologiques, ont été également associés à une consommation d'eau riche en fluorure. Toutefois, la fluorose dentaire et squelettique a retenu une attention particulière en raison de ses manifestations évidentes (Keesari et al., 2021; Thole & Thole, 2013). Certaines de ces maladies sont citées ci-dessous :

### II.8.1. Effets du fluorure sur la reproduction

Dans une étude menée par **Freni**. (Freni, 1994), l'impact des niveaux élevés de  $F^-$  dans l'eau potable ( $> 3$  mg/l) sur les taux de natalité de la population américaine a été étudié. Les résultats de cette étude suggèrent que l'ingestion excessive de fluorure peut avoir des effets défavorables sur la reproduction masculine, y compris sur la morphologie et la mobilité des spermatozoïdes, ainsi que sur les niveaux de testostérone, d'hormones folliculo-stimulantes et d'inhibine (Onipe et al., 2020; Solanki et al., 2021).

### II.8.2. Effets du fluorure sur la croissance des enfants

**McDonagh et al.** (McDonagh et al., 2000) ont démontré la possibilité d'une prévalence induite par le fluorure du syndrome de Down, en particulier chez les enfants nés de mères âgées de moins de 30 ans. En outre, la présence de "spina bifida occulta" a été signalée comme exceptionnellement élevée dans les zones à forte contamination par le fluorure (Bhattacharya & Samal, 2018; McDonagh et al., 2000).

### II.8.3. Effets neurologiques du fluorure

Des études ont signalé les effets de l'ingestion de fluorure alimentaire sur l'intelligence des enfants. Les résultats indiquent que les enfants consommant une quantité de fluorure plus élevée ( $>2$  mg/l) ont des scores plus faibles aux tests de quotient intellectuel (QI) que les enfants exposés à des niveaux inférieurs de fluorure ( $<1$  mg/l). Des corrélations significativement inverses ont été détectées entre le QI et la concentration de fluorure urinaire chez les enfants scolarisés en Inde.



**Spittle.** (Spittle, Bruce, 1998) a conclu qu'une dose seuil de fluorure pour la réponse à la neurotoxicité chez les enfants se situait entre 2 et 4 mg/l [52]. Le fluorure est capable d'induire différents changements biochimiques dans les protéines et les enzymes pouvant interférer avec le fonctionnement normal du cerveau, et engendrer des troubles de la cognition et de la mémoire (McDonagh et al., 2000). En 2014, des produits chimiques industriels tels que le plomb, le méthylmercure, l'arsenic et le fluorure ont été classés comme neurotoxines dangereuses pour le développement de l'enfant. Des troubles neurologiques, ainsi que des troubles de déficit de l'attention avec hyperactivité (TDAH), ont été associés à l'exposition au fluorure. Ces troubles peuvent également être attribués à l'exposition au fluorure (Bhattacharya & Samal, 2018).

### **II.8.4. Effets cardiovasculaires du fluorure**

Les problèmes cardiovasculaires tels que l'artériosclérose, la calcification artérielle, les lésions myocardiques, l'hypertension artérielle, l'insuffisance cardiaque ont été associés à l'exposition au fluorure (Solanki et al., 2021).

### **II.8.5. Effets du fluorure sur la glande parathyroïde**

Dans plusieurs cas, l'exposition au fluorure a été associée à des lésions de la glande parathyroïde, conduisant à une hyperparathyroïdie qui implique une excrétion accrue d'hormones parathyroïdiennes. Cette condition conduit à une réduction de la concentration de calcium dans les os et à une augmentation de sa concentration dans le flux sanguin, ce qui rend les os plus vulnérables aux fractures (Ali et al., 2016). En ce qui concerne les patients diabétiques, le fluorure est considéré comme un perturbateur endocrinien très toxique. Certains chercheurs ont même conclu que la consommation d'eau potable à haute teneur en fluorure pourrait être responsable du développement de la résistance à l'insuline dans le corps humain (Ali et al., 2016).

### **II.8.6. Effets gastro-intestinaux du fluorure**

La toxicité aiguë du fluorure peut causer divers effets gastro-intestinaux, tels que des nausées, des vomissements, de la diarrhée et des douleurs abdominales. Ces symptômes sont fréquents dans les zones où la population est exposée à des niveaux élevés de fluorure et présente une mauvaise nutrition (Fawell et al., 2006). Des études cliniques menées sur des animaux ont révélé que le fluorure stimule la sécrétion d'acide gastrique, réduit le flux sanguin de la muqueuse de l'estomac et tue les cellules épithéliales du tractus gastro-intestinal (Onipe et al., 2020). Les personnes hypersensibles représentant moins de 1% de la population, pourraient présenter des symptômes gastro-intestinaux lorsque la teneur en fluorure dans l'eau est inférieure à 4 mg/l (Fawell et al., 2006).

### **II.8.7. Effets rénaux du fluorure**

Le système rénal joue un rôle crucial dans l'excrétion de l'excès de fluorure provenant de divers organes. Toutefois, les reins sont plus susceptibles à la toxicité du fluorure que la plupart des autres tissus mous du corps (Juuti & Heinonen, 1980). Bien que l'ingestion chronique de fluorure ne soit pas cancérigène pour les reins, les résidents vivant dans des zones où la teneur en fluorure des eaux souterraines est supérieure à 1,5 mg/l présentent souvent des symptômes de fluorose squelettique et ont une probabilité 4 à 6 fois plus élevée

de développer des calculs rénaux, entraînant parfois des hospitalisations pour « lithiase urinaire » (Juuti & Heinonen, 1980).

### II.8.8. Effets cancérigènes du fluorure

**Takahashi et al.** (Takahashi et al., 2001) ainsi que **Huiqi et al.** (H. Li et al., 2022) ont signalé une corrélation entre la teneur en F<sup>-</sup> dans l'eau potable et la prévalence du cancer de l'utérus et du côlon. Ces études ont également montré une augmentation de l'ostéosarcome (cancer des os) et de l'ostéome (tumeurs osseuses non cancéreuses) chez les animaux. D'autres études menées par **Bajpai.** (Bajpai, 2013) et **Mozaffari.** (Cook-Mozaffari, 1996) ont signalé des signes d'association entre l'exposition au fluorure et l'incidence du cancer du rein et de la vessie. Toutefois, les effets cancérigènes du fluorure doivent être évalués séparément pour chaque type de cancer, car l'épidémiologie pour l'identification du potentiel cancérigène de la toxicité chronique du fluorure dépend de nombreux cancers ainsi que de facteurs de causalité potentiels (Bartell & Vieira, 2021).

Plusieurs autres études ont signalé des maladies associées à une consommation excessive de fluorure. Parmi ces maladies, on trouve la dégénérescence musculaire, la faible teneur en hémoglobine, les déformations des globules rouges, les éruptions cutanées, les douleurs abdominales, le dysfonctionnement des voies urinaires, l'immunité réduite, l'hypocalcémie, la croissance retardée, la polyurie, la polydipsie, la difficulté auditive, la dyspepsie, la perte de mobilité, l'ostéoporose, l'arthrite, les troubles thyroïdiens, la sensation de picotement dans les doigts et les orteils, la soif excessive et les manifestations neurologiques similaires aux changements pathologiques observés chez les patients atteints de la maladie d'Alzheimer (Keesari et al., 2021; Onipe et al., 2020; Thole & Thole, 2013).

### II.9. Les normes de consommation

Le fluorure est un oligo-élément bénéfique pour la santé humaine, et il est donc crucial de mettre en place des mesures de santé publique pour garantir un apport adéquat de fluorure dans les régions où il est insuffisant, afin de prévenir les maladies liées à sa carence. Parmi ces mesures figurent la fluoration de l'eau potable et du lait (Gazzano et al., 2010; Goldberg, 2018). Cependant, il est important de noter que la consommation excessive de fluorure peut entraîner plusieurs maladies, ce qui rend cet oligo-élément à double tranchant (Gazzano et al., 2010; Goldberg, 2018). Bien que sa consommation en quantité modérée (2,5 mg/jour) soit bénéfique pour la prévention ou la réduction de la carie dentaire et pour renforcer les os, une ingestion excessive de fluorure (> 7,75 mg/jour) (OMS, 2002) peut provoquer le développement de pathologies précédemment citées (Goldberg, 2018).

Plusieurs facteurs peuvent contribuer à l'augmentation des taux de fluorure dans l'eau potable, tels que la consommation alimentaire, notamment le thé, ainsi que la pollution atmosphérique provenant des émissions des usines d'aluminium ou de briqueteries (Mazet, 2002). Il est donc important d'établir des normes ou de limiter la quantité de fluorure et de composés fluorés dans l'eau destinée à la consommation.

Le Journal Officiel de la République Algérienne stipule que la teneur en F<sup>-</sup> dans l'eau de consommation ne doit pas dépasser 1,5 mg/l (**JORA n°18**) (Journal officiel de la République algérienne n° 18, 23 mars 2011, 2011). De même, plusieurs réglementations, telles que celles de **l'OMS en 2004** et de **l'UE en 1998** (Directive 98/83/CE du Conseil du 3

novembre 1998 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine, 1998; WHO Expert Committee on Oral Health Status and Fluoride Use & Organization, 1994), exigent une limite de 1,5 mg/l de F<sup>-</sup> dans l'eau potable. Le Gouvernement de Québec, 2015 ; Santé Canada, 2014 (Canada, 2015) imposent également une limite de 0,7 mg/l dans les régions qui pratiquent la fluoruration artificielle des eaux de consommation. Les normes américaines sont comprises entre 0,7 et 1,2 mg/l (US.PHS, 2015) (U.S. Department of Health and Human Services Federal Panel on Community Water Fluoridation, 2015).

**Galagan et al.** (Galagan, 1959), ont procédé à une analyse des réponses physiologiques liées aux relations entre la température extérieure et la consommation d'eau. Par ailleurs, les experts de l'Organisation Mondiale de la Santé ont élaboré une méthode de calcul de la concentration optimale en F<sup>-</sup> des eaux destinées à la consommation humaine (**Eq I**), en se basant sur le Community Fluorosis Index (CFI) et la température moyenne annuelle (t) exprimée en degré Fahrenheit (°F). Pour ce faire, ils ont pris en compte certaines hypothèses relatives à la position des lignes de régression des températures moyennes annuelles.

$$[F^-] \text{ (mg/l)} = \frac{\text{CFI} - 0,162}{\text{température annuelle } (1,4558 t - 53,3950)} + 0.4 \quad \text{(1.1)}$$

Dans ce contexte, **Galagan et al.** (Galagan, 1959), ont obtenu des valeurs du CFI dans la plage de températures allant de 50 à 70 °F (soit 10 à 21 °C). Les résultats sont les suivants :

1. Pour une concentration optimale en F<sup>-</sup>, la valeur du CFI est de 0,374.
2. Pour une concentration maximale permise en F<sup>-</sup>, la valeur du CFI est de 0,4.
3. Pour une concentration limite en F<sup>-</sup>, la valeur du CFI est de 0,6.

Il convient de noter que le CFI représente le pourcentage de personnes souffrant de fluorose dans une communauté donnée. Le tableau suivant résume les résultats liant la teneur en F<sup>-</sup> et la température moyenne annuelle (Gaële GUIMARD, 2002).

**Tableau 6.** Concentration en F<sup>-</sup> en fonctions des températures moyennes annuelles (OMS, 1985) (Gaële GUIMARD, 2002)

Température moyenne annuelle		Concentration optimale en (mg/l)	Concentration maximale permise en (mg/l)	Concentration limite en (mg/l)
°F	°C			
50	10	1,0	1,074	1,64
55	13	0,82	0,87	1,27
60	15.5	0,71	0,75	1,04
65	18	0,64	0,67	0,89
70	21	0,59	0,61	0,80

Le water quality criteria, propose de son coté des teneurs souhaitables en fonction de la température moyenne annuelle du lieu de consommation et propose les concentrations suivantes (Tableau 7) :

**Tableau 7.** Concentration en F<sup>-</sup> en fonctions des températures moyennes annuelles (Gaële GUIMARD, 2002)

Température moyenne annuelle °C	Limites inférieur recommandée (mg/l)	Limites moyenne recommandée (mg/l)	Limites supérieur recommandée (mg/l)
10-12	0,9	1,2	1,7
12-14	0,8	1,1	1,5
14-18	0,8	1,0	1,3
18-24	0,7	0,9	1,2
24-26	0,7	0,8	1,0
26-32	0,6	0,7	0,8

Dans une publication récente relative aux "Apports nutritionnels conseillés pour la population française", sont indiqués les apports conseillés et les limites de sécurité (Tableau 8).

**Tableau 8.** Apports nutritionnels conseillés et limites de sécurité (Martin Hirsch, 2003)

Âge, sexe	Apport conseillé (mg/jour)	Limite de sécurité (mg/jour)
Enfants 0 – 6 mois	0,1	0,4
Enfants 6 – 12 mois	0,2	0,5
Enfants 1 – 3 ans	0,5	0,7
Enfants 4 – 8 ans	1	2,2
Garçons et filles 9 – 13 ans	1,5	4
Adolescent(e)s 14 – 18 ans	2	4
Hommes adultes	2,5	4
Femmes adultes	2	4
Femmes enceintes	2	4
Femmes allaitantes	2	4
Personnes âgées valides	2 (hommes), 2,5 (femmes)	4

### III. Conclusion

Au cours de ce chapitre, il a été observé que le fluorure se combine avec certains cations et espèces minérales courantes pour former des complexes minéraux de faible solubilité. En conséquence, le fluorure est présent dans l'environnement uniquement sous forme de composés fluorés combinés avec d'autres éléments. Ces composés sont présents dans les roches et le sol, dont la concentration en F<sup>-</sup> varie en fonction de la géographie et de la structure géologique de l'environnement. Les ceintures géographiques associées à des sédiments d'origine marine dans des zones montagneuses, des roches volcaniques, des roches granitiques et gneissiques ont tendance à avoir une concentration élevée en F<sup>-</sup> dans leurs eaux. Les régions touchées par la fluorose sont principalement des régions arides ou semi-arides.

Plusieurs facteurs expliquent la présence de fluorure dans l'environnement, notamment l'altération des roches, les émissions industrielles, les dépôts atmosphériques, l'activité

volcanique, les aérosols des eaux marines, les réserves minérales et géochimiques. Toutefois, la dégradation des roches contenant du fluorure est la principale source de fluorure dans les eaux souterraines. L'exposition quotidienne au fluorure varie considérablement selon la zone géographique et dépend de la concentration en  $F^-$  dans l'eau potable, la quantité consommée, les concentrations dans les aliments et l'utilisation de produits dentaires contenant du fluorure tels que la pâte dentifrice, les rince-bouches et les suppléments, ainsi que les gels et les vernis dentaires. L'exposition au fluorure est considérablement plus élevée dans certaines régions en raison de pratiques telles que la consommation de certains aliments comme le thé et le poisson, la cuisson et le séchage des aliments avec du charbon à forte teneur en fluorure. Les fluorures sont également présents à des concentrations variables dans l'eau potable, qu'elle soit d'origine souterraine ou superficielle. Il n'y a aucune distinction entre l'ion  $F^-$  qui est ajouté dans l'eau et celui qui est présent naturellement.

Enfin dans ce chapitre, il a été mis en évidence que la consommation contrôlée de fluorure peut prévenir le développement de caries dentaires et réduire les besoins de traitement dentaire de 40%, ainsi que les besoins en prothèses dentaires de 20 à 30%. Il a également été observé que la croissance osseuse était renforcée par la consommation appropriée de fluorure, de calcium et de vitamine D, bien que cela ne permette pas de réduire significativement le nombre de fractures. Toutefois, il convient de noter que les effets bénéfiques et nocifs de l'ingestion de fluorure sont séparés par une marge très étroite de 0,10 mg/kg de poids corporel. Par conséquent, une ingestion prolongée de doses supérieures à cette marge peut entraîner des intoxications aiguës et chroniques qui provoquent des maladies souvent difficiles à traiter. Il est donc crucial d'instaurer un traitement approprié pour éliminer les fluorures présents dans l'eau, afin de prévenir toute exposition excessive à cette substance potentiellement nocive. Nous étudierons plus en détail cette question dans le chapitre suivant.

## **Chapitre 2 :**

***Vue d'ensemble sur les méthodes membranaires et conventionnelles de défluoruration des eaux : Avantages, défis et synthèse des études précédentes.***

### I. Introduction

Les gouvernements et les organisations internationales de santé publique font face à un défi majeur avec les eaux contaminées par le fluorure, en particulier dans les régions où l'accès à l'eau potable est limité. Ainsi, il est crucial de trouver des solutions efficaces pour éliminer les ions  $F^-$  de l'eau. Parmi les méthodes de traitements conventionnels, la précipitation, la coagulation et l'échange ionique ont été largement étudiées pour leur efficacité. Cependant, les procédés membranaires, une technique de traitement non conventionnelle, ont émergé comme une solution prometteuse pour la défluoruration des eaux. Les membranes, qui servent de barrières perméables, permettent de séparer les contaminants de l'eau en utilisant une combinaison de pression, de taille de pores et de charge électrique. Dans ce chapitre, nous fournirons une vue d'ensemble des méthodes de traitement membranaires utilisées pour la défluoruration des eaux, en soulignant les avantages et les défis de ces techniques innovantes. Nous examinerons également les méthodes de traitement conventionnelles et discuterons de leurs avantages et de leurs limites dans la défluoruration de l'eau. De plus, nous procéderons à une synthèse des études précédentes ayant recouru à des méthodes conventionnelles et non conventionnelles en vue de réduire la concentration des ions  $F^-$ .

### II. Les procédés membranaires

Ces méthodes reposent sur le principe de la perméation à travers une membrane permélective. La membrane permélective agit comme une barrière qui permet ou favorise certains transferts de matière tout en limitant d'autres, selon ses caractéristiques intrinsèques et son mode d'utilisation. Les forces motrices permettant la perméation à travers la membrane peuvent être la diffusion d'une des deux phases (transport actif), ainsi que des différentiels de pressions, de concentrations ou de potentiels électriques (transport passif) (Christel CAUSSERAND et al., n.d.). La membrane de séparation constitue une barrière physique absolue pour des molécules ou particules dont la taille dépasse un certain seuil, en fonction de la taille de ses pores (Christel CAUSSERAND et al., n.d.). Cet avantage est le principal atout de la filtration membranaire par rapport aux traitements conventionnels, qui consistent en une filtration sur média granulaire (sable et/ou charbon actif), qui ne constitue pas un filtre absolu (Christel CAUSSERAND et al., n.d.). Contrairement à la filtration membranaire, la qualité de l'eau filtrée par procédé traditionnel dépend grandement de l'eau brute traitée. Après une opération de filtration membranaire, deux phases sont obtenues : le rétentat (ou concentrat), dans lequel les molécules et/ou particules retenues par la membrane sont concentrées, et le perméat, exempt des molécules et/ou particules retenues (Christel CAUSSERAND et al., n.d.).

#### II.1. L'osmose inverse

##### II.1.1. Principes fondamentaux de l'osmose inverse

Afin de comprendre l'objectif et le processus de l'osmose inverse, il est important de comprendre d'abord le processus naturel d'osmose. L'osmose est un phénomène naturel fondamental où une solution de faible concentration de solutés a une tendance naturelle à se déplacer vers une solution de concentration de solutés plus élevée (K. P. Lee et al., 2011). Ce processus se poursuit jusqu'à ce que les concentrations ioniques des deux solutions soient

égales ou jusqu'à ce que le passage d'eau à travers la membrane atteigne la pression osmotique de la solution, si les solutions sont maintenues dans un récipient (K. P. Lee et al., 2011).

L'osmose inverse est le processus inverse de l'osmose naturelle. Alors que l'osmose se produit spontanément sans nécessiter d'énergie, le processus d'osmose inverse requiert une pression externe supérieure à la pression osmotique, ce qui est atteint à l'aide d'une pompe à haute pression (Evans & Glover, 2007). Cette pression est appliquée sur la solution concentrée, permettant à l'eau de traverser une membrane semi-perméable (Evans & Glover, 2007). Cette membrane permet le passage des molécules d'eau tout en retenant la plupart des sels dissous, des matières organiques, des bactéries et des pyrogènes (Jiang et al., 2018). La pression nécessaire pour ce processus dépend de la concentration en sel de l'eau d'alimentation. Plus l'eau d'alimentation est concentrée, plus la pression requise pour surmonter la pression osmotique est élevée (Jiang et al., 2018).

Dans le cadre du processus d'osmose inverse, l'eau qui traverse la membrane est généralement désignée sous le nom de "perméat" ou "eau de produit", tandis que l'eau qui reste derrière la membrane avec les sels dissous et les matières solides en suspension est appelée "eau de concentré", "eau de saumure" ou "eau de rejet" (Christel CAUSSERAND et al., n.d.).

Le terme "semi-perméable" fait référence à la capacité de la membrane à laisser passer les molécules d'eau tout en bloquant les autres espèces, telles que les virus, les bactéries et les sels. Cette propriété permet à la membrane d'éliminer efficacement 95 à 99% des sels dissous (ions), des particules, des colloïdes, des matières organiques, des bactéries et des pyrogènes présents dans l'eau d'alimentation (Jiang et al., 2018). Une membrane d'osmose inverse (OI) élimine les contaminants en fonction de leur taille et de leur charge. Tout contaminant ayant un poids moléculaire supérieur à 200 est probablement rejeté par un système OI fonctionnant correctement. De même, plus la charge ionique du contaminant est importante, plus il risque de ne pas pouvoir traverser la membrane OI (Kore et al., 2011). Par exemple, un ion sodium n'a qu'une seule charge (monovalente) et n'est pas rejeté par la membrane OI, tout comme le calcium qui possède deux charges. Par conséquent, un système OI n'est pas très efficace pour éliminer les gaz tels que le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ), car ils ne sont pas très ionisés (chargés) en solution et ont un poids moléculaire très faible. Il convient de noter que l'eau de perméat peut présenter un pH légèrement inférieur à la normale en fonction des niveaux de  $\text{CO}_2$  présents dans l'eau d'alimentation, car le  $\text{CO}_2$  est converti en acide faible. Il est donc important de prendre en compte la présence de gaz lors de l'utilisation d'un système OI (Abd El-Salam, 2003).

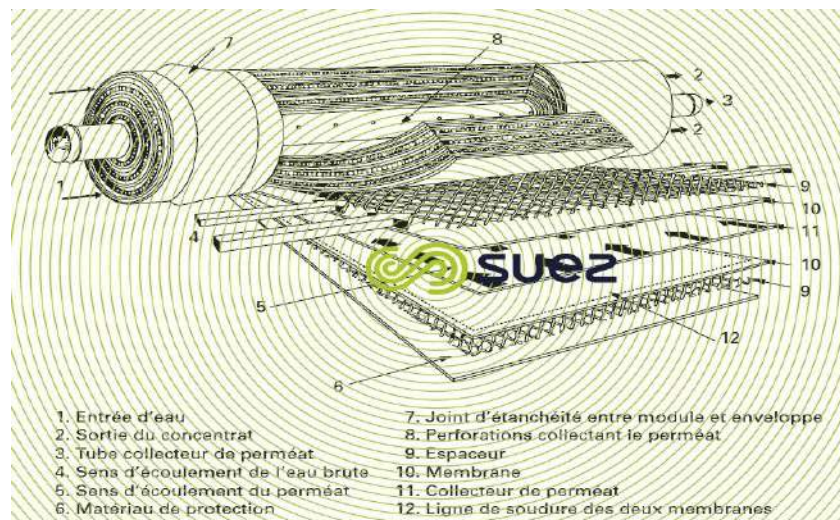
Il est courant d'utiliser deux types de membranes pour le processus d'osmose inverse : les membranes à base d'acétate de cellulose (CA) et les membranes à base de composite à couche mince (TFC). Les membranes CA ont l'avantage d'être plus résistantes au chlore que les membranes TFC. Toutefois, les membranes TFC offrent une performance nettement supérieure (Abd El-Salam, 2003).

Ces membranes sont ensuite configurées en plaques plates, en tubes, en fibres creuses ou en spirales, les deux dernières configurations étant les plus courantes dans la technologie actuelle. Le choix du matériau de la membrane et de la configuration de l'élément dépend de



plusieurs facteurs, notamment la chimie de l'eau, les limites d'espace, les exigences en termes de qualité de l'eau du produit et la conception du système de prétraitement (Lazarides & Katsanidis, 2003).

La configuration en spirale consiste à utiliser une membrane en feuille plate qui est pliée et scellée pour former une enveloppe, avec une extrémité ouverte. Un matériau de support poreux est placé à l'intérieur de l'enveloppe pour séparer les feuilles de membrane et former un canal d'écoulement entre elles. L'extrémité ouverte de l'enveloppe est ensuite fixée et scellée autour d'un tube de perméat en plastique perforé (Nikolay Voutchkov, 2018) (Takabatake et al., 2021). Ce processus permet à l'eau ou au perméat de passer dans le tube de produit, comme illustré dans **la figure 4**.



**Figure 4.** Les éléments d'un module en spirale

Pour obtenir une compacité accrue, l'enveloppe membranaire est enroulée de manière spiralée autour du tube de perméat, avec l'inclusion d'un écran en plastique grossier appelé écran de canal de saumure dans l'enveloppe (Nikolay Voutchkov, 2018) (Takabatake et al., 2021). Ce processus permet la création d'un canal d'écoulement entre les surfaces de la membrane, où l'eau d'alimentation est introduite dans l'élément, suivi du flux de concentré ou de saumure qui sort de l'élément (Nikolay Voutchkov, 2018) (Takabatake et al., 2021), tel qu'illustré dans **la figure 4**. Par la suite, l'élément est recouvert d'une enveloppe extérieure en fibre de verre semi-rigide pour le protéger et maintenir une forme ronde uniforme. Les dimensions finales de l'élément sont généralement de 40 pouces de long et de 4 pouces ou 8 pouces de diamètre (Nikolay Voutchkov, 2018).

Les éléments sont par la suite placés dans un ou plusieurs boîtiers cylindriques, qui peuvent contenir jusqu'à sept éléments de membrane selon la conception de l'unité. Une fois les éléments membranaires logés, l'ensemble est généralement appelé un module (Alghoul et al., 2009).

L'introduction de l'eau d'alimentation sous pression dans l'une des extrémités du boîtier du module entraîne la pénétration de l'eau à travers la membrane et sa sortie du boîtier sous forme d'eau de produit, moins la plupart des solides dissous et tous les solides en suspension (Alghoul et al., 2009; Lu et al., 2007). Cependant, une partie de l'eau suit la surface de la membrane avec les solides concentrés dissous et en suspension et sort du boîtier sous forme

de flux de concentré, de saumure ou de rejet depuis l'orifice d'eau concentré. Cette eau concentrée est divisée en flux de recyclage et de concentré, dont la partie recyclée se mélange à l'eau d'alimentation en retournant dans la tuyauterie d'entrée pour une meilleure récupération du perméat de la machine (Alghoul et al., 2009; Lu et al., 2007).

Il convient de noter que contrairement à la filtration sans issue standard où les contaminants sont collectés dans le média filtrant, un système OI utilise une filtration croisée. Dans ce type de filtration, la solution passe à travers le filtre ou traverse le filtre avec deux sorties : l'eau filtrée va dans un sens et l'eau contaminée va dans un autre sens. Afin d'éviter l'accumulation de contaminants, la filtration à flux croisé permet à l'eau de balayer l'accumulation de contaminants et de laisser un écoulement suffisant pour maintenir la surface de la membrane propre (Bhave, 2014; J. Zhang et al., 2022). Les performances des membranes OI sont principalement influencées par quatre facteurs : la concentration en matières solides dissoutes totales (TDS) de l'eau d'alimentation, la pression de fonctionnement, la température et le taux de récupération (Nikolay Voutchkov, 2018). Bien que d'autres facteurs, tels que le pH et les types d'ions inorganiques, puissent également affecter les performances, les points suivants se concentrent sur ces quatre facteurs.

1. L'augmentation de la pression de fonctionnement entraîne une production accrue d'eau de perméat et une augmentation du taux de rejet de la membrane, même si d'autres paramètres tels que la TDS de l'eau d'alimentation, la température et le taux de récupération restent constants (Phuntsho et al., 2013). Cependant, il est important de respecter les directives de conception du fabricant pour éviter l'encrassement ou l'écaillage prématuré de la membrane, ce qui réduirait sa durée de vie (Phuntsho et al., 2013).
2. Le débit de perméat et la quantité de passage de sel sont proportionnels à la température. Lorsque la température augmente, le débit de perméat et le taux de passage du sel augmentent également (Odabaşı et al., 2022). Par conséquent, pendant les mois d'hiver où l'eau d'alimentation est plus froide, le débit de perméat sera plus faible et la qualité de l'eau sera meilleure car le passage du sel à travers les membranes OI sera réduit (Odabaşı et al., 2022). Cette relation reste valable si les autres paramètres, tels que la TDS de l'eau d'alimentation, la pression de fonctionnement et le taux de récupération, restent constants. Cependant, pendant l'été, où la température de l'eau d'alimentation tend à être plus élevée, le taux de perméat ainsi que le taux de passage de sel augmentent, tandis que les autres paramètres restent constants (Chia et al., 2020; S. Lee, 2020). Cela signifie qu'il faudra plus de temps pour remplir le réservoir de produit pendant l'hiver par rapport à l'été.
3. En général, la concentration de solides totaux dissous (TDS) dans l'eau d'alimentation est mesurée en microsiemens par centimètre ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) ou en parties par million (ppm) à l'aide d'un compteur de conductivité ou de TDS. Une concentration plus élevée de TDS dans l'eau d'alimentation entraîne une augmentation de la pression osmotique (Chia et al., 2020; S. Lee, 2020; Odabaşı et al., 2022; Phuntsho et al., 2013). À mesure que la concentration de l'eau d'alimentation augmente, le taux de perméat et le pourcentage de rejet de la membrane de OI diminuent, étant donné que les autres paramètres tels que la température de l'eau d'alimentation, la pression de fonctionnement et le taux de récupération restent constants (S. Lee, 2020).

4. Le pourcentage de récupération se définit comme le rapport entre le débit de perméat et le débit d'alimentation multiplié par 100% (Indika et al., 2021). Le pourcentage de récupération est inversement proportionnel au taux de perméat et au taux de rejet, pourvu que d'autres paramètres tels que le TDS de l'eau d'alimentation, la pression de fonctionnement et la température de l'eau d'alimentation demeurent constants. Un faible pourcentage de récupération indique que les performances de la membrane OI sont excellentes (Indika et al., 2021). Les fabricants de systèmes OI recommandent généralement un pourcentage de récupération pour atteindre un équilibre entre les performances et les économies.

Il convient de souligner que convertir l'intégralité de l'eau traitée en eau de produit n'est pas une pratique viable pour plusieurs raisons. L'une de ces raisons est la pression osmotique qui se forme en raison de la concentration des ions dissous qui s'accumulent d'un côté de la membrane. Par ailleurs, il est impossible de maintenir la membrane exempte de matières en suspension qui pourraient encrasser sa surface si elles n'étaient pas éliminées (S. Lee & Elimelech, 2007; Singh et al., 2015).

Le débit d'une membrane spécifique est couramment limité par plusieurs facteurs, tels que la température, la pression de fonctionnement, ainsi que la nécessité d'un rinçage de surface régulier pour maintenir la membrane propre et dépourvue de matières en suspension (Singh et al., 2015). Il est important de noter que des taux de flux plus élevés entraînent des taux d'encrassement plus élevés, comme indiqué dans la référence (S. Lee & Elimelech, 2007). De plus, un taux de rejet de 100% n'est pas réalisable en raison des imperfections de la membrane et de la construction de l'élément de membrane (J.-Y. Yang et al., 2013). Si toute l'eau traitée était convertie en eau de produit, il n'y aurait pas d'eau disponible pour rincer la surface de la membrane, afin de débarrasser la membrane des matières en suspension qui y restent. Ainsi, les solides en suspension s'accumuleraient sur la surface de la membrane et réduiraient progressivement le débit d'eau du produit jusqu'à ce qu'aucun perméat ou eau de produit ne puisse être produit (H. Lee et al., 2016).

Dans le but d'augmenter la production d'eau de produit, il est courant de disposer les modules de logement des membranes par étages (Stover et al., 2017). Cette disposition stratégique permet d'optimiser les schémas d'écoulement de l'eau à la surface des membranes, garantissant ainsi un écoulement uniforme de l'eau (Stover et al., 2017). Cet écoulement uniforme de l'eau favorise une vitesse de rinçage adéquate à travers la surface de la membrane, prévenant ainsi l'accumulation de solides en suspension à la surface de la membrane, lesquels pourraient obstruer l'élément de la membrane et entraîner une baisse de la productivité (Singh et al., 2015; Stover et al., 2017).

## II.2. La nano-filtration

### II.2.1. Principes fondamentaux de la Nanofiltration

Au milieu des années 1980, **Eriksson** (Eriksson, 1988) a introduit le terme "NF" pour décrire une nouvelle classe de membranes dont les propriétés se situent entre celles des membranes d'ultrafiltration (UF) et d'osmose inverse (OI). Les membranes de NF présentent une taille de pores comprise entre 1 et 10 nm (Mohammad et al., 2015), ainsi qu'un seuil de masse moléculaire de 100 à 2000 Da (Mulyanti & Susanto, 2018), et sont utilisées à une

pression de fonctionnement généralement située entre 5 et 35 bars (Abdel-Fatah, 2018). Ces membranes ont tendance à rejeter les ions divalents, la matière organique dissoute, les pesticides et autres macromolécules, mais peuvent laisser passer les ions monovalents (Allen, 2008). Les mécanismes de rejet par les membranes de NF sont principalement dus à la surface mouillée, à l'adsorption capillaire préférentielle, à la diffusion de solution, à la charge capillaire et aux mécanismes de rejet finement poreux (Shon et al., 2013).

Les membranes de nanofiltration (NF) opèrent en utilisant une combinaison de mécanismes de séparation, tels que la répulsion par effet de charge, la diffusion de la solution et le tamisage à travers des micro/nano-pores (Mulyanti & Susanto, 2018). Parmi ces mécanismes, les effets de tamisage et de charge ont été identifiés comme les mécanismes de séparation prédominants dans le processus membranaire de la NF. Les solutés non chargés ou de haut poids moléculaire sont séparés principalement par un mécanisme de tamisage ou d'exclusion de taille, tandis que les solutés chargés sont séparés à la fois par tamisage et par interaction électrostatique entre les espèces de soluté et la surface de la membrane (phénomène de Donnan) (Esfahani et al., 2019).

Les membranes de nanofiltration ont la capacité de rejeter les ions divalents et multivalents, les matières organiques, l'amidon, le sucre, les pesticides, les herbicides ainsi que d'autres macromolécules (Kaiya et al., 2000). Comparativement aux procédés de microfiltration et d'ultrafiltration, la nanofiltration présente une efficacité supérieure pour réduire la demande chimique en oxygène (DCO) et les solides dissous totaux (TDS). De plus, elle peut fonctionner sous des conditions de basse pression, nécessitant donc une faible consommation d'énergie, contrairement au procédé d'osmose inverse (Pontié et al., 1997).

La fonctionnalité de la membrane est déterminée par trois couches : une couche active, une couche poreuse de support et une structure macroporeuse située en dessous. Les propriétés de la couche active déterminent la perméabilité d'un composant spécifique, ce qui confère à la membrane sa sélectivité pour un processus de séparation donné. La couche de support permet en particulier l'agencement de la couche active tout en évitant l'interpénétration entre cette dernière et la couche macroporeuse, tandis que la couche macroporeuse située en dessous constitue une dernière couche et permet de modifier les propriétés mécaniques de la membrane en assurant sa résistance mécanique (Schlosser, 2014).

Les performances du processus de nanofiltration sont influencées de manière significative par les caractéristiques de la membrane, les caractéristiques de l'eau d'alimentation ainsi que les conditions opérationnelles (Mulyanti & Susanto, 2018), comme mentionné ci-dessous :

- Les caractéristiques de la membrane, telles que la masse moléculaire de coupure, la porosité, la morphologie, la charge et l'hydrophilie.
- les caractéristiques de l'eau d'alimentation, telles que le poids moléculaire, la taille moléculaire, la géométrie, la charge, l'hydrophilie du soluté et la chimie de l'eau d'alimentation (par exemple, le pH) (Bellona et al., 2004).
- Les conditions de fonctionnement, telles que la température, la pression et le débit (Bellona et al., 2004), (Mulyanti & Susanto, 2018).

La fabrication de membranes NF (Nanofiltration) implique la prise en compte de plusieurs facteurs clés tels que la chimie de surface, la porosité, la distribution de la taille des pores, la compatibilité physico-chimique avec les flux de processus, la durée de vie et le coût. Au fil des années, les chercheurs ont concentré leurs efforts sur la fabrication et le développement de divers types de membranes NF, notamment des polymères, des céramiques et des membranes hybrides à base de céramique (Merlet et al., 2020). Bien que chaque type de membrane NF présente des avantages, des inconvénients et des applications spécifiques, les membranes polymères NF ont été largement étudiées en raison de leur disponibilité et de leur facilité de modification (Merlet et al., 2020).

La sélection appropriée des matériaux, des concentrations d'additifs et des techniques de modification sont des éléments clés pour obtenir une membrane avec une efficacité optimale (K. Wang et al., 2022). Différents types de matériaux et de techniques ont été utilisés pour la fabrication de membranes NF, notamment les polymères et les céramiques. En outre, il existe des membranes hybrides constituées de polymères et de céramiques, où ces matériaux sont introduits dans la couche active (sélective) et la couche du support poreux de la membrane. Les céramiques poreuses pour la NF sont fabriquées à partir d'oxydes de plusieurs matériaux (Merlet et al., 2020), tandis que le Polysulfone (PSF) (Maurya et al., 2012), polydiméthylsiloxane (PDMS) (Bhanushali et al., 2001), l'acétate de cellulose (CA) (Su et al., 2010), polyamides aromatiques et semi aromatiques (Jegal et al., 2002; L. Li et al., 2009), polybenzimidazole (PBI) (Valtcheva et al., 2014) et la polyaniline (PANI) (Sairam et al., 2010) ont été signalés comme des polymères couramment utilisés dans la fabrication des membranes polymères.

Plusieurs méthodes sont utilisées pour fabriquer des membranes polymères de nanofiltration (NF), notamment la polymérisation inter-faciale (IP), l'inversion de phase, l'UV/photo-greffage, l'irradiation par faisceau d'électrons et le traitement au plasma (Paul & Jons, 2016). L'IP est la méthode la plus courante pour la préparation de membranes composites à couche mince (TFC) (Jin et al., 2012). Ces membranes TFC sont constituées d'une seule couche de support et d'une fine couche active déposée sur la couche de support (Lau et al., 2012). Elles sont largement utilisées dans les membranes OI, NF et à osmose directe (FO) (Mozafari et al., 2019). L'incorporation de nanoparticules dans les membranes TFC permet d'obtenir des membranes nanocomposites à couche mince (TFN). Différentes techniques, telles que la polymérisation interfaciale, sont utilisées pour la fabrication de membranes TFN et la mise en place de revêtements qui présentent des caractéristiques spécifiques. Les nanoparticules sont incorporées dans une plage de 20 à 200 nm dans la couche active ultramince ou dans la couche du support poreux pendant le processus de fabrication (Zargar et al., 2017).

Les membranes sont catégorisées en différents types, en fonction de leur structure et de la forme de leurs pores. Les classifications incluent les membranes isotropes microporeuses, les membranes non poreuses, les membranes denses, les membranes chargées électriquement, les membranes asymétriques et les membranes céramiques.

En général, les systèmes à membrane peuvent être distingués par deux configurations d'écoulement :

- L'écoulement transversal avec recyclage du concentré.



- Le système de flux avec une impasse.

La filtration à flux croisé, également appelée flux tangentiel, est obtenue en utilisant un flux d'eau d'alimentation sous haute pression à travers la membrane. La solution à filtrer est divisée en deux parties : le perméat, qui est filtré en traversant la membrane, et le concentré ou rejet, qui s'écoule marginalement avec la surface de la membrane sans subir de filtration ni de séparation. Le concentré est composé de tous les sels rejetés et contient généralement des matériaux et minéraux indésirables concentrés (Aliverti et al., 2011).

Le système d'écoulement qui inclut une unité sans issue fonctionne en accumulant le concentré jusqu'à ce qu'un lavage à contre-courant soit nécessaire. Le processus de lavage à contre-courant permet de rincer et d'éliminer tout le concentré accumulé en utilisant un volume de liquide de lavage représentant entre 2% et 5% de la solution totale d'entrée (Tian et al., 2021).

L'utilisation d'un flux croisé permet de maintenir un débit uniforme de perméat et de prolonger la durée de vie de la membrane en évitant l'encrassement irréversible de celle-ci (Tian et al., 2021).

Sur le plan industriel, la membrane est utilisée comme élément de membrane enroulé en spirale, qui comprend plusieurs sections enroulées en série [119]. La solution d'entrée est introduite à une extrémité de l'élément membranaire enroulé en spirale, et l'alimentation traverse l'espace membranaire pour produire le perméat, qui s'écoule transversalement à travers des canaux d'écoulement à l'intérieur du matériau de support, lequel est généralement constitué de tissus spéciaux (Ribera et al., 2013). Enfin, le perméat s'écoule à travers le tube perforé au niveau de la partie centrale de l'élément. Le concentré traverse les couches membranaires restantes pour subir des processus de séparation ultérieurs [14–16]. La conception illustrée dans **la figure 4** est caractérisée par une grande surface membranaire contenue dans un petit volume d'éléments, bien que l'espace inutilisé puisse favoriser la formation de biofilms (Abdel-Fatah, 2018). Les éléments enroulés en spirale sont disponibles en différentes tailles d'éléments, généralement 5, 10 et 20 cm. Une étape de prétraitement pour éliminer les solides en suspension est nécessaire avant l'alimentation de l'élément enroulé en spirale (Abdel-Fatah, 2018; Obotey Ezugbe & Rathilal, 2020). Ce dernier est généralement utilisé dans le dessalement de l'eau de mer et de l'eau saumâtre en raison de son coût peu élevé et de sa compacité (Abdel-Fatah, 2018).

La nanofiltration (NF) se distingue par sa capacité à éliminer les ions calcium et magnésium, entraînant ainsi un adoucissement de l'eau, et par l'absence d'ajout d'ions sodium pendant la filtration, contrairement aux unités d'échange d'ions (Eriksson, 1988). La NF ne requiert pas de traitement chimique supplémentaire pour réduire la dureté de l'eau, permettant ainsi un adoucissement efficace sans ajouter de résine de sodium à l'eau, une pratique courante depuis 50 ans. De plus, contrairement à la distillation, la NF ne nécessite pas de chauffage ou de refroidissement de la charge, ce qui réduit considérablement les coûts de séparation. En outre, aucune agitation mécanique n'est requise, ce qui permet une séparation moléculaire douce (Obotey Ezugbe & Rathilal, 2020). La NF présente l'avantage important de pouvoir traiter de manière continue un volume d'alimentation élevé et de maintenir un débit de perméat stable. Cependant, la NF a des applications limitées dans l'industrie en raison de la taille des pores de la membrane, qui est limitée à la taille des nanopores. La osmose inverse

(OI) et l'ultrafiltration (UF) sont privilégiées, car elles peuvent efficacement couvrir la plage de l'UF sans les limitations de coûts de la NF, qui sont dus aux coûts initiaux, d'exploitation et de maintenance élevés (Bellona et al., 2011).

Comme la durée de vie des membranes NF dépend de la concentration de TDS, leur remplacement intervient plus tôt que la durée de vie théorique du filtre, ce qui accroît le coût de la filtration NF (Bellona et al., 2011). L'utilisation de systèmes NF a également augmenté la demande en énergie pour le traitement de l'eau de 60 à 150%, ce qui rend les systèmes à faible consommation énergétique une exigence importante. Bien que l'énergie verte puisse réduire efficacement les besoins en énergie, son prix est souvent plus élevé que celui de l'énergie conventionnelle. Pour réduire la demande en énergie de la filtration NF, il est possible d'utiliser des membranes plus perméables, qui réduisent la pression et les besoins en énergie qui peuvent affecter le fonctionnement de la membrane. Toutefois, un équilibre doit être trouvé pour optimiser les besoins énergétiques tout en maintenant un fonctionnement optimal du système (Bellona et al., 2011).

### II.3. Applications de l'osmose inverse et de la nanofiltration pour l'élimination des ions fluorures

**Nasr et al.** (Nasr et al., 2013) ont évalué la capacité de membranes commerciales de nanofiltration NF5 et NF9 (qui ont des taux de rejet de sel différents) à éliminer le  $F^-$  des eaux souterraines tunisiennes. L'effet des concentrations initiales de  $F^-$  de 5, 10, 20 et 50 mg/l, ainsi que l'effet de la coexistence de chlorure, de sulfate et de calcium dans les eaux souterraines de la région de Louza avec une concentration de  $F^-$  de 3,39 mg/l, ont été évalués.

Les résultats obtenus ont montré que les membranes NF5 et NF9 rejettent fortement les anions divalents, et que les ions de faible dimension sont retenus en raison de leur énergie de solvation élevée. Les ions fluorés sont très solubles dans l'eau, ce qui augmente la taille de la coque de solvation, ce qui rend leur pénétration plus difficile que celle des ions chlorure. Après traitement de l'eau souterraine de Louza 2 avec la membrane NF5, la teneur en chlorure est restée légèrement supérieure aux normes de l'OMS. Après traitement de l'eau avec les membranes NF5 et NF9, les concentrations de fluorure dans l'imprégnation étaient respectivement de 1,45 mg/l (rétention de fluorure  $R = 57\%$ ) et 0,38 mg/l ( $R = 88\%$ ). Cela montre que le  $F^-$  et d'autres ions sont incapables de pénétrer facilement les membranes de NF9, ce qui confirme que ses propriétés ressemblent à celles de la membrane d'osmose inverse. Les quantités de solides dissous totaux observées dans l'imprégnation étaient faibles (0,45 mg/l). Par conséquent, une reminéralisation est nécessaire pour produire de l'eau avec une composition satisfaisante.

Une étude menée par **Shen et al.** (Shen & Schäfer, 2015) a été entreprise dans le but d'éliminer les ions  $F^-$  des eaux naturelles et souterraines du quartier d'Oldonyosambu, dans le nord de la Tanzanie, en utilisant la nanofiltration (NF) et l'osmose inverse (OI). Les membranes NF90 et NF270 ont été utilisées pour la nanofiltration, tandis que la membrane BW30 a été utilisée pour l'osmose inverse. Les processus ont été alimentés par un système d'énergie solaire, et l'impact de l'énergie solaire sur les membranes BW30, NF90 et NF270 a été examiné et comparé. Les résultats ont montré que la membrane NF90 a produit les résultats les plus favorables en termes de productivité du perméat et de qualité de l'eau, produisant 1582 litres d'eau potable, avec une consommation d'énergie spécifique moyenne de

1,6 kWh/m<sup>3</sup> sur une journée solaire. Cependant, la membrane NF270 n'a pas atteint les valeurs recommandées pour l'élimination des ions F<sup>-</sup> tels que les membranes BW30 et NF90 qui ont données une concentration finale en F<sup>-</sup> inférieure à 1,5 mg/l et une élimination de 17,9 mg/l. De plus, les résultats ont montré que le système était résilient et efficace aux fluctuations solaires pendant les essais à court terme. Ces technologies membranaires alimentées directement par des énergies renouvelables pourraient être utilisées pour le traitement de l'eau en milieu rural en Afrique, comme cela a été démontré par une étude antérieure menée par **Shen et al.** (Shen et al., 2016) dans le quartier d'Oldonyosambu situé dans nord de La Tanzanie.

L'élimination du F<sup>-</sup> des eaux souterraines par nanofiltration membranaire à l'échelle d'une usine pilote a été étudiée au Maroc par **Tahaikt et al.** (Tahaikt et al., 2007). Cette étude visait à comprendre l'effet des différents rayons de pores de deux membranes commerciales sur le comportement de défluoruration, ainsi que l'effet des paramètres opérationnels sur la défluoruration. Le travail expérimental a été mené à l'aide d'une usine pilote NF/OI (E 3039) fournie par TIP, une société française. Les échantillons d'eaux souterraines de Maâmoura ont été dopés au F<sup>-</sup> à l'aide d'une solution préparée par dissolution du NaF, pour obtenir des concentrations de F<sup>-</sup> de 1,8, 5, 10 et 20 mg/l.

Les résultats ont montré que l'eau produite par la filtration membranaire NF400 à partir de faibles concentrations initiales de F<sup>-</sup> était satisfaisante pour la consommation. Cependant, les teneurs initiales en F<sup>-</sup> les plus élevées ont nécessité un deuxième passage pour abaisser leurs concentrations en F<sup>-</sup> à moins de 1,5 mg/l. Les résultats ont également montré que d'autres ions ont été effectivement rejetés par cette membrane NF90. Par conséquent, la reminéralisation était obligatoire pour produire une eau satisfaisante.

En 2008 et pour compléter l'étude précédente de **Tahaikt et al.** (Tahaikt et al., 2007) menée en 2007, des études continues sur l'élimination du F<sup>-</sup> des eaux souterraines ont été menées par les même auteurs **Tahaikt et al.** (Tahaikt et al., 2008) dans le centre du Maroc, en utilisant des techniques de nanofiltration.

L'élimination du F<sup>-</sup> a été réalisée à l'aide de membranes de nanofiltration commerciales NF270, TR60 et NF90, et les résultats obtenus sont les suivants : les performances des membranes NF270 et TR60 étaient similaires. La performance de la membrane NF90 pour éliminer le F<sup>-</sup> était proche de celle des membranes OI. Une configuration à passage unique pour NF270 ou TR60 était préférable pour l'eau ayant une concentration de F<sup>-</sup> inférieure à 6 mg/l. Un double passage a été recommandé par TR60 ou NF270 pour l'eau contenant plus de 6 mg/l de fluorure. Un passage unique à travers une combinaison de TR60 et NF270 ou le passage unique avec NF90 ont également été recommandés pour assainir l'eau avec une concentration de F<sup>-</sup> supérieure à 6 mg/l.

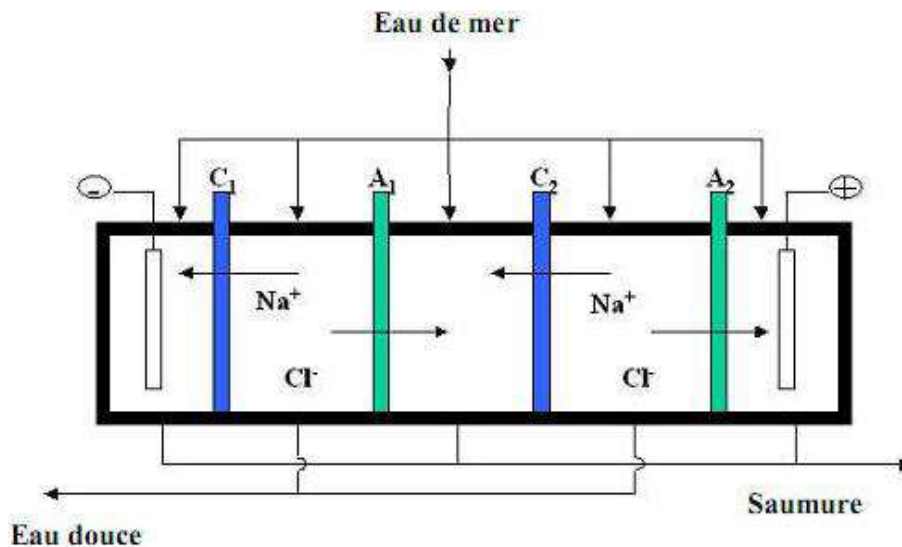
## II.4. L'électrodialyse

### II.4.1. Principes fondamentaux de l'électrodialyse

L'électrodialyse est un procédé qui met en œuvre l'utilisation de membranes électriquement chargées pour la séparation des ions contenus dans une solution aqueuse, à l'aide d'une différence de potentiel électrique qui agit comme force motrice. Le schéma d'agencement des cellules d'électrodialyse est représenté sur **la figure 5**, où des membranes



échangeuses d'anions et de cations sont disposées en alternance entre une anode et une cathode, afin de former des cellules individuelles. Ce procédé permet donc la séparation des ions grâce à l'action des membranes électriquement chargées et de la différence de potentiel électrique appliquée, offrant ainsi une méthode efficace pour le traitement des solutions aqueuses contenant des ions.



**Figure 5.** Diagramme schématisé présentant le processus de l'électrodialyse

Lorsqu'un potentiel de courant continu est appliqué entre une anode et une cathode, les cations chargés positivement présents dans la solution aqueuse migrent vers la cathode. Bien que ces ions puissent traverser facilement la membrane échangeuse de cations chargée négativement, ils sont retenus par la membrane échangeuse d'anions chargée positivement (Bungay et al., 1986). De même, les anions chargés négativement dans la solution migrent vers l'anode, traversent la membrane échangeuse d'anions et sont retenus par la membrane échangeuse de cations. Le résultat global de ce processus est une augmentation de la concentration des ions dans les compartiments alternés, avec une diminution simultanée des ions dans les autres compartiments (Bungay et al., 1986). Par conséquent, l'eau d'alimentation est séparée en trois types d'eau :

- L'eau du produit, qui possède une conductivité et un niveau de TDS acceptables.
- La saumure, ou l'eau concentrée.
- L'eau d'alimentation des électrodes, qui est l'eau directement en contact avec les électrodes créant le potentiel électrique (Valero et al., 2011).

Lorsqu'un potentiel continu est appliqué à travers les électrodes, plusieurs phénomènes se produisent. À la cathode, ou l'électrode négative (-), les cations ( $\text{Na}^+$ ) sont attirés. De plus, les paires de molécules d'eau se dissocient pour produire deux ions hydroxyle ( $\text{OH}^-$ ) et du gaz hydrogène ( $\text{H}_2$ ). La présence de l'hydroxyde provoque l'augmentation du pH de l'eau, conduisant ainsi à la précipitation du carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) (Bungay et al., 1986; Valero et al., 2011). À l'anode, ou l'électrode positive (+), les anions ( $\text{Cl}^-$ ) sont attirés. De plus, les paires de molécules d'eau se dissocient pour produire quatre ions hydrogène ( $\text{H}^+$ ), une molécule d'oxygène ( $\text{O}_2$ ) et quatre électrons ( $e^-$ ). L'acidité de l'eau peut dissoudre tout carbonate de calcium présent pour inhiber la formation de tartre (Bungay et al., 1986; Valero

et al., 2011). Le chlore gazeux ( $\text{Cl}_2$ ) peut également se former. Il est important de noter que l'efficacité de l'électrodialyse dépend de plusieurs facteurs tels que la structure de la membrane échangeuse d'ions, la concentration d'ions dans l'eau d'alimentation, le pH de l'eau d'alimentation, le débit d'eau d'alimentation et la structure cellulaire de l'électrodialyse.

Il existe un autre facteur limitant l'efficacité du système d'électrodialyse, qui est l'encrassement de la membrane. Les particules de taille supérieure à celle des pores de la membrane ne peuvent pas la traverser et s'accumulent sur sa surface, formant ainsi une couche de biomasse insoluble, de substances colloïdales et organiques (Caprarescu et al., 2012). Cet encrassement a un effet négatif sur les performances de la membrane, en réduisant le flux d'eau et en augmentant la résistance électrique (Oztekin & Altin, 2016). Cependant, pour remédier à ce problème, il existe une variante du procédé d'électrodialyse, appelée électrodialyse à inversion de polarité (EDR), qui utilise l'inversion de polarité des électrodes pour nettoyer automatiquement les surfaces de la membrane (Kress, 2019).

L'EDR fonctionne de la même manière que l'électrodialyse conventionnelle, mais la polarité de l'alimentation électrique est inversée deux à quatre fois par heure. Lorsque la polarité est inversée, les réactions chimiques au niveau des électrodes sont également inversées (Kress, 2019; Valero et al., 2011). Les vannes dans les flux d'électrodes commutent automatiquement les flux dans les deux types de compartiments (Association, 1995). Les cours d'eau qui se trouvaient dans les compartiments de déminéralisation deviennent des cours d'eau concentrés, et les cours d'eau concentrés deviennent des cours d'eau déminéralisants (Association, 1995). Cette exposition alternée des surfaces membranaires aux flux de dilution du produit et de concentré de saumure offre une capacité d'auto-nettoyage qui permet de purifier et de récupérer plus de 90% de l'eau de source, réduisant ainsi la charge sur les sources d'eau et minimisant le volume de déchets à éliminer. La configuration d'un système d'EDR est très similaire à celle d'un système d'électrodialyse conventionnel, à l'exception de la présence de vannes d'inversion (Katz, 1979).

Les solides dissous sont éliminés de manière sélective en utilisant des membranes échangeuses d'ions semi-perméables, qui sont utilisées comme membranes de transfert d'anions ou de transfert de cations. Chaque membrane a une épaisseur de 0,1 à 0,6 mm et peut être homogène ou hétérogène (Association, 1995; Katz, 1979). Les membranes sont produites en mélangeant une résine échangeuse d'ions avec un polymère. Les membranes échangeuses d'anions utilisées dans les processus d'électrodialyse ne permettent le passage que d'ions chargés négativement, tandis que les membranes échangeuses de cations ne laissent passer que des ions chargés positivement (Oztekin & Altin, 2016).

Les types de membranes échangeuses d'ions utilisées en électrodialyse incluent les membranes de transfert de cations, qui sont des membranes électriquement conductrices qui ne laissent passer que des ions chargés positivement (Brandt et al., 2017). Les membranes cationiques commerciales sont généralement constituées de polystyrène sulfoné pour produire des groupes fonctionnels de ( $\text{HSO}_3^-$ ) attachés au polymère. Dans l'eau, ce groupe s'ionise en produisant un contre-ion mobile ( $\text{H}^+$ ) et une charge fixe ( $-\text{SO}_3^-$ ) (Brandt et al., 2017). Les membranes de transfert d'anions, qui sont des membranes électriquement conductrices, ne laissent passer que des ions chargés négativement. Habituellement, la matrice membranaire a des charges positives fixes provenant de groupes ammonium quaternaire qui repoussent les

ions positifs (Benvenuti et al., 2022; Oztekin & Altin, 2016). Les membranes peuvent être homogènes, dans lesquelles les groupes chargés sont liés chimiquement à la matrice membranaire, ou hétérogènes, dans lesquelles les groupes chargés sont physiquement mélangés à la matrice membranaire (Benvenuti et al., 2022). Les membranes utilisées possèdent des propriétés communes, notamment une semi-rigidité pour faciliter la manipulation, une faible résistance électrique, une insolubilité en solutions aqueuses, une disponibilité à être utilisées à des températures supérieures à 46 °C, une disponibilité en différentes tailles et configurations, une longue durée de vie, une résistance au changement de pH de 2 à 9, une résistance au gonflement osmotique, ainsi qu'une résistance à l'encrassement et une capacité de nettoyage manuel (Doornbusch et al., 2020; Güler et al., 2013).

### II.5. Applications de l'électrodialyse pour l'élimination des fluorures.

**Arar et al.** (Arar et al., 2009), ont mené une étude visant à éliminer les faibles concentrations d'ions  $F^-$  d'un mélange contenant également des ions coexistants tels que le  $Cl^-$  et le  $SO_4^{2-}$ , en utilisant l'électrodialyse. Les essais ont été réalisés en lots avec des solutions de NaF préparées dans de l'eau distillée avec une concentration de 2 mg F/l, ainsi que des solutions de sulfate et de chlorure préparées par dissolution de  $Na_2SO_4$  et de NaCl dans de l'eau distillée. Des mélanges à différents rapports d'ions  $Cl^-$  et  $F^-$ , ainsi que d'ions  $SO_4^{2-}$  et  $F^-$ , ont été préparés tout en maintenant une concentration de  $F^-$  constante dans le mélange (2 mg F/l). Les concentrations équivalentes d'espèces ioniques dans les mélanges binaires et ternaires ont été ajustées en utilisant les ratios  $F^- : Cl^-$  (1 : 10) et  $F^- : Cl^-$  (1 : 25), ainsi que  $F^- : SO_4^{2-}$  (1 : 10) et  $F^- : SO_4^{2-}$  (1 : 25), et  $F^- : Cl^- : SO_4^{2-}$  (1 : 10 : 10) respectivement (F : Cl :  $SO_4^{2-}$  1 : 25 : 25). Les études expérimentales ont été menées en utilisant une unité de type lot TS-1-10 ED (Tokuyama Co., Japon), qui contenait 10 cellules avec des membranes échangeuses d'anions et de cations Neosepta CMX (échangeur de cations fortement acide) et AMX (échangeur de cations fortement basique), ayant une surface de membrane efficace de 1 dm<sup>2</sup>. Une alimentation en courant continu à tension constante (max. 18 V) ou courant constant (max. 3A) et trois pompes avec une capacité maximale de 1,8 l/min ont été fournies. Trois réservoirs de solution d'un volume de 1 litre chacun ont été utilisés pour contenir les solutions diluées, concentrées et la solution de rinçage de l'électrode. Les électrodes utilisées étaient en platine pour l'anode et en acier inoxydable pour la cathode.

Les résultats obtenus indiquent que, dans le cas d'un mélange contenant du  $F^- : SO_4^{2-}$  (1 : 10), le taux d'élimination du  $F^-$  s'est élevé à 48% (contre 35% en présence de chlorure pour le mélange de  $F^- : Cl^-$  (1 : 10)), tandis que seulement 33% de sulfate a été éliminé de la solution. Les concentrations d'ions  $F^-$  et de sulfate dans la solution traitée étaient respectivement de 1,0 mg/l et de 33,6 mg/l. Lorsque la quantité de sulfate dans le mélange a été augmentée ( $F^- : SO_4^{2-}$  1:25), le temps de fonctionnement a augmenté. Après 16 minutes d'opération, 93% de fluorure et 51% de sulfate ont été retirés de la solution. Pour les mélanges ternaires, le pourcentage d'élimination du  $F^-$ , du  $Cl^-$  et du  $SO_4^{2-}$  était de 64%, 90% et 46% respectivement, en 9 minutes. Les concentrations d'ions  $F^-$ ,  $Cl^-$  et  $SO_4^{2-}$  dans la solution traitée étaient respectivement de 0,7 mg/l, 3,8 mg/l et 27,0 mg/l. Lorsque les quantités équivalentes de chlorure et de sulfate dans le mélange ont été augmentées ( $F^- : Cl^- : SO_4^{2-}$  1:25:25), le temps de fonctionnement a augmenté et le pourcentage d'élimination du fluorure, du chlorure et du sulfate a augmenté. La force ionique accrue de la solution a facilité le transport de

chaque espèce. Après 20 minutes, le pourcentage d'élimination du  $F^-$ , du  $Cl^-$  et du  $SO_4^{2-}$  était de 96%, 98% et 53%, respectivement. Les concentrations d'ions  $F^-$ ,  $Cl^-$  et  $SO_4^{2-}$  dans la solution traitée étaient respectivement de 0,08 mg/l, 1,7 mg/l et 59 mg/l.

Une étude menée par **Hichour et al.** (Hichour et al., 1999), a comparé les performances de deux procédés membranaires différents utilisant des membranes échangeuses d'ions (MEI) et impliquant des forces de transfert distinctes. Le champ électrique a été utilisé dans le procédé d'électrodialyse, tandis que le gradient de concentration a été utilisé dans le procédé de dialyse de Donnan. Les tests de défluoruration ont été réalisés sur des solutions synthétiques dont la composition initiale était similaire à celle de différentes eaux fluorées rencontrées en Afrique, contenant divers anions ( $Cl^-$ ,  $HCO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ) et cations ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ). Les tests ont été effectués sur des pilotes pré-industriels permettant la comparaison des performances de différentes membranes commerciales. Les tests de dialyse de Donnan ont été effectués à l'aide d'un pilote de laboratoire de type filtre presse de la société J.M.C Environnement. Le pilote est composé de 6 compartiments "receveur" contenant la solution d'électrolyte échangeur, NaCl 0,1M, et de 5 compartiments "alimentation" dans lesquels circule à contre-courant l'eau à traiter. Chaque compartiment a une épaisseur de 0,12 cm et est délimité par des membranes ayant une surface effective unitaire de 176 cm<sup>2</sup>. Les membranes échangeuses d'anions utilisées étaient de type DSV de la société ASAHI GLASS et AFX de la société TOKUYAMA SODA. Pour les tests d'électrodialyse, deux pilotes pré-industriels de type filtre presse, EUR2 B-10 et EP1, ont été utilisés. Différentes membranes échangeuses d'anions (AMV, AM1, AMX, ACS) et de cations (CMV, CMX, CMS) ont été placées en alternance comme dans tout électrodialyseur.

Les résultats des essais menés ont indiqué que la réduction de la teneur en  $F^-$  dans les eaux naturelles jusqu'à une valeur conforme aux normes peut être réalisée par le biais de la dialyse de Donnan et de l'électrodialyse, deux techniques membranaires qui peuvent être considérées comme des méthodes de défluoruration viables. La simplicité de leur implémentation et leur adaptabilité à différents sites d'implantation les rendent des choix appropriés. En outre, leur capacité de défluoruration, ces procédés peuvent également conduire à la désulfatation et à la décarbonatation des eaux présentant une alcalinité élevée ou non.

L'étude menée par **Soumiya et al.** (Gmar et al., 2015), a porté sur la défluoruration des eaux de robinet collectées à partir de différents sites de surveillance situés dans la zone minière du sud de la Tunisie par le biais de l'électrodialyse. En février 2014, il a été démontré que les eaux étaient contaminées par du fluorure et contenaient des concentrations élevées d'anions sulfatés et chlorés. Les concentrations en  $F^-$  présentes dans les échantillons d'eau prélevés variaient entre 0,8 et 4 mg/l. La cellule ED utilisée dans cette étude était une cellule PC ED 64-004 (Allemagne) qui a été utilisée comme une unité ED conventionnelle à deux compartiments : le compartiment dilué et le compartiment concentré. La cellule ED était constituée de deux blocs de polypropylène soutenant des électrodes, entre lesquels les membranes et les entretoises ont été empilées. La pile ED était composée de dix sections répétées appelées paires de cellules. Chaque paire de cellules était composée de :

1. Une membrane échangeuse de cations ;
2. Un canal d'écoulement du dilué (0,5 mm) ;
3. Une membrane échangeuse d'anions ;

#### 4. Un canal d'écoulement du liquide concentré (0,5 mm).

Deux types de membranes échangeuses d'ions ont été utilisés : les membranes cellulaires PC (PC-SK et PC-SA étaient des membranes échangeuses de cations et d'anions, respectivement) et des membranes Neosepta (CMX et AMX étaient des membranes échangeuses de cations et d'anions, respectivement). Pour chaque membrane, la surface active était de 64 cm<sup>2</sup>. La largeur du canal d'écoulement entre deux membranes était de 0,5 mm, déterminée par l'épaisseur de l'inter membrane.

Les résultats obtenus ont montré que l'ED est une technique efficace pour éliminer le fluorure et réduire la salinité de l'eau. Le taux d'élimination du fluorure était d'environ 92% et les concentrations de différentes espèces dans l'eau étaient inférieures aux quantités recommandées par l'OMS pour l'eau potable.

### III. Les procédés de traitement conventionnels

Le traitement de l'eau est une étape essentielle pour assurer sa potabilité et préserver la santé publique. Les procédés de traitement de l'eau varient en fonction de la composition de l'eau brute et des impuretés qu'elle contient. Parmi les différentes techniques de traitement de l'eau, la précipitation chimique, la floculation-coagulation, l'échange ionique et l'adsorption sont couramment utilisées pour éliminer les contaminants de l'eau.

La précipitation chimique est une technique de traitement de l'eau qui consiste à ajouter des produits chimiques dans l'eau brute pour former des précipités qui peuvent être éliminés par filtration. La floculation-coagulation est une technique de traitement de l'eau qui implique l'ajout de coagulants et de floculants pour former des matières colloïdales qui également peuvent être éliminés par filtration. L'échange ionique est une technique de traitement de l'eau qui utilise des résines échangeuses d'ions pour éliminer les ions indésirables de l'eau. Enfin, l'adsorption est une technique de traitement de l'eau qui utilise des adsorbants pour éliminer les contaminants de l'eau.

Chacune de ces techniques présente des avantages et des inconvénients, ainsi il est important de bien comprendre les différentes techniques de traitement de l'eau et c'est ce que nous allons voir dans ce chapitre.

#### III.1. La précipitation chimique

La précipitation chimique désigne un ensemble de procédés qui s'appuient sur la loi de Bertholet : un réactif soluble est ajouté à l'eau, puis réagit avec les ions indésirables pour former un composé insoluble, voire très peu soluble, qui se précipite (Tatangelo, 2006).

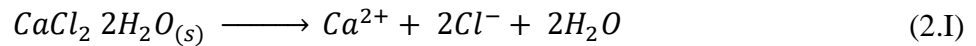
La précipitation est une sous-classe de la cristallisation, qui nécessite un état de sursaturation de l'élément pour que les mécanismes de nucléation primaire (formation de nouveaux noyaux de cristaux) et de nucléation secondaire (croissance des cristaux) puissent intervenir (Tatangelo, 2006). Dans le cas de la précipitation, les conditions de sursaturation sont provoquées par réaction chimique, qui transforme un composé normalement soluble en un autre insoluble. Le choix des réactifs doit être déterminé après avoir analysé la composition chimique de l'eau et effectué des essais préliminaires sur l'eau à traiter. Une fois l'agent précipitant retenu, il est nécessaire de définir les conditions optimales du traitement,

telles que la concentration en réactif, le pH de l'eau, la dispersion du réactif dans l'eau, le temps de repos, ainsi que le mode de séparation du précipité (Lagaude et al., 1988). Enfin, le processus de précipitation est souvent combiné avec un procédé de séparation solide-liquide visant à la neutralisation des rejets, tels que la décantation, la flottation ou la filtration.

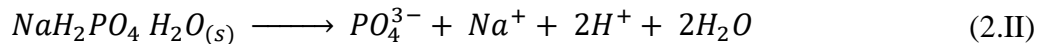
### III.1.2. La précipitation chimique des ions fluorures

L'élimination des ions  $F^-$  de l'eau se fait par l'addition de composés de calcium et de phosphate à l'eau avant sa mise en contact avec un filtre à charbon pour séparer le précipité de l'eau traitée (Nasr, 2013). Les agents les plus souvent utilisés dans le procédé de précipitation des  $F^-$  sont la chaux ( $Ca(OH)_2$ ), le chlorure de calcium ( $CaCl_2$ ) et le phosphate monosodique ( $NaH_2PO_4$ ), qui entraînent la précipitation des  $F^-$  sous forme de fluorite et de fluorapatite (Rawat & Patel, 2018). Les équations suivantes illustrent le processus d'élimination.

- **La dissolution du chlorure de calcium :**



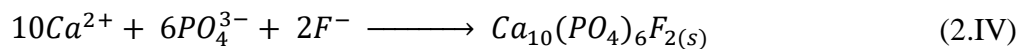
- **La dissolution du Phosphate Monosodique Monohydraté :**



- **La précipitation du fluorure de calcium :**



- **La précipitation de la fluorapatite :**



Le taux d'élimination et l'efficacité du procédé dépendent de la dose d'agent ajoutée et du temps de contact entre l'agent et les ions fluorure. Un temps de contact trop court réduirait la capacité d'élimination et augmenterait l'évacuation des produits chimiques dans l'eau traitée. En revanche, un temps de contact compris entre 20 et 30 min permet d'obtenir un rendement d'élimination excellent (Fawell et al., 2006).

Le processus semble prometteur car il présente les avantages suivants :

- Une charge de travail quotidienne relativement faible (Thole & Thole, 2013);
- Une haute fiabilité sans surveillance du débit ou de la concentration des effluents (Thole & Thole, 2013);
- Une efficacité d'élimination élevée, même en cas de concentrations élevées d'eau brute (Thole & Thole, 2013);
- Une efficacité d'élimination élevée, même en cas de concentrations élevées d'eau brute (Thole & Thole, 2013).

### III.2. La coagulation et la floculation

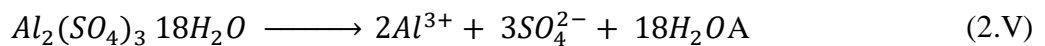
La coagulation implique l'ajout de coagulants qui favorisent l'attraction d'ions de charge opposés ainsi que la formation de floccs par neutralisation de charge, alors que la floculation est un processus physique impliquant l'agglomération des floccs (Solanki et al., 2021). L'élimination du fluorure par coagulation et floculation est connue sous le nom de



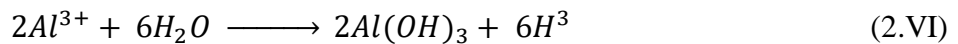
technique de Nalgonda, dans cette technique, le sulfate d'aluminium a été utilisé comme agent coagulant.

Dans ce processus de défluoruration, le sulfate d'aluminium  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  est dissous et ajouté à l'eau sous agitation afin d'assurer une dissolution complète et une homogénéisation optimale de l'agent. Pendant cette étape, de microflocs d'hydroxyde d'aluminium sont rapidement produits et agglomérés en des floccs plus gros qui sont facilement décantables (Keesari et al., 2021). Ensuite, le mélange est soumis à une décantation pour permettre la séparation solide-liquide. Durant le processus de floculation, divers types d'ions chargés négativement, y compris les ions  $F^-$ , sont agglomérés par fixation électrostatique aux floccs, qui seront décantés (Keesari et al., 2021) (**Eq 2.V à 2.VIII**).

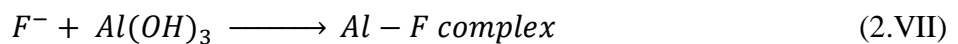
- **La dissolution de l'aluminium :**



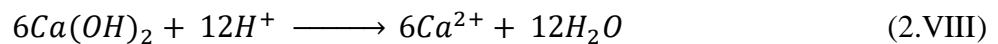
- **La précipitation de l'aluminium :**



- **La co-précipitation du complexe non stœchiométrique Al-F :**



- **L'ajustement du pH :**



Toutefois, une filtration finale est nécessaire pour assurer la séparation solide-liquide (He et al., 2016). Dans cette méthode de défluoruration, une dose d'alcalinité est nécessaire pour neutraliser le pH de l'eau car l'ajout d'aluminium entraîne une chute drastique du pH de l'eau. Cependant, cette technique présente plusieurs inconvénients, tels qu'un entretien élevé, l'exigence d'une grande surface pour l'installation, une production considérable de boues, ainsi qu'une augmentation du sel dissous total et de l'aluminium résiduel dans l'eau traitée (He et al., 2016).

### III.3. Applications de la précipitation chimique à l'élimination des ions fluorures

La défluoruration par précipitation a été l'objet de plusieurs études antérieures, **Zhang et al.** (L. Xia et al., 2021) ont mené des investigations sur l'élimination séparée du fluorure et du phosphate des eaux usées par la méthode de précipitation. Des expériences à petite échelle ont été menées en laboratoire en utilisant du chlorure de lanthane ( $LaCl_3 \cdot 7H_2O$ ) comme précipitant. Les résultats ont montré que la précipitation de  $LaF_3$  était prédominante à un pH compris entre 1,0 et 4,0, avec une légère précipitation de phosphate. Cette méthode a permis l'élimination et la récupération de 97,7% du fluorure et le processus s'est avéré écologique et durable.

Les résultats ont également montré une différence notable dans le comportement de précipitation du fluorure et du phosphate en fonction du pH de la solution. De plus, le comportement de précipitation à différents temps de réaction a été étudié. L'effet du temps sur l'efficacité de précipitation du fluorure a été négligeable, démontrant que la réaction entre  $F^-$  et  $La^{3+}$  était très rapide.

Cette étude a démontré que l'élimination progressive du fluorure et du phosphate par  $\text{La}^{3+}$  est très efficace par rapport aux précipitants classiques tels que les sels de magnésium. Ainsi, les avantages du chlorure de lanthane résident non seulement dans une plage de pH de fonctionnement plus large, mais également dans une dose plus faible consommée dans le processus d'élimination.

**Zulueta et al.** (Lacson et al., 2022), ont mené une étude visant à optimiser un processus de précipitation en utilisant du  $\text{CaCO}_3$  récupéré pour traiter les eaux usées contenant des concentrations élevées de fluorure et de co-anions. Les eaux usées synthétiques contenaient 4000 mg  $\text{F}^-/\text{l}$  et 2000 mg/l de co-anions ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ ). Des facteurs critiques tels que la concentration en précipitant (mM  $\text{Ca}^{2+}$ ), le dosage de  $\text{CaCO}_3$  (g) et le pH ont été étudiés dans un flocculateur (Box-Behnken).

Les résultats ont montré que les facteurs critiques étudiés étaient tous statistiquement significatifs, la concentration de  $\text{Ca}^{2+}$  étant le paramètre le plus significatif pour l'élimination du fluorure et du phosphate. Même à des concentrations anioniques extrêmes, la condition optimale ( $\text{Ca}^{2+} = 105,0$  mM, dosage de  $\text{CaCO}_3 = 5,0$  g et  $\text{pH} = 3,79 \pm 0,13$ ) atteignait toujours une efficacité de défluoruration élevée d'environ 98% avec une erreur marginale par rapport à l'élimination prévue. La précipitation chimique a éliminé substantiellement le fluorure et le phosphate de 98 et 75%, respectivement, dans des conditions optimales ( $\text{Ca}^{2+} = 105$  mM,  $\text{CaCO}_3 = 5,0$  g et  $\text{pH} = 3,75 \pm 0,23$  avec des co-anions de 2000 mg/l). La compétition présumée d'autres anions a été principalement minimale en raison de la plage du pH acide dominant (2,0 – 6,0) qui a inhibé la précipitation potentielle avec le  $\text{Ca}^{2+}$ .

Une étude de défluoruration de l'eau du forage de Fatick, qui est une eau de type chloruré sodique et saturée ou très proche de la saturation vis-à-vis de la calcite, la magnésite, la dolomite et la fluorine (5,2 mg/l), a été menée par **Lagaudeh et al.** (Lagaude et al., 1988). Les essais ont été réalisés sur 200 mL d'eau de Fatick avec différents réactifs introduits sous forme solide à raison de 1 g/l. Après quinze minutes d'agitation mécanique, trente minutes de repos et une filtration sur papier Whatman, les essais ont conduit aux conclusions suivantes :

- L'élimination du fluorure par précipitation du fluorure de calcium après l'ajout de calcium sous forme de chaux, de carbonate de calcium ou de nitrate de calcium est peu importante, puisque la teneur en  $\text{F}^-$  résiduel est de l'ordre de 5,0 mg/l. Ce mauvais résultat est logique compte tenu de l'état de saturation de l'eau vis-à-vis de la calcite.
- Le traitement avec 1 mg/l d'oxyde de magnésium suivi d'une opération d'adoucissement avec 5,0 g/l de chaux permet d'obtenir 0,65 mg/l de  $\text{F}^-$  résiduel, mais ce résultat intéressant est contrebalancé par les manipulations supplémentaires et un pH final supérieur à 10. La possibilité d'utiliser cette technique n'a pas été retenue.
- L'emploi de sels d'aluminium comme agents défluorants aboutit à des résultats variables. Dans les conditions expérimentales décrites précédemment, l'oxyde d'aluminium n'a aucun effet, le sulfate d'aluminium et de potassium (alun de potassium) ainsi que le sulfate d'ammonium et d'aluminium (alun d'ammonium) donnent respectivement une concentration en  $\text{F}^-$  résiduel de 2,9 et 2,5 mg/l. Le sulfate d'aluminium permet d'atteindre 0,9 mg/l, de même que le nitrate d'aluminium.
- Les meilleurs résultats sont obtenus avec l'acétate d'aluminium ( $\text{F}^-$  résiduel de 0,8 mg/l) et le chlorure d'aluminium ( $\text{F}^-$  résiduel de 0,6 mg/l). Parmi les réactifs testés,



seuls les sels d'aluminium présentent un intérêt pratique. Le sulfate d'aluminium, bien qu'il ne soit pas le plus performant, est le mieux adapté en raison de son prix et de son usage courant dans les processus de traitement des eaux.

### III.4. L'échange ionique

L'échange d'ions est un procédé couramment utilisé en traitement des eaux pour contrôler leur pureté et leur pH, en éliminant les ions indésirables et en les remplaçant par des ions acceptables. Ce processus consiste en l'échange de ions entre une substance solide, appelée résine, et une solution aqueuse (Gregory & Dhond, 1972a). Plus précisément, l'échange ionique est un phénomène au cours duquel les ions mobiles d'une solution sont échangés contre des ions liés électrostatiquement aux groupes fonctionnels présents dans une matrice solide. Si les groupes fonctionnels sont chargés négativement, l'échange se produit avec des cations, et s'ils sont chargés positivement, l'échange impliquera des anions (Agency, 2002).

L'échange ionique peut être utilisé pour purifier l'eau ou pour contrôler la concentration d'un ion spécifique dans une solution. Il convient également de noter que l'échange d'ions est un processus réversible d'échange d'ions entre un liquide et un solide (Al-Asheh & Aidan, 2020). La réaction d'échange est généralement une réaction équilibrée de la forme (Dyer, 2013):



Où R représente la résine, A et B sont les ions échangés. Le signe R indique la structure de base et inerte de la résine qui ne participe pas aux réactions d'échange. Le terme R est inexact car il est utilisé pour représenter la partie inerte des résines cationiques et anioniques, qui sont légèrement différentes (Dyer, 2013). De plus, la structure représentée par R contient de nombreux sites d'échange, bien qu'un seul soit représenté par la notation  $A^+$  ou  $A^-$  (Dyer, 2013)

Selon l'ion échangeable attaché, une résine particulière peut être préparée sous différentes formes (Wachinski, 2016). La résine est généralement nommée en fonction de l'ion présent sur les sites actifs. Par exemple, la résine représentée par R-Cl est désignée sous forme chlorure de la résine anionique ou simplement sous forme chlorure. D'autres formes courantes sont la forme ammonium ( $R-NH_4$ ), la forme hydroxyle ( $OH^-$ ), le lithium de ( $R-Li$ ) et la forme hydrogène ( $R-H$ ) (Wachinski, 2016). De même, les résines peuvent être classées en plusieurs types selon leur groupe fonctionnel : acide fort, basique fort, acide faible et basique faible (Flores-Alsina et al., 2015).

Les résines contenant des groupes sulfo- et phospho-acides ainsi que celles contenant des groupes basiques tétra-ammonium sont respectivement des échangeurs acides forts et basiques forts, tandis que celles contenant des groupes phénoliques et amino primaires sont respectivement des échangeurs acides faibles et basiques faibles. Les résines contenant des groupes carboxy et des groupes amino-tertiaires occupent une position moyenne entre les échangeurs acides et basiques forts et faibles, respectivement (Flores-Alsina et al., 2015).

La mécanique du processus d'échange d'ions est quelque peu compliquée, mais ses caractéristiques principales peuvent être expliquées par les concepts d'équilibre et de la

variation de la force de liaison ionique entre la résine et un ion spécifique (Gregory & Dhond, 1972b). En d'autres termes, pour une résine donnée, différents ions ont une affinité pour la résine, mais à des taux différents. L'affinité est généralement utilisée pour décrire l'attraction entre la résine et un ion particulier (Kanchi et al., 2017). Cette affinité peut être quantifiée par la détermination expérimentale d'un paramètre appelé coefficient d'affinité relative. Cependant, il est important de noter que les coefficients d'affinité ne sont pas constants et varient avec les conditions expérimentales telles que la concentration, la température et la présence d'autres ions dans la solution. La détermination des coefficients d'affinité est une tâche compliquée et les valeurs sont souvent fournies par les fabricants (Kanchi et al., 2017).

Les résines sont couramment utilisées sous forme de particules sphériques dont le diamètre se situe entre 0,3 et 1,2 mm. La taille des particules est déterminée en prenant en compte la vitesse de réaction d'échange qui augmente avec la finesse des billes et les débits élevés qui nécessitent des particules plus grosses pour limiter les pertes de charge (DARDEL, 2016).

Les dispositifs dans lesquels l'échange d'ions se produit sont généralement appelés des déminéralisateurs (DARDEL, 2016) (Wachinski, 2016). Ce terme est dérivé du processus de déminéralisation, qui implique l'élimination des impuretés présentes dans un fluide entrant, tel que l'eau, en échangeant des ions impurs avec des ions  $H^+$  et  $OH^-$ . Cette réaction chimique conduit à la formation d'eau pure (Wachinski, 2016).

### III.5. Applications de l'échange ionique pour l'élimination des fluorures

**Li et al.** (R. Li et al., 2020) ont présenté une étude comparative entre quatre types de résines modifiées. Trois d'entre elles, FPC11-Fe (III), FPC22-Fe(III), FPC3500 - Fe(III) et IRC748-Fe (III), ont déjà été utilisées pour l'élimination du  $F^-$  dans des études antérieures. La quatrième résine chélatante métallique modifiée, S9570-Fe (III), contenant des groupes bi-fonctionnels d'acide phosphorique-sulfonique, a été proposée pour la première fois pour l'élimination des fluorures contenus dans une solution aqueuse. Les résines FPC11, FPC22, FPC3500, IRC748 et S9570 ont été fournies par Rohm & Hass et Purolite.

Les résines FPC11, FPC22, FPC3500, IRC748 et S9570 ont été modifiées avec une solution de  $FeCl_3$  à une concentration de 0,05 mol/l, à un débit de 2 BV/h pendant 30 minutes pour obtenir des résines chélatantes de type  $Fe^{3+}$ . Ensuite, elles ont été lavées avec de l'eau ultra pure jusqu'à ce que les effluents atteignent la neutralité, et la fuite de  $Fe^{3+}$  dans les effluents n'a pas pu être détectée. Les résines obtenues, FPC11-Fe (III), FPC22-Fe(III), FPC3500 - Fe(III), IRC748-Fe (III) et S9570-Fe (III), ont été séchées à 75 °C pendant 36 heures, puis ont été utilisées pour les études de sorption.

Les résultats des essais ont révélé que la résine chélatante S9570-Fe (III) présentait une capacité d'adsorption supérieure à celle des autres résines couramment utilisées ayant un groupe fonctionnel monofonctionnel tel que l'acide imino-diacétique (IRC748-Fe (III)), l'acide sulfonique (FPC11-Fe (III), FPC22-Fe (III)) ou l'acide carboxylique (FPC3500-Fe (III)). L'ordre d'adsorption des résines pour les ions  $F^-$  était cohérent : S9570-Fe (III) > FPC11-Fe (III) > IRC748-Fe (III) > FPC22-Fe (III) > FPC3500-Fe (III), ce qui indique que le type de groupe fonctionnel était la principale raison de la différence d'adsorption. Des études thermodynamiques et cinétiques ont également été menées pour évaluer l'adsorption de

la résine chélatante S9570-Fe (III) sur les ions  $F^-$ . Les résultats thermodynamiques ont démontré que l'adsorption était un processus rapide avec une diminution progressive de l'entropie, et que la basse température favorisait l'adsorption des ions  $F^-$ . Les expériences cinétiques ont montré que la résine présentait un comportement initial d'adsorption rapide et que le processus d'adsorption était mieux décrit par le modèle de réaction de pseudo-second ordre, ce qui indique que l'ensemble du processus d'adsorption était contrôlé par un mécanisme combiné de diffusion intraparticulaire et de sorption chimique. En somme, cette étude a démontré l'efficacité de la résine chélatante contenant un groupe bifonctionnel d'acide phosphorique-sulfonique pour éliminer le fluorure, fournissant ainsi une nouvelle méthode d'élimination pour cette substance.

L'étude menée par **Singh et al.** (Singh et al., 2020), a confirmé la faisabilité de l'utilisation de la résine échangeuse d'anions hybride imprégnée de zirconium (HAIX-Zr) pour le traitement des eaux souterraines contaminées par le fluorure. Des essais ont été réalisés sur des solutions synthétiques ayant des concentrations initiales de fluorure allant de 3 à 20 mg/l, tandis que la dose de résine HAIX-Zr a été maintenue à 1 g/l pour toutes les expériences. La résine HAIX-Zr a été préparée en imprégnant des nanoparticules de  $ZrO_2$  sur une résine d'échangeuse d'anions polymère. La synthèse de la HAIX-Zr a été réalisée selon la méthodologie décrite par Sengupta et Padungthon en 2015. En bref, une résine échangeuse d'anions de Purolite (25 g) a été ajoutée à une solution de zirconium contenant 10% d' $H_2SO_4$ , et le mélange a été agité pendant 4 heures. La solution de zirconium a été préparée en ajoutant de l'hydroxyde de zirconium à une solution de méthanol 50:50. Le matériau obtenu a été séché à l'air pendant 4 heures, puis traité avec une solution alcaline (NaOH à 10%) pour précipiter des composés de zirconium dans une résine échangeuse d'anions. La résine a ensuite été rincée à l'eau désionisée, suivie d'un rinçage à l'acétone, et séchée à l'air pendant 24 heures.

Les résultats des essais ont montré que l'adsorption de fluorure par HAIX-Zr est assez rapide, avec une élimination de 60% obtenue en 30 min, tandis que l'équilibre a été atteint après 180 minutes avec 85% d'élimination obtenue. La cinétique d'adsorption du fluorure par la résine HAIX-Zr suit le modèle cinétique de pseudo-second ordre, et les données d'adsorption correspondent le mieux au modèle isotherme d'adsorption de Freundlich. La capacité maximale d'adsorption du fluorure est de 12,0 mg/g. La capacité de défluoration de la résine diminue avec l'augmentation du pH de la solution. Les anions coexistants tels que le chlorure, le phosphate, le bicarbonate, le nitrate et le sulfate à une concentration de 100 mg/l affectent significativement l'élimination du fluorure, et le bicarbonate montre l'interférence la plus élevée. La régénération de la résine fluorure a été effectuée en faisant passer une solution de NaOH à 3% et de NaCl à 3% dans un lit de résine épuisée. Ces résultats ont révélé que HAIX-Zr peut éliminer efficacement les ions fluorure des eaux souterraines, et que la régénération de la résine n'est pas trop difficile.

En 2009, **Bakhsh et al** (Solangi et al., 2009) ont mené une étude visant à tester l'efficacité d'une résine modifiée Amberlite XAD-4TM pour l'élimination des ions  $F^-$ . Cette résine a été modifiée en introduisant un groupe amino dans son noyau aromatique. Pour cela, les billes de résine (10,0 g) ont été traitées avec 20 ml d'acide nitrique concentré et 50 mL d'acide sulfurique concentré sous agitation continue pendant 30 min à 50 °C. Le mélange

réactionnel a ensuite été versé dans de l'eau glacée et filtré. La résine nitrée a été lavée plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à ce qu'elle soit exempte d'acide. La réduction des groupes nitro introduits a été réalisée en traitant la résine avec  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (30 g, 0,13296 mol) dans 30 ml d'acide chlorhydrique concentré et 40 ml d'éthanol pendant 10 heures. Les billes solides ont été lavées avec de l'eau distillée suivie de 2,0 M de NaOH pour libérer  $\text{SnCl}_2$  de la résine aminée ( $\text{R-NH}_2$ ). Enfin, la résine aminée a été lavée avec un excès d'eau distillée. Les caractéristiques de l'Amberlite XAD-4TM ont été fournies par Fluka, en Allemagne, et comprennent une surface de  $825 \text{ m}^2/\text{g}$ , un diamètre de pores de 14,4 nm et une taille de mailles de 20,50 mesh. Les essais ont été réalisés sur des solutions synthétiques d'ions fluorure allant de 1 à 5 mg/l, en utilisant 100 mg de sorbant pour 20 ml de solution. Ensuite, des échantillons d'eau souterraine contenant 1,55 mg/l d'ions  $\text{F}^-$  ont été prélevés dans le sous-district de Mithi, dans le désert de Thar au Pakistan, en utilisant la même quantité de sorbant (100 mg).

Les résultats de cette étude révèlent que l'ion  $\text{F}^-$  peut être efficacement adsorbé à l'aide de la résine modifiée Amberlite XAD-4. Les chercheurs ont remarqué que la sorption du fluorure augmentait en augmentant le temps d'agitation et que l'équilibre était atteint en moins de 40 minutes. Une légère augmentation du pourcentage de sorption a été observée jusqu'à 60 minutes. L'adsorption du  $\text{F}^-$  augmentait en augmentant la dose de résine immobilisée, mais était presque constante à une dose supérieure à 100 mg. Cela était dû à la disponibilité de plus en plus de surface adsorbante pour le  $\text{F}^-$  à adsorber. Les équations des isothermes de Dubinin-Radushkevich (D-R) ont montré que la capacité de sorption de la résine Amberlite XAD-4 modifiée est de  $5,04 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$  et que l'adsorption du  $\text{F}^-$  par la résine modifiée se fait par le mécanisme d'adsorption par échange d'ions.

Les chercheurs ont également observé que la résine modifiée est efficace pour l'élimination de l'ion  $\text{F}^-$  d'une solution aqueuse à différents pH, en particulier à un pH de 9, qui est la valeur optimale pour la sorption quantitative du fluorure. Ils ont également constaté que la résine est efficace même en présence d'autres anions concurrents dans l'eau potable du désert de Thar, ce qui a été démontré par la diminution de la concentration du chlorure qui a été réduite jusqu'à 49,57 de 54,44 mg/l et le nitrate jusqu'à 53,97 de 81,27 mg/l.

Cette résine peut être régénérée plusieurs fois avec de l'acide minéral, c'est-à-dire HCl (10%). Il a été observé que la désorption de 98,5% peut être réalisée avec succès.

## IV. Conclusion

En somme, ce chapitre a mis en évidence les différentes méthodes disponibles pour éliminer les ions  $\text{F}^-$  de l'eau. L'osmose inverse et la nanofiltration sont deux techniques de séparation utilisant des membranes semi-perméables, mais avec des différences en termes de pression nécessaire et de salinité de l'eau à traiter. L'électrodialyse, quant à elle, permet de réduire la teneur en ions  $\text{F}^-$  en éliminant tous les ions présents dans l'eau. En outre, la précipitation chimique est une méthode couramment utilisée pour l'élimination des ions  $\text{F}^-$  des eaux, mais elle peut entraîner une augmentation de la salinité de l'eau traitée. Par ailleurs, la coagulation est une autre méthode efficace pour l'élimination des ions  $\text{F}^-$ , mais elle nécessite l'ajout de coagulants et de floculants pour agglomérer les particules et un processus de séparation solide/liquide. Enfin, l'échange ionique peut être utilisé pour éliminer les ions  $\text{F}^-$  de

manière sélective, mais il peut également entraîner un changement du pH de l'eau ce qui nécessite un traitement additionnel de l'eau. En conséquence, le choix de la méthode appropriée dépendra des caractéristiques de l'eau à traiter et des exigences de qualité de l'eau potable. En somme, chaque méthode présentée présente des avantages et des inconvénients, et il est important de les comprendre en profondeur pour les appliquer de manière optimale dans la pratique de l'élimination des ions  $F^-$  des eaux.

**Chapitre 3 :**  
***Adsorption et Adsorbants***

## I. Introduction

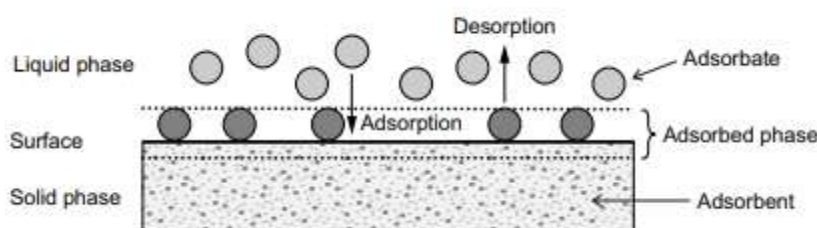
L'adsorption est une technique de purification largement utilisée pour éliminer diverses impuretés de l'eau et des gaz. Le principe de l'adsorption repose sur l'interaction entre une surface solide (adsorbant) et une phase liquide ou gazeuse (adsorbat). Les mécanismes d'adsorption et la cinétique d'adsorption dépendent de nombreux facteurs tels que la nature de l'adsorbant et de l'adsorbat, la température, le pH et la concentration initiale de l'adsorbat.

Au cours de ce chapitre, il sera procédé à une analyse détaillée des mécanismes d'adsorption, de la cinétique d'adsorption, ainsi que des modèles d'isothermes d'adsorption. Les facteurs qui ont une incidence sur l'adsorption seront également examinés, en plus d'une discussion approfondie sur la façon dont cette technique est utilisée pour l'élimination des ions  $F^-$ . En outre, il sera présenté un aperçu sur le charbon actif, comprenant ses méthodes de préparation, ses propriétés structurales et textuelles, ainsi que ses caractéristiques physico-chimiques, y compris les méthodes de régénération. Enfin, une synthèse bibliographique sera proposée pour couvrir les différents types d'adsorbants utilisés dans le processus d'adsorption des ions  $F^-$ .

## II. L'adsorption

### II.1. Définition et aspect théorique de l'adsorption

L'Adsorption est devenue l'une des méthodes alternatives pour le traitement des eaux en raison de son efficacité élevée d'élimination sans la production de sous-produits nocifs (Gupta & Ali, 2013). Le processus d'adsorption implique la séparation d'une substance d'une phase liquide ou gazeuse accompagnée de son accumulation ou de sa concentration à la surface d'un solide (Fu & Wang, 2011). La phase adsorbante est l'adsorbant, et le matériau concentré ou adsorbé à la surface de cette phase est l'adsorbat (**Fig. 6**). Les atomes à la surface sont soumis à des forces d'attraction déséquilibrées normales au plan de surface (Faust & Aly, 1987). Ces forces ne sont que des prolongements des forces agissant dans le corps du matériau et sont finalement responsables du phénomène d'adsorption. Le phénomène inverse est appelé désorption (Faust & Aly, 1987).



**Figure 6.** Schéma explicatif du phénomène d'adsorption

L'adsorption est un phénomène similaire à la tension superficielle et est une conséquence de l'énergie de surface. Dans un matériau en vrac, tous les atomes constitutifs du matériau remplissent leurs exigences de liaison (ionique, covalente et métallique) (Worch, 2012a). Cependant, les atomes à la surface (propre) ont une déficience de liaison car ils ne sont pas entièrement entourés par d'autres atomes, ce qui rend la liaison énergétiquement favorable pour eux. La nature exacte de la liaison dépend des détails de l'espèce concernée,



mais le matériau adsorbé est généralement classé comme présentant une physisorption ou une chimisorption (Worch, 2012a).

Les phénomènes d'adsorption sont courants dans la plupart des systèmes physiques, biologiques et chimiques naturels. Les opérations d'adsorption nécessitent des solides, tels que le charbon actif et les résines synthétiques, qui sont largement utilisés dans les applications industrielles et pour la purification de l'eau et des eaux usées (KRISHNAMURTHY et al., 2014).

Les expériences d'adsorption sont généralement réalisées en trois étapes essentielles :

1. La réaction d'un adsorbant avec un adsorbant en contact avec une phase fluide de composition connue sous une température contrôlée et une pression appliquée pendant une période de temps prescrite ;
2. la séparation de l'adsorbant de la phase fluide après réaction ;
3. la quantification de la substance chimique en cours d'adsorption, à la fois dans la phase fluide surnageant et dans la matière absorbante séparée (KRISHNAMURTHY et al., 2014).

Les étapes de la réaction peuvent être exécutées soit dans un système fermé, également appelé réacteur discontinu, soit dans un système ouvert, connu sous le nom de réacteur à écoulement traversant. La durée de la réaction peut varier considérablement, allant d'une cinétique d'adsorption assez courte à un équilibre d'adsorption qui peut prendre un temps très long par rapport à l'échelle de temps naturelle. L'objectif est d'obtenir une composition stable dans la phase fluide de réaction (Hokkanen & Sillanpää, 2020).

### II.2. Aspect Thermodynamique de l'adsorption

En thermodynamique, les équations fondamentales pour les potentiels thermodynamiques décrivent l'état d'un système, dont l'équation de l'énergie libre de Gibbs, fait partie (Faust & Aly, 1987) :

$$\Delta G_{\text{ads}} = \Delta H_{\text{ads}} - T \Delta S_{\text{ads}} \quad (3.1)$$

Où  $\Delta G$  est l'enthalpie libre standard,  $\Delta H$  est l'enthalpie standard et  $\Delta S$  est l'entropie standard

- 1) Pour l'adsorption d'un soluté à partir d'une solution sur des adsorbants solides, l'adsorption physique prévaut plutôt que la chimisorption. La chaleur de l'adsorption fournit une mesure directe de la force de la liaison entre le sorbat et la surface, et l'adsorption physique est invariablement exothermique ( $\Delta H < 0$ ) (Faust & Aly, 1987; Gupta & Ali, 2013).
- 2) Le changement de l'entropie de l'adsorption décrit le changement du degré de désordre dans le système considéré. En général, l'immobilisation de l'adsorbant conduit à une diminution du désordre dans le système adsorbant/adsorbant, ce qui signifie que le changement d'entropie est négatif ( $\Delta S_{\text{ads}} < 0$ ). Des exceptions peuvent être causées par la dissociation pendant l'adsorption ou par des processus de déplacement où plus d'espèces sont désorbées qu'adsorbées (Faust & Aly, 1987; Worch, 2012a).

Ainsi, on peut déduire de **1) et 2)** que ( $\Delta G_{\text{ads}} = \Delta H_{\text{ads}} - T \Delta S_{\text{ads}} < 0$ ) ce qui signifie que l'adsorption est un phénomène exothermique et spontané (Worch, 2012a).



### II.3. Adsorption physique et adsorption chimique

En évoquant les principes fondamentaux de l'adsorption, il convient de faire une distinction entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique selon certains critères :

- **La Physisorption ou adsorption physique** : La physisorption ou adsorption physique est une forme d'adsorption dans laquelle l'adsorbat ne se lie à la surface qu'en raison des forces d'interactions de van der Waals, qui sont également responsables du comportement non idéal des gaz réels (Lowell & Shields, 1991).
- **La chimisorption** : La chimisorption est une forme d'adsorption dans laquelle une molécule se lie à une surface par la formation d'une liaison chimique forte, par opposition aux forces de van der Waals (Lowell & Shields, 1991). En conséquence, des réactions complexes avec les polluants peuvent se produire ou des échanges ioniques avec les ions contaminants et la surface de l'adsorbant peuvent avoir lieu (Freund, 2008; J. R. Smith, 1980). Les deux processus peuvent être observés dans certains cas, avec une adsorption due à des liaisons hydrogène fortes et un faible transfert de charge (Freund, 2008; J. R. Smith, 1980). L'échange d'ions est un cas particulier d'adsorption chimique dans lequel il y a un échange d'ions entre la solution et la surface des adsorbants (Freund, 2008; J. R. Smith, 1980).
- L'adsorption physique ne requiert pas de partage ou de transfert d'électrons et donc préserve toujours l'individualité des espèces impliquées dans l'interaction (Lazic, 2016). Les interactions sont entièrement réversibles, ce qui permet à la désorption de se produire à la même température, bien que le processus puisse être lent en raison des effets de diffusion. La chimisorption, quant à elle, implique une liaison chimique et est irréversible d'adsorption (Lazic, 2016; Rouquerol et al., 2014).
- L'adsorption physique est un phénomène non-spécifique en termes de sites d'adsorption, ce qui signifie que les molécules adsorbées sont capables de recouvrir toute la surface disponible. Cette propriété peut être utilisée pour mesurer la surface des adsorbants solides (Rouquerol et al., 2014). En revanche, la chimisorption est un processus spécifique aux sites d'adsorption où les molécules adsorbées sont fixées à des sites spécifiques et ne peuvent pas se déplacer librement sur la surface d'adsorption (Freund, 2008).
- La chimisorption est principalement caractérisée par de forts potentiels d'interaction qui conduisent à des chaleurs élevées d'adsorption, qui s'approchent de la valeur des liaisons chimiques (J. R. Smith, 1980). Ce constat, associé à d'autres mesures spectroscopiques telles que la résonance de spin électronique et la susceptibilité magnétique, confirme que la chimisorption implique un transfert d'électrons et la formation d'une véritable liaison chimique entre l'adsorbat et la surface solide (Adeleke et al., 2019). Par conséquent, la chimisorption est très spécifique et les énergies d'adsorption sont généralement sensiblement supérieures à celles de l'adsorption physique (Adeleke et al., 2019).
- La chaleur de l'adsorption physique est généralement inférieure à celle de la chimisorption ; cependant, la chaleur de l'adsorption ne constitue généralement pas un critère décisif. La limite supérieure pour l'adsorption physique est de 10 kcal/mol. Cependant, elle peut être supérieure à 10 kcal/mol pour l'adsorption sur des adsorbants ayant des pores très étroits (Ehrlich, 1963). La chaleur de la chimisorption varie de

plus de 100 kcal/mol à moins de 20 kcal/mol. Par conséquent, seules des chaleurs d'adsorption très élevées ou très faibles peuvent être utilisées comme critère pour ce type de processus d'adsorption (Adeleke et al., 2019).

- L'adsorption peut être le résultat d'interactions universelles de van der Waals, se présentant sous la forme d'une adsorption physique ou physisorption, ou peut avoir un caractère chimique, sous la forme d'un processus d'adsorption chimique ou chimisorption (Karge & Weitkamp, 2008a). La chimisorption est par nature limitée à une couverture inférieure à la monocouche de la surface, tandis que dans l'adsorption physique, une adsorption multicouche est courante (Karge & Weitkamp, 2008a). Dans un solide microporeux, la capacité ultime d'adsorption physique correspond au volume spécifique du micropore, qui est généralement beaucoup plus grand que la couverture de la monocouche (Rouquerol et al., 2014). L'adsorption physique peut être assimilée au processus de condensation de l'adsorbant et est, en règle générale, un processus réversible qui se produit à une température inférieure ou proche de la température critique d'une substance adsorbée (Zangwill, 1988).
- L'adsorption physique s'avère très efficace, en particulier à une température proche de la température critique d'un gaz donné (Lazic, 2016; Zangwill, 1988). La chimisorption se produit généralement à des températures beaucoup plus élevées que la température critique et, contrairement à la physisorption, est un processus spécifique qui ne peut avoir lieu que sur certaines surfaces solides pour un gaz donné. Dans des conditions favorables, les deux processus peuvent se produire simultanément ou alternativement. L'adsorption physique est caractérisée par une diminution de l'énergie libre et de l'entropie du système d'adsorption et, par conséquent, ce processus est exothermique (Dąbrowski, 2001).

Selon **Dąbrowski**. (Dąbrowski, 2001), la chimisorption peut présenter deux types de comportements distincts :

- Hétéropolaire, dans lequel un échange d'électrons entre donneur et récepteur induit la formation d'une couche d'ions positifs ou négatifs à la surface de l'adsorbant.
- Homopolaire, dans lequel une liaison covalente implique le partage d'électrons.

Au cours de la formation d'une liaison chimique spécifique, le temps de rétention est long et seule la première couche liée à la surface adsorbante est chimiquement adsorbée. Les autres couches, dans le cas où elles existent, sont retenues par physisorption (Ouakouak, 2017).

### II.4. Forces impliquées dans l'adsorption

Selon **Ruthven**. (Ruthven, 1984), l'adsorption physique implique à la fois les forces de van der Waals (dispersion-répulsion) et les interactions électrostatiques, qui comprennent les interactions de polarisation, de dipôle et de quadrupôle. La contribution des forces de van der Waals est toujours présente, tandis que les contributions électrostatiques ne sont significatives que dans le cas d'adsorbants tels que les zéolithes qui ont une structure ionique (Basmadjian, 2017). Toutefois, pour les petites molécules dipolaires comme H<sub>2</sub>O et NH<sub>3</sub> sur des adsorbants de zéolite, la contribution électrostatique peut être très importante, ce qui donne lieu à des chaleurs d'adsorption exceptionnellement élevées (25 - 30 kcal/mol) (Basmadjian, 2017). Ainsi,

bien que ces interactions soient considérées comme une adsorption physique, la chaleur de l'adsorption peut être similaire à celle associée à la chimisorption. De plus, dans ces systèmes, l'adsorption est assez spécifique et la vitesse est souvent contrôlée par un processus de diffusion, donnant l'apparence d'une chimisorption lente. Par conséquent, ces systèmes peuvent présenter un grand nombre de caractéristiques généralement associées à la chimisorption (Tien, 2019).

### **II.5. Les facteurs influençant l'efficacité de l'adsorption**

Il existe plusieurs facteurs qui influencent l'adsorption, tels que la nature de l'adsorbant et de la substance à adsorber, la taille des pores de l'adsorbant, la température, le pH, la pression et la concentration de la substance à adsorber (Azizian et al., 2009). La sélectivité et la capacité de l'adsorbant sont également des facteurs clés, ainsi que la présence d'autres substances qui peuvent concurrencer pour l'adsorption. Les propriétés physiques et chimiques de l'adsorbant, telles que la polarité, la surface spécifique et la porosité, jouent également un rôle important dans le processus d'adsorption. Enfin, les conditions environnementales telles que l'humidité et la présence d'autres composés peuvent également affecter l'efficacité de l'adsorption (Azizian et al., 2009).

La manière dont chaque facteur peut influencer l'adsorption d'une substance donnée a été expliquée ci-dessous

#### **II.5.1. La nature de l'adsorbant et de l'adsorbé**

La nature de l'adsorbant et de la substance à adsorber peut influencer l'adsorption de plusieurs façons. Tout d'abord, la polarité de l'adsorbant et de la substance à adsorber peut jouer un rôle important. Si l'adsorbant est polaire et la substance à adsorber est non polaire, l'adsorption sera moins efficace (Azizian et al., 2009). En revanche, si les deux sont polaires, l'adsorption sera plus forte. De même, la polarité de l'adsorbant peut influencer la sélectivité pour certaines substances par rapport à d'autres. De plus, la taille et la forme des molécules à adsorber peuvent affecter l'efficacité de l'adsorption. Les molécules plus grandes peuvent avoir plus de difficulté à entrer dans les pores de l'adsorbant et donc à être adsorbées (Azizian et al., 2009). En outre, les propriétés chimiques de la substance à adsorber, telles que sa charge électrique et son pH, peuvent influencer sa capacité à être adsorbée par l'adsorbant. Enfin, les propriétés physiques de l'adsorbant, telles que la taille des pores et la surface spécifique, peuvent affecter sa capacité à adsorber des substances. Les adsorbants avec des pores plus grands peuvent être plus efficaces pour adsorber des molécules plus grosses, tandis que les adsorbants avec une surface spécifique plus élevée peuvent être plus efficaces pour adsorber des molécules plus petites (Azizian et al., 2009).

#### **II.5.2. La taille des pores et la surface spécifique**

La taille des pores et la surface spécifique d'un adsorbant peuvent influencer l'adsorption de plusieurs façons. Tout d'abord, la taille des pores peut affecter la capacité de l'adsorbant à adsorber certaines molécules (LeVan, 2012). Des pores plus grands permettent aux molécules plus grandes de pénétrer plus facilement dans l'adsorbant et d'être adsorbées, tandis que des pores plus petits peuvent être plus efficaces pour adsorber des molécules plus petites (LeVan, 2012).

La surface spécifique de l'adsorbant, qui mesure la surface totale disponible pour l'adsorption, peut également jouer un rôle important. Une surface spécifique plus élevée peut offrir plus de sites d'adsorption, ce qui augmente la capacité de l'adsorbant à adsorber des molécules (LeVan, 2012). En outre, une surface spécifique plus élevée peut offrir plus d'opportunités pour les interactions moléculaires entre l'adsorbant et la substance à adsorber, ce qui peut renforcer l'efficacité de l'adsorption (LeVan, 2012).

### II.5.3. La polarité

La polarité peut influencer l'adsorption car elle peut affecter l'affinité entre l'adsorbant et la substance à adsorber. Les molécules polaires ont une répartition inégale de la charge électrique, ce qui peut entraîner des interactions électrostatiques plus fortes avec les sites d'adsorption de l'adsorbant (Masel, 1996). Les molécules non polaires, en revanche, ont une répartition de charge plus uniforme et ont tendance à interagir avec l'adsorbant par des forces de van der Waals plus faibles (Azizian et al., 2009).

Lorsqu'un adsorbant polaire est mis en contact avec une substance polaire, il peut y avoir des interactions dipôle-dipôle entre les charges opposées, ce qui peut renforcer l'adsorption. De même, lorsque des sites d'adsorption polaires sur un adsorbant interagissent avec des molécules polaires, des forces d'interaction plus fortes peuvent se développer (Masel, 1996). Cependant, il convient de noter que la polarité de l'adsorbant peut également jouer un rôle important. Si l'adsorbant est lui-même polaire, il peut avoir une affinité plus forte pour les substances polaires, mais il peut également être moins efficace pour adsorber les substances non polaires. En fin de compte, la polarité est juste l'un des nombreux facteurs qui influencent l'adsorption, et la compréhension de ces interactions complexes est importante pour concevoir des processus d'adsorption efficaces (Masel, 1996).

### II.5.4. Le pH

Le pH peut influencer l'adsorption car il peut modifier la charge électrique de l'adsorbant et de la substance à adsorber. En effet, la surface de l'adsorbant peut être chargée positivement ou négativement en fonction du pH de la solution environnante. Par conséquent, cela peut affecter la capacité de l'adsorbant à attirer et à retenir les ions ou les molécules de la substance à adsorber (Rouquerol et al., 1999). Par exemple, pour les adsorbants à base de silice ou d'alumine, qui ont une surface chargée en fonction du pH, le pH de la solution peut affecter la capacité de l'adsorbant à adsorber les molécules de la substance à adsorber (Rouquerol et al., 1999). Si la substance à adsorber est chargée positivement et que l'adsorbant est chargé négativement, alors l'adsorption sera favorisée à un pH plus élevé (plus alcalin) où la surface de l'adsorbant sera plus négativement chargée. De même, si la substance à adsorber est chargée négativement et que l'adsorbant est chargé positivement, alors l'adsorption sera favorisée à un pH plus bas (plus acide) où la surface de l'adsorbant sera plus positivement chargée (Rouquerol et al., 1999). En outre, le pH peut également affecter la solubilité de la substance à adsorber, ce qui peut avoir un impact sur l'adsorption. Par exemple, si la substance à adsorber est plus soluble à un pH plus élevé, cela peut rendre l'adsorption plus difficile car la substance sera moins disponible pour l'adsorption. En résumé, le pH peut influencer l'adsorption en modifiant la charge électrique de l'adsorbant et de la substance à adsorber, ainsi que la solubilité de la substance. Il est donc important de prendre en compte le

pH lors de la conception de processus d'adsorption pour optimiser l'efficacité de l'adsorption (Rouquerol et al., 1999).

### II.5.5. Les ions compétiteurs

Les ions compétiteurs peuvent influencer l'adsorption en occupant les sites d'adsorption sur l'adsorbant. Lorsque des ions compétiteurs sont présents dans la solution, ils peuvent rivaliser avec l'adsorbat pour les sites d'adsorption sur l'adsorbant (Azizian et al., 2009). Si les ions compétiteurs ont une affinité plus forte pour l'adsorbant que l'adsorbat, ils peuvent empêcher l'adsorbat d'être adsorbé. Cela peut entraîner une diminution de la capacité d'adsorption de l'adsorbant pour l'adsorbat (Azizian et al., 2009). En revanche, si les ions compétiteurs ont une affinité plus faible pour l'adsorbant que l'adsorbat, ils peuvent être facilement échangés contre l'adsorbat sur les sites d'adsorption de l'adsorbant, augmentant ainsi la capacité d'adsorption de l'adsorbant. Par conséquent, la présence d'ions compétiteurs doit être prise en compte lors de la conception de processus d'adsorption et lors de l'optimisation des conditions d'adsorption (Rouquerol et al., 1999).

### II.5.6. La sélectivité et la capacité d'adsorption

La sélectivité de l'adsorbant fait référence à sa capacité à préférer l'adsorption d'une substance spécifique par rapport à d'autres substances présentes dans le milieu. Cette sélectivité peut être due à des interactions spécifiques entre la surface de l'adsorbant et les molécules de la substance à adsorber, telles que des liaisons hydrogène, des interactions de Van der Waals ou des interactions électrostatiques. Une adsorption sélective peut être désirée dans des applications telles que la purification d'eau ou la séparation de mélanges complexes (Azizian et al., 2009). La capacité de l'adsorbant fait référence à sa capacité à adsorber une quantité spécifique de la substance à adsorber. Une haute capacité peut être importante dans des applications où une grande quantité de substance doit être éliminée ou récupérée, comme dans la purification de solutions. Cependant, il est important de noter que la capacité de l'adsorbant peut être limitée par la saturation de la surface d'adsorption (LeVan, 2012).

En général, un adsorbant ayant une forte sélectivité pour la substance à adsorber et une grande capacité d'adsorption sera plus efficace pour l'adsorption. Cependant, il est important de noter que ces deux propriétés peuvent être interdépendantes, de sorte qu'une amélioration de la sélectivité peut entraîner une diminution de la capacité d'adsorption et vice versa. Par conséquent, il est souvent nécessaire de trouver un compromis entre la sélectivité et la capacité de l'adsorbant pour optimiser l'efficacité de l'adsorption dans une application donnée (Masel, 1996).

### II.5.7. La température

L'effet de la température sur l'adsorption peut être expliqué par l'augmentation de l'agitation thermique des molécules à des températures plus élevées, qui peut réduire la probabilité d'interaction entre les molécules adsorbées et l'adsorbant. Cela peut conduire à une diminution de la capacité d'adsorption à mesure que la température augmente (Masel, 1996). Cependant, il existe également des cas où l'adsorption augmente avec l'augmentation de la température, ce qui peut être dû à des effets thermodynamiques tels que des changements dans la distribution des espèces chimiques dans la solution ou des modifications des forces intermoléculaires impliquées dans l'adsorption. Ces cas sont généralement associés à des

réactions d'adsorption exothermiques, qui sont favorisées à des températures plus élevées en raison de l'augmentation de l'enthalpie de la réaction (Rouquerol et al., 1999).

Dans certains cas, la température peut également affecter la sélectivité de l'adsorbant. Par exemple, dans le cas de l'adsorption de mélanges de gaz, la sélectivité peut être affectée par la température en raison de la différence de mobilité des molécules à différentes températures, ce qui peut modifier leur affinité relative pour l'adsorbant (LeVan, 2012). En résumé, la température peut avoir un effet important sur l'adsorption, et une compréhension approfondie de cet effet est importante pour la conception efficace des processus d'adsorption.

### **II.5.8. La concentration de l'adsorbat**

La concentration de l'adsorbat dans la phase liquide ou gazeuse peut également avoir une influence significative sur l'adsorption. En général, l'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration de l'adsorbat, mais cette relation n'est pas linéaire (Rouquerol et al., 1999). À des concentrations plus élevées, l'adsorbant peut atteindre une saturation, ce qui signifie que tous les sites d'adsorption sont occupés par des molécules adsorbées, de sorte que l'ajout de plus de molécules ne peut pas augmenter davantage l'adsorption. Par conséquent, la capacité d'adsorption de l'adsorbant est finie, et une augmentation continue de la concentration ne conduira pas à une augmentation proportionnelle de l'adsorption (Rouquerol et al., 1999). La relation entre la concentration de l'adsorbat et l'adsorption peut également être affectée par la compétition entre les différentes espèces présentes dans la solution ou le gaz. Si deux espèces ont une affinité similaire pour l'adsorbant, l'augmentation de la concentration d'une espèce peut entraîner une diminution de l'adsorption de l'autre espèce en raison de la compétition pour les sites d'adsorption (Rouquerol et al., 1999).

Enfin, la cinétique de l'adsorption peut également être affectée par la concentration de l'adsorbat. À des concentrations plus élevées, le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption peut être plus long en raison de la compétition pour les sites d'adsorption et des temps de diffusion plus longs (Masel, 1996). En résumé, la concentration de l'adsorbat est un facteur important à prendre en compte lors de la conception des processus d'adsorption et peut avoir un impact significatif sur la capacité, la sélectivité et la cinétique de l'adsorption (Masel, 1996).

### **II.6. La cinétique de l'adsorption**

La cinétique d'adsorption est définie par l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact adsorbant/adsorbat. La vitesse d'adsorption d'un soluté à partir d'une solution dépend de nombreux facteurs, notamment la nature de l'adsorbant, l'adsorbat, ainsi que de la vitesse d'agitation du milieu (Danielle, 1992). Cependant, l'adsorption des adsorbats est relativement rapide sur un solide non poreux ainsi l'équilibre est atteint en quelques minutes. A l'inverse, l'adsorption sur un solide poreux est beaucoup plus lente (Gailliez-Degremont, 1996).

De point de vue cinétique le mécanisme de transport de l'adsorbat à l'intérieur de l'adsorbant dépend de la structure de ce dernier (adsorbant homogène ou hétérogène) (Sun et al., 2016). D'une manière générale, la cinétique d'adsorption globale dans les adsorbants



agglomérés ayant une structure à double porosité (adsorbant hétérogène) peut être limitée par les quatre étapes suivantes (Sun et al., 2016) :

1. **Transfert de masse externe (résistances de surface)** : les molécules traversent les couches limites autour des grains d'adsorbants pour arriver à la surface de ces derniers
2. **Transferts de masse internes macroporeux** : les molécules se propagent de la surface des grains vers le centre à travers les macropores formés entre les cristallites ou les microparticules. Ces transferts s'effectuent généralement en phase fluide ;
3. **Transferts de masse internes microporeux** : les molécules adsorbées diffusent à travers des réseaux de micropores avec un mécanisme de processus activé (saut des molécules adsorbées entre les sites d'adsorption) ;
4. **Adsorption intrinsèque** : Interaction énergétique entre les molécules d'adsorbat et les sites interne d'adsorption. L'interaction se fait par physi-sorption ou par chimisorption.

Il est généralement admis que la première et la quatrième étape sont très rapides et que la vitesse totale du processus d'adsorption est déterminée par la diffusion sur film et/ou intraparticulaire. La diffusion de film et la diffusion intra-particulaire agissant en série, ainsi le processus le plus lent détermine le taux d'absorption total (Tien, 2019).

Une différence fondamentale entre la diffusion en film et la diffusion intra-particulaire réside dans la dépendance des conditions hydrodynamiques, en particulier de la vitesse d'agitation. Cette différence permet de distinguer les mécanismes de transport et offre la possibilité d'influencer leur impact relatif sur le taux d'adsorption total (Plazinski & Rudzinski, 2009). Une augmentation de la vitesse d'agitation augmente le taux de diffusion du film en raison de la réduction de l'épaisseur de la couche limite. En revanche, la diffusion intra-particulaire est indépendante de l'agitation. Le rayon des particules influence à la fois la diffusion du film et la diffusion intra-particulaire en raison du changement de surface et des chemins de diffusion (Worch, 2012a). Le transfert de masse au sein de la particule adsorbante s'effectue normalement par diffusion poreuse et diffusion superficielle en parallèle, mais il est difficile de les séparer. Par conséquent, dans de nombreux cas, un seul mécanisme de diffusion intra-particulaire est supposé prédominant et pris en compte dans le modèle cinétique (Plazinski & Rudzinski, 2009). Dans la plupart des processus d'adsorption à partir de solutions aqueuses sur des adsorbants poreux, la diffusion intra-particulaire peut être décrite avec succès par une approche de diffusion de surface (Worch, 2012a).

Pour comprendre les caractéristiques détaillées du processus d'adsorption, différents modèles cinétiques sont généralement appliqués, à savoir le pseudo-premier ordre, le pseudo-second ordre, Elovich et la diffusion intraparticulaire de Weber, pour identifier la dynamique du processus d'adsorption (Karge & Weitkamp, 2008b). Parfois, pour un système complexe, la combinaison de deux étapes ou plus peut être responsable du taux d'adsorption global. Pour les différents modèles, les constantes cinétiques d'adsorption seront calculées et les valeurs du coefficient de corrélation de régression linéaire ( $R^2$ ) seront comparées pour déterminer le modèle le mieux adapté pour décrire le processus d'adsorption (Karge & Weitkamp, 2008b). Ces modèles sont dépendants de la nature et de la complexité du matériau adsorbant. Trois cas peuvent se présenter comme suit :



- L'adsorbant est non poreux, et il y aura une adsorption rapide sur les surfaces qui sont directement accessibles (Rouquerol et al., 2014).
- L'adsorbant est poreux, et les surfaces adsorbantes ne sont pas toutes également accessibles. La vitesse d'adsorption dépendra de l'adsorption proprement dite et de la vitesse de diffusion dans les espaces poreux (Rouquerol et al., 2014).
- La porosité de l'adsorbant est complexe, avec des pores de tailles différentes (micro-méso-macro-pores). La vitesse d'adsorption dépendra de plusieurs phénomènes, dont la diffusion dans les micropores et la convection-dispersion dans les méso et macro-pores (Ouakouak, 2017).

### II.6.1. La modélisation de la cinétique de l'adsorption

Deux types de cinétiques sont généralement utilisés et comparés, à savoir les lois de vitesse de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre. La cinétique de Pseudo premier ordre a été proposée Pour la première fois à la fin du 19ème siècle par **Lagergren** (Lagergren, S, 1898a). La cinétique de Pseudo-second ordre a été introduite au milieu des années 80, mais elle n'était pas très populaire jusqu'en 1999 quand **Ho & McKay**. (Y. S. Ho & McKay, 1999a), ont analysé un certain nombre de résultats expérimentaux tirés de la littérature, et sont arrivés à la conclusion que, pour tous les systèmes étudiés la cinétique de réaction de pseudo-second ordre fournit la meilleure corrélation des données expérimentales. L'étude de **Azizian**. (Azizian, 2004), a montré que le processus de sorption obéit à une cinétique de pseudo-premier ordre à une concentration initiale élevée de soluté, alors qu'il obéit à un modèle de cinétique de pseudo-second ordre à une concentration initiale plus faible de soluté.

#### II.6.1.1. Modèle de pseudo- premier ordre

Le modèle de pseudo-premier ordre de Lagergren est basé sur deux hypothèses. La première est que le taux de changement de l'absorption des solutés avec le temps est directement proportionnel à la différence de concentration de saturation et à la quantité d'absorption des solides avec le temps, ce qui est généralement applicable au cours de la phase initiale d'un processus d'adsorption (Y. S. Ho & McKay, 1999b). La deuxième hypothèse est que l'adsorption du soluté sur l'adsorbant se fait par physi-sorption qui est un phénomène réversible. On observe couramment que la cinétique suit cette équation de vitesse du pseudo-premier ordre de Lagergren lorsque l'adsorption se produit par diffusion à travers l'interface de l'adsorbant (Y. S. Ho & McKay, 1999b).

L'équation de **Lagergren**. (Lagergren, S, 1898a), est une expression de pseudo-premier ordre pour l'adsorption dans un système liquide-solide. Elle est représentée de la manière suivante (Y. S. Ho & McKay, 1999b) :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (3.2)$$

- Où :
- k<sub>1</sub>** : constante de vitesse pour une cinétique de pseudo premier ordre (min<sup>-1</sup>).
  - q<sub>e</sub>** : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).
  - q<sub>t</sub>** : capacité d'adsorption au temps t (mg/ g).

L'intégration de l'équation précédente pour les conditions aux limites **q = 0** à **t = 0** et **q = q<sub>t</sub>** à **t = t** donne :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (3.3)$$

$$q_e \text{ (mg/g)} = \frac{(C_e - C_o) V}{M} \quad (3.4)$$

En traçant  $\ln [(q_e - q_t)/q_e]$  en fonction du temps  $t$ , on peut déterminer la constante de vitesse d'adsorption  $K_1$ .

### II.6.1.2. Modèle de pseudo- seconde ordre

Le modèle cinétique pseudo-de second ordre est basé sur l'hypothèse que l'étape limitant la vitesse est la sorption chimique ou la chimisorption et prédit le comportement sur toute la plage d'adsorption contrairement au modèle cinétique pseudo premier ordre qui est généralement applicable que dans les premières 20-30 min du processus d'adsorption. Dans cette condition, le taux d'adsorption dépend de la capacité d'adsorption et non de la concentration en adsorbat (**Plazinski et al., 2013**). Un avantage majeur de ce modèle par rapport au premier ordre de Lagergren est que la capacité d'adsorption à l'équilibre peut être calculée à partir du modèle; par conséquent, il n'est théoriquement pas nécessaire d'évaluer la capacité d'équilibre d'adsorption à partir de l'expérience (**Crini et al., 2007**).

Le modèle du pseudo-second ordre est représenté par l'équation suivante sous la forme linéaire (Y. S. Ho & McKay, 1998). :

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 q^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3.5)$$

Où :  $k_2$  est la constante cinétique du pseudo second ordre (g/mol.min).

Les paramètres cinétiques de ce modèle, notamment la constante cinétique  $k_2$  et la capacité d'adsorption à l'équilibre  $q_e$  (mol/g), peuvent être obtenues grâce à la représentation  $t/qt = f(t)$ .

Ce modèle est basé sur les hypothèses suivantes (Ouakouak, 2017) :

- Le processus est défini par les réactions d'adsorption à l'interface liquide/solide de l'adsorbant.
- L'adsorption se déroule sur des sites localisés.
- Absence d'interaction entre les molécules adsorbées.
- Les molécules adsorbées forment une monocouche a la surface de l'adsorbant.
- La vitesse de désorption est négligeable en la comparant à celle de l'adsorption.

### II.6.1.3. Modèle d'Elovich

L'équation d'Elovich est une autre équation de vitesse basée sur la capacité d'adsorption. Elle est couramment utilisée pour déterminer la cinétique de la chimisorption sur des solides de surface énergétiquement hétérogènes. Toutefois, elle est assez limitée car elle ne décrit qu'une propriété limite finalement atteinte par la courbe cinétique (Sahoo & Prelot, 2020). En 1934, la loi cinétique de la chimisorption a été établie grâce aux travaux de Zeldowitsch. Celui-ci a décrit le taux d'adsorption du monoxyde de carbone sur le dioxyde de manganèse diminuant de façon exponentielle avec une augmentation de la quantité de gaz adsorbé (Do, 1998). Cette loi a été couramment appelée l'équation d'Elovich (Elovich & Larionov, 1962)

$$\frac{dq}{dt} = a.e^{-\alpha t} \quad (3.6)$$

Où :

**q**: est la quantité de gaz adsorbé pendant le temps t,

**$\alpha$** : le taux d'adsorption initial.

**a**: est la constante de désorption pendant une expérience quelconque.

Pour simplifier l'équation D'Elovich, **Chien et Clayton** (Chien & Clayton, 1980) ont supposé que  **$a.\alpha.t \gg 1$**  et en appliquant les conditions aux limites de  **$q = 0$  à  $t = 0$  et  $q = q$  à  $t = t$** , alors l'équation devient comme suit (Chien & Clayton, 1980) :

$$Q = \alpha \ln(a\alpha) + \alpha \ln(t) \quad (3.7)$$

Les constantes peuvent être obtenues à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine d'un tracé linéaire de  **$q = f(\ln(t))$** .

#### II.6.1.4. Diffusion intra particulaire

Pendant l'adsorption, le transfert de matière subit une série de résistances qui peuvent être externes, quand les molécules de soluté diffusent vers la surface externe des particules de l'adsorbant, à travers un film de soluté (Karge & Weitkamp, 2008b). Elles peuvent être aussi internes, lorsque les molécules de soluté diffusent vers les sites d'adsorption interne, à travers le liquide remplissant les pores. Les deux modèles cités ci-dessous sont les plus utilisés dans la modélisation de la cinétique d'adsorption (Karge & Weitkamp, 2008b)

##### II.6.1.4.1. Modèle de Weber et Morris (1962)

A partir de la seconde loi de Fick, **Weber et Morris**. (Weber & Morris, 1962), ont indiqué que dans le cas où l'adsorption est influencée par la diffusion intra-particulaire, la rétention d'un adsorbant  **$qt$**  varie linéairement avec  **$t^{1/2}$**  selon l'équation :

$$Qt = k_i t^{1/2} + C \quad (3.8)$$

Où :  **$k_i$**  est la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ( $g/g.mn^{1/2}$ ). L'ordonnée à l'origine, **C**, renseigne sur l'épaisseur de la couche limite : une grande valeur de **C** correspond à une couche limite épaisse.

Lorsque la diffusion intra-particulaire est la seule étape limitante de la vitesse de l'ensemble du processus d'adsorption, la courbe  **$qt$**  en fonction de  **$t^{1/2}$**  passe par l'origine. En outre, si les données montrent une multi-linéarité, cela indique que la combinaison de diffusion influe sur le processus d'adsorption (Karge & Weitkamp, 2008b).

##### II.6.1.4.2. Modèle de Boyd

**Boyd et al.** (Boyd et al., 1947), ont proposé un modèle pour déterminer l'étape limitante de la cinétique d'adsorption. Leur modèle est basé sur la supposition que la diffusion intra-particulaire est la seule étape limitante qui contrôle le processus.

$$F = 1 - \frac{6}{9.86} e^{-Bt} \quad (3.9)$$

Avec :

**$Bt = -0,4977 \cdot \ln(1-F)$**  où  **$F = q/q_e$** .

**q** : quantité adsorbée à l'instant t (mg/g).

**$q_e$**  : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

**B** : fonction mathématique de F.

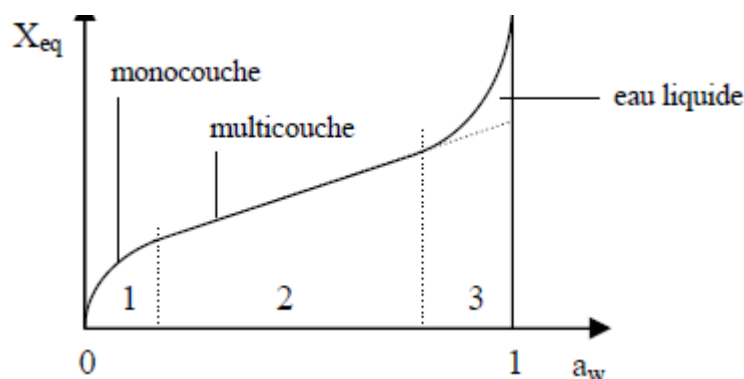
Si l'évolution de  $Bt$  en fonction du temps est une droite passant par l'origine, cela vérifie l'hypothèse et indique que la diffusion dans les pores est l'étape limitante contrôlant le processus. Si la courbe n'est pas une droite passant par l'origine, cela indique que la diffusion externe est l'étape limitante contrôlant le processus (Boyd et al., 1947).

## II.7. Les formes et les modèles des isothermes de sorption

Les isothermes d'équilibre représentent la quantité d'adsorbat adsorbée par l'adsorbant ( $q_e$ ) par rapport à la concentration d'équilibre de l'adsorbat dans la phase liquide ( $C_e$ ). Ces paramètres sont essentiels dans la conception du système d'adsorption (Wong et al., 2004). De plus, la forme de la courbe d'équilibre permet d'expliquer certains phénomènes liés à l'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbat. Ainsi, la forme isotherme fournit des informations sur l'affinité entre les molécules et reflète également le mode d'interaction possible entre l'adsorbat et l'adsorbant (Wong et al., 2004).

### II.7.1. Les formes générales des isothermes

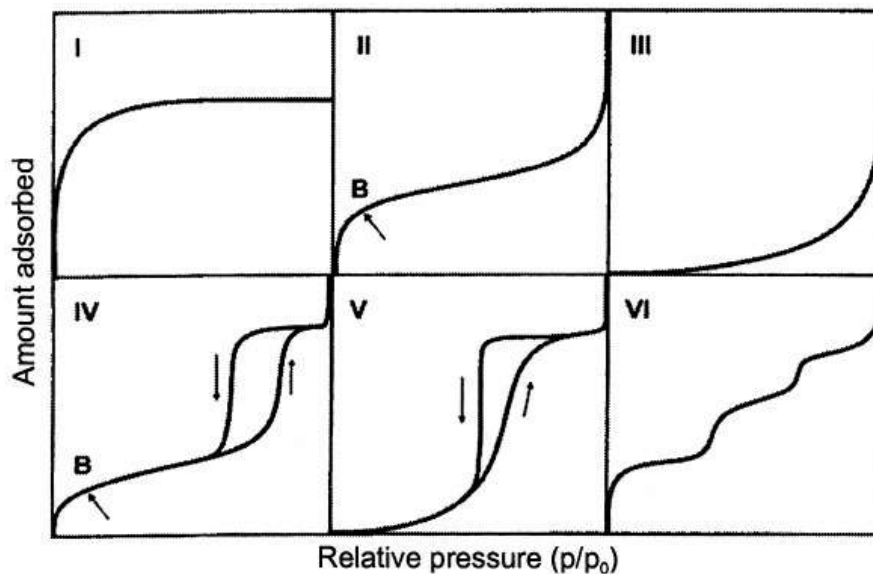
Les isothermes d'adsorption/désorption présentent en général trois zones (**Fig. 7**), chaque zone correspondant à un mode de fixation particulier de l'adsorbant (Jannot et al., 2010):



**Figure 7.** Description de la forme générale des isothermes (Jannot et al., 2010)

- **Zone 1:** La formation d'une monocouche moléculaire à la surface d'un produit est caractéristique de l'action des forces de Van der Waals entre les groupements hydrophiles et les molécules d'eau (Jannot et al., 2010). L'adsorption des molécules d'eau se fait progressivement jusqu'à ce qu'une monocouche recouvre toute la surface externe et les pores du produit. En raison de l'importance des forces de liaison entre les molécules d'eau et la surface, l'eau est dans un état rigide. Le passage à la zone suivante se produit lorsque toute la surface est saturée (Jannot et al., 2010).
- **Zone 2:** Adsorption des molécules sur la monocouche initiale. L'isotherme est linéaire dans cette zone et l'eau est dans un état intermédiaire entre solide et liquide (Jannot et al., 2010).
- **Zone 3:** Eau présente à l'état liquide dans les pores du matériau. L'épaisseur de la pellicule est suffisante pour que l'eau soit présente à l'état liquide dans les pores du matériau. L'eau microcapillaire constitue une phase continue (Jannot et al., 2010).

Les isothermes d'adsorption observés expérimentalement peuvent être classés en 6 types différents (**Fig. 8**) (Keller & Staudt, 2005).



**Figure 8.** Classification des principaux isothermes (Keller & Staudt, 2005)

- **Les isothermes de Type I**

Les isothermes de Type I peuvent être exprimés mathématiquement par l'équation de Langmuir et se caractérisent par un plateau horizontal, sur lequel la valeur maximale de la masse adsorbée est atteinte et maintenue, même pour des pressions de gaz très élevées (Keller & Staudt, 2005; M, 2020). Ces isothermes sont typiques des matériaux microporeux, qui présentent un remplissage microporeux, mais pas d'adsorption multicouche (Piccin et al., 2017).

- **Les isothermes de Type II**

Les isothermes de Type II décrivent principalement l'adsorption dans les matériaux mésoporeux. Ils montrent une adsorption monocouche à basse pression, une adsorption multicouche à des pressions plus élevées près de la saturation et une condensation des pores, mais pas d'hystérésis (Chiou, 2003; Piccin et al., 2017). Ces isothermes peuvent également être observés dans des solides dispersés, non poreux ou seulement macroporeux, ayant un diamètre de pores supérieur à 50 nm. Ils peuvent souvent être décrits par l'équation de BET (Keller & Staudt, 2005; Piccin et al., 2017).

- **Les isothermes de type III**

Les isothermes de Type III se produisent dans des systèmes où l'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant est faible par rapport à l'interaction entre adsorbat et adsorbat (M, 2020) (Keller & Staudt, 2005).

- **Les isothermes de type IV**

Les isothermes de Type IV décrivent le comportement d'adsorption des matériaux mésoporeux spéciaux qui présentent une condensation des pores ainsi qu'un comportement d'hystérésis entre l'adsorption et la branche de désorption (Chiou, 2003; Piccin et al., 2017).

**Exemple:** Cela peut être observé dans l'interaction de vapeur d'eau provenant de l'air humide sur des types spéciaux de charbons actifs et de zéolites hydrophiles (Keller & Staudt, 2005).

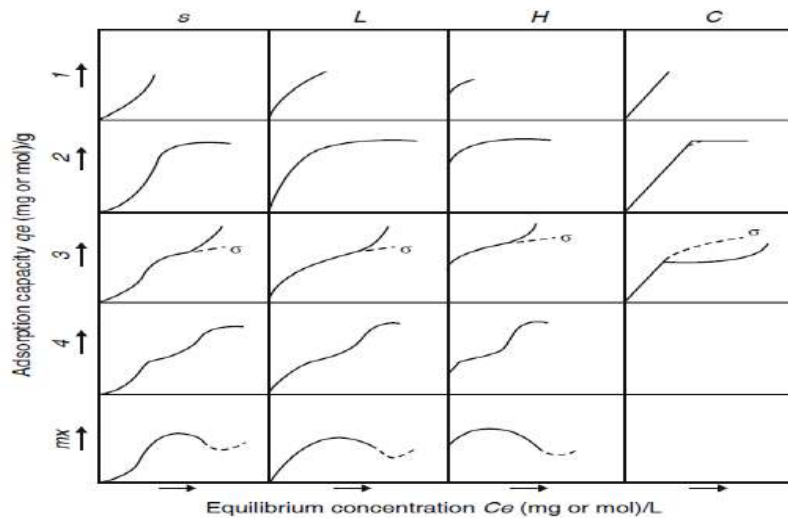
- **Les isothermes de Type V**

Les isothermes de type V se différencient des courbes de type IV par des parties d'adsorption médianes presque perpendiculaires, se produisant souvent à des pressions de gaz proches de la pression relative  $p/pS(T) = 0.5$ , ce qui indique l'existence de mésopores dans lesquels une condensation des pores peut se produire (Keller & Staudt, 2005).

- **Les isothermes de type VI**

Les isothermes de type VI présentent une adsorption multicouche par étapes, ou les couches devenant plus prononcées à basse température (Keller & Staudt, 2005; Piccin et al., 2017).

La classification des isothermes d'adsorption liquide-solide, présentée par **Giles et al.** en 1960, propose une méthode pour caractériser les mécanismes d'adsorption. Cette classification permet d'obtenir des informations sur la nature physique des adsorbants et des adsorbats, ainsi que de mesurer la surface spécifique des adsorbants (Piccin et al., 2017). Les courbes d'équilibre sont réparties en quatre classes principales : (i) les courbes S, caractérisées par une orientation verticale ; (ii) les courbes L, également appelées isothermes normaux ou "Langmuir" ; (iii) les courbes H, correspondant aux isothermes de haute affinité ; et (iv) les courbes C, qui représentent l'isotherme de partition constante. La **figure 9** ci-dessous illustre la classification des isothermes selon **Giles et al.** (Giles et al., 1974)



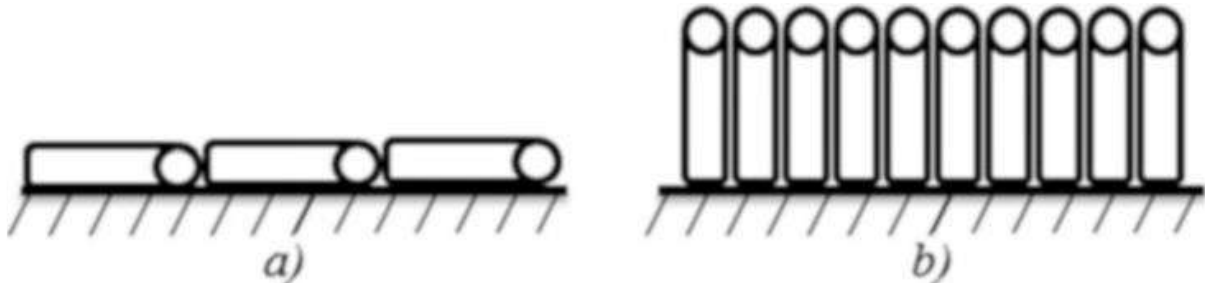
**Figure 9.** Classification des isothermes selon **Giles et al.** (Giles et al., 1974)

- **Courbe S ou 'isotherme de type S :**

L'isotherme de type S se caractérise par une pente inclinée de la courbe suivie d'une orientation verticale (**Fig. 10**). Lorsque la concentration d'adsorbat augmente, la concurrence entre les molécules de soluté peut entraîner une saturation des sites disponibles pour l'adsorption, atteignant ainsi une capacité d'adsorption "limitée" qui se stabilise à un plateau (LeVan, 2012) . Cependant, dans le cas des isothermes de type S, ce comportement est inversé, ce qui se traduit par une augmentation de la pente de la courbe. Cette tendance à l'orientation verticale des molécules de soluté à une concentration plus élevée permet davantage de sites disponibles pour l'adsorption (Chiou, 2003). Dans la pratique, la courbe de type S apparaît généralement lorsque trois conditions sont satisfaites : (a) la molécule de



soluté est monofonctionnelle, (b) il existe une attraction intermoléculaire modérée qui favorise l'empilement vertical dans un réseau régulier dans la couche adsorbée, et (c) il y a une forte compétition pour les sites de substrat, entre les molécules du solvant ou d'une autre espèce adsorbée (Keller & Staudt, 2005). La **figure 10** ci-dessus est une représentation de l'orientation des molécules dans les isothermes de type S.



**Figure 10.** Représentation schématique de l'orientation de la molécule dans les isothermes de type S: **a)** à faible concentration; **b)** à forte concentration (Piccin et al., 2017).

#### - Courbes L les isothermes normaux ou Langmuir :

Les isothermes de type Langmuir, également appelées courbes L, sont couramment observées dans l'adsorption de solutés en solution aqueuse. Initialement, la courbe d'équilibre suit le principe selon lequel la capacité d'adsorption augmente proportionnellement à la concentration de soluté, jusqu'à ce que le nombre de sites d'adsorption disponibles soit limité. À ce stade, une compétition s'installe entre les molécules de soluté pour les sites disponibles (Piccin et al., 2017). Dans la plupart des cas, ces courbes indiquent que les molécules adsorbées sont susceptibles d'être alignées à plat sur la surface, ou parfois sous forme d'ions adsorbés orientés verticalement, avec une forte attraction intermoléculaire (Keller & Staudt, 2005). Les isothermes de type Langmuir sont donc caractérisées par : (i) des molécules adsorbées plus susceptibles d'être alignées à plat, ou (ii) des systèmes soluté-substrat ayant une polarité élevée. Ces isothermes indiquent que l'adsorption est principalement due à des forces relativement faibles, telles que les forces de van der Waals (Piccin et al., 2017).

#### - Courbes H ou haute affinité :

Les courbes de type H, également connues sous le nom d'isothermes à haute affinité, diffèrent des courbes de type L en ce qui concerne leur point de départ sur la courbe d'équilibre (Piccin et al., 2017). Alors que la courbe de type L commence à l'origine, la courbe de type H présente une partie initiale orientée verticalement, avec des valeurs de  $q_e$  supérieures à zéro, même lorsque la concentration de soluté se rapproche de zéro (Piccin et al., 2017). Les espèces adsorbées dans ce cas sont souvent de grandes unités telles que des micelles ioniques ou des molécules polymères, mais elles peuvent également être des ions simples qui échangent avec d'autres ayant une affinité beaucoup plus faible avec la surface adsorbante, comme c'est le cas pour certains colorants sulfonés (Do, 1998). Les isothermes de type H sont indicatifs de la chimisorption et de l'adsorption par des forces électrostatiques. Ils sont souvent classés comme irréversibles, car une réduction de la concentration n'affecte pas la capacité d'adsorption une fois que l'adsorption s'est produite à une concentration élevée (Sun et al., 2016).

#### - Courbes C les isothermes à constante de partition :



Les courbes de type C, également connues sous le nom d'isothermes à constante de partition, présentent un comportement linéaire des données d'équilibre à de faibles concentrations de soluté (Piccin et al., 2017). Ce comportement est conforme à la loi de Henry pour les phases d'équilibre gazeux idéales, ce qui implique que la capacité d'adsorption est proportionnelle à la concentration du soluté jusqu'à l'adsorption maximale possible, où un changement abrupt se produit, formant un plateau horizontal (Piccin et al., 2017). Ce type de courbe est couramment observé pour la partition d'un soluté entre deux solvants pratiquement non miscibles. Dans de tels cas, l'affinité du soluté pour le solide est supérieure à celle pour le solvant ou lorsque les sites d'adsorption sont disponibles en quantités suffisantes pour l'adsorption de tous les solutés, mais les forces de liaison entre le soluté et le solvant sont faibles et dépendent de la concentration de la phase liquide (Piccin et al., 2017).

### **La sous-classe 1 :**

La sous-classe 1 de l'isotherme de type S dénote un comportement de la capacité d'adsorption qui est intégralement vertical, probablement induit par la précipitation du soluté à la surface de l'adsorbant. Les sous classes des isothermes de type L, H et C, quant à elles, se manifestent lorsque les sites d'adsorption n'ont pas été entièrement occupés ou que les molécules de solvant ne sont pas orientées verticalement de manière complète (Chiou, 2003). Ce type d'isotherme est couramment décrit par le modèle de Freundlich (pour les types L et H) ou la loi de Henry (pour le type C) (Chiou, 2003).

### **La sous-classe 2 :**

La sous-classe 2 indique qu'il n'y a pas d'interaction intermoléculaire entre le soluté, ce qui donne lieu à un plateau prolongé signalant la saturation de la monocouche adsorbante (Piccin et al., 2017). Dans ce cas, il faut surmonter une barrière énergétique élevée avant que l'adsorption supplémentaire puisse se produire sur de nouveaux sites, après que la surface a été saturée au premier degré (Ruthven, 1984). Par conséquent, le soluté présente une forte affinité pour le solvant, mais une faible affinité pour la couche de molécules de soluté déjà adsorbées. Les données d'équilibre peuvent être représentées par le modèle de Langmuir, et le plateau est représenté par la capacité d'adsorption maximale ( $q_m$ ) (dans le cas des types d'isothermes L et H) (Ruthven, 1984).

### **La sous-classe 3 :**

La sous-classe 3 présente un plateau court, ce qui implique que les molécules de soluté adsorbées exposent une surface ayant une affinité presque similaire pour plus de soluté que la surface d'origine (Piccin et al., 2017). Cela indique que le soluté dans la solution interagit avec le soluté présent à la surface adsorbante, ce qui conduit à la formation de multicouches (Keller & Staudt, 2005).

### **La sous-classe 4 :**

La sous-classe 4 est attribuée au développement d'une surface fraîche sur laquelle l'adsorption peut se produire (Keller & Staudt, 2005; Worch, 2012b). Le deuxième plateau représente la saturation complète de la nouvelle surface. Cette couche supplémentaire peut se former dans les situations suivantes: une partie de la surface originale peut se former par réorientation des molécules déjà adsorbées en raison d'interactions intermoléculaires, ou lors

de la formation de nouvelles surfaces dans des solides cristallins, générant de nouveaux sites d'adsorption, ou encore par la présence de parties déjà exposées qui permettent la formation de deux couches (Worch, 2012b).

**La sous-classe mx :**

La sous-classe mx se produit parfois lorsqu'une chute de pente se produit après la première inflexion. Cela est probablement dû à l'association des solutés en solution : avec l'augmentation de la concentration, l'attraction soluté-soluté commence à augmenter plus rapidement que l'attraction adsorbant-soluté (Piccin et al., 2017).

**II.7.2. Isotherme de Langmuir**

La théorie de Langmuir en 1918 a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques. Elle repose sur les hypothèses suivantes (Weber et al., 1991) :

- L'adsorption se produit sur des sites localisés d'égale énergie.
- L'adsorption se produit en monocouche.
- Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface
- La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption).
- Le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité.

L'isotherme de Langmuir est difficilement applicable pour des systèmes naturels où l'adsorption en couche simple sur un seul type de site est rarement rencontrée. L'isotherme est représentée par l'équation suivante (Langmuir, 1918) :

$$Q_e = \frac{a \cdot b \cdot c_e}{1 + (b \cdot c_e)} \tag{3.10}$$

Avec :

**Q<sub>e</sub>** : Quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (capacité d'adsorption) (mg/g) ;

**C<sub>e</sub>** : Concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre (mg/l) ;

**a** : Capacité d'adsorption à la saturation (mg/g) et qui correspond à la formation d'une monocouche (c'est aussi le nombre de sites actifs par unité de masse de la phase solide).

**b** : coefficient d'adsorption (l/mg), c'est également la constant d'adsorption spécifique de l'adsorbat sur l'adsorbant. Cette constante est liée à la température et au système adsorbant adsorbat.

**a . b = K<sub>L</sub>** : constante d'équilibre de Langmuir (l/g).

La linéarisation de l'équation précédente conduit à l'équation suivante (Langmuir, 1918; Osmari et al., 2013).

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{a \cdot b \cdot C_e} + \frac{1}{a} \tag{3.11}$$

**II.7.3. Isotherme de Freundlich**

En 1906, Freundlich a proposé un autre modèle pour décrire l'adsorption en milieu gazeux ou liquide (Van der Bruggen, 2015). Ce modèle est représenté par une équation à deux paramètres (**K<sub>f</sub>** et **n**) et il suppose que (Van der Bruggen, 2015):

- Une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface du support.
- L'adsorption se produit sur des sites localisés.
- L'adsorption se produit sur une surface hétérogène, et la quantité adsorbée augmente infiniment avec une augmentation de la concentration.

Il convient de mentionner aussi, que ce modèle s'applique dans le cas des solutions diluées. Il peut être décrit par l'équation suivante (Freundlich,1906) (Piccin et al., 2017) :

$$Q_e = K_f \cdot C_e^n \quad (3.12)$$

$Q_e$  et  $C_e$  étant la capacité d'adsorption en (mg/g) et la concentration en adsorbat à l'équilibre en (mg/l) respectivement.  $K_f$  et  $n$ , constantes de Freundlich, sont indicatives de l'intensité et de la capacité d'adsorption. Les deux paramètres de Freundlich  $K_f$  et  $n$  peuvent être déterminés expérimentalement par le passage au logarithmique de l'expression précédente pour donner l'équation suivante (Freundlich,1906) :

$$\text{Log } Q_e = \text{Log } K_f + n \text{Log } C_e \quad (3.13)$$

En traçant la fonction  $\log (q_e) = f(\log (C_e))$ , on obtient une droite de pente  $1/n$  et d'ordonnée à l'origine égale à  $\ln K_f$ , d'où on tire les constantes de Freundlich  $K_f$  et  $n$ . La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de  $1/n$  qui représente l'intensité d'adsorption et pourra donner des informations capitales sur les mécanismes régissant l'adsorption du composé sur l'adsorbant (Keller & Staudt, 2005). Selon la valeur de  $1/n$ , on distingue les différents cas suivants (Fayoud et al., 2015) :

- $1/n = 1$ , l'isotherme est linéaire de type C.
- $1/n > 1$ , l'isotherme est convexe de type S.
- $1/n < 1$ , l'isotherme est concave de type L.
- $1/n \ll 1$ , l'isotherme est de type H.
- $n$  est compris entre 2 et 10, l'adsorption est facile.
- $n$  est compris entre 1 et 2, l'adsorption est modérément difficile.
- $n$  est inférieur à 1, l'adsorption est faible.

#### II.7.4. Isotherme de Bruner Emmett Teller (BET multicouches)

Lorsque les molécules adsorbées forment une couche initiale cette couche devient une surface pour une adsorption ultérieure, au lieu de la stabilisation de l'isotherme dans une monocouche saturée, la formation de multicouches peut être attendue. L'isotherme le plus largement utilisé pour l'adsorption multicouche a été dérivé par **Brunauer et al.** (Brunauer et al., 1938) et est appelé le BET isotherme.

$$q_e = \frac{q_{BET} k_1 C_e}{(1 - K_2 C_e) \cdot (1 - K_2 C_e + K_1 C_e)} \quad (3.14)$$

Où  $q_{BET}$  est la capacité d'adsorption monocouche (mg/g),  $k_1$  et  $k_2$  sont les constantes de BET (l/mg).

#### II.7.5. Isotherme de Temkin

L'équation de Temkin isotherme (Temkin & pyzhev,1940) postule que la chaleur d'adsorption de toutes les molécules de la couche diminue linéairement en raison des interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat, et que l'adsorption est caractérisée par une

distribution uniforme des énergies de liaison jusqu'à une certaine énergie de liaison maximale (Chu, 2021; Inyinbor et al., 2016). Le modèle Temkin (Temkin & pyzhev,1940) est donné par :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{R.T}{\Delta Q} \ln(k_T \cdot C_e) \quad (3.15)$$

Où **R** est la constante universelle de gaz (kJ/mol K), **T** est la température (°K),  $\Delta Q = -\Delta h$  est la variation de l'énergie d'adsorption (kJ/mol), et **K<sub>T</sub>** est la constante d'équilibre de Temkin (l/mg).

### II.7.6. Isotherme de Dubinin–Radushkevich (D-R)

Le modèle isotherme Dubinin–Radushkevich (D-R) (Dubinin, 1960) considère que la taille de l'adsorbant est comparable à la taille du micropore, et la relation d'équilibre d'adsorption pour une combinaison adsorbat-adsorbant donnée peut être exprimée indépendamment de la température en utilisant le potentiel d'adsorption ( $\epsilon$ ), (Hu & Zhang, 2019; Inyinbor et al., 2016):

$$\epsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (3.16)$$

L'isotherme D-R suppose une distribution de type gaussien pour la courbe caractéristique et le modèle peut être décrit par (Dubinin, 1960) :

$$q_e = q_{\max} \cdot \exp(-\beta \epsilon^2) \quad (3.17)$$

Où **q<sub>max</sub>** est la constante D-R (mg/g) et **β** donne l'énergie libre de la sorption moyenne **E** (kJ/mol) au moment de son transfert à la surface du solide et peut être calculé en utilisant l'équation suivante (Dubinin, 1960) :

$$E = \frac{1}{(2\beta)^{1/2}} \quad (3.18)$$

### II.7.7. Isotherme de Redlich-Peterson (R-P)

En 1959, Redlich et Peterson (Redlich & Peterson, 1959) ont proposé un modèle isotherme empirique à trois paramètres pour représenter l'équilibre d'adsorption dans une plage étendue de concentrations, pouvant être appliqué à des systèmes homogènes ou hétérogènes grâce à sa polyvalence (Ayawei et al., 2017). Ce modèle, appelé modèle R-P, combine des éléments des modèles Langmuir et Freundlich, et est exprimé par l'équation suivante (Redlich & Peterson, 1959) :

$$q_e = \frac{K_R \cdot C_e}{1 + a_R \cdot C_e^\beta} \quad (3.19)$$

Où **k<sub>R</sub>** et **a<sub>R</sub>** sont les constantes de R-P en (l/g) et (l/mg), respectivement. **β** est l'exposant, qui peut varier entre 1 et 0.

En plus du modèle R-P, plusieurs autres modèles isothermes à trois ou quatre paramètres ont été développés empiriquement. Toutefois, la plupart de ces modèles ne sont que des modifications mineures des modèles Langmuir et Freundlich, sans apporter une contribution significative à l'étude de l'adsorption (Ayawei et al., 2017).

### II.7.8. Isotherme de Radke-prausnitz

Le modèle de Radke-Prausnitz (Radke & Prausnitz, 1972) est un modèle isotherme à trois paramètres qui a été largement utilisé pour ajuster les données d'adsorption. L'équation de Radke-Prausnitz s'exécute comme suit (Radke & Prausnitz, 1972) :

$$Q = \frac{k_{RP} \cdot C}{1 + \left(\frac{k_{RP}}{F_{RP}}\right) \cdot C^{1-N_{RP}}} \quad (3.20)$$

Dans ce modèle,  $Q$  représente la charge de carbone par kg d'adsorbant, tandis que  $C$  [kg/m<sup>3</sup>] désigne la concentration d'adsorbat dans le solvant. Les paramètres  $K_{RP}$ ,  $F_{RP}$  et  $N_{RP}$  sont obtenus par ajustement statistique non linéaire de l'équation et des données expérimentales (Ayawei et al., 2017).

Le modèle de Radke-Prausnitz présente plusieurs avantages qui en font un choix approprié pour de nombreux systèmes d'adsorption. À faibles concentrations, l'équation représente un isotherme linéaire. À des concentrations élevées, elle se rapproche d'un isotherme de Freundlich, et pour le cas particulier où  $N_{RP} = 0$ , elle se transforme en l'isotherme de Langmuir. Le modèle de Radke-Prausnitz offre un bon ajustement sur une large gamme de concentrations et est donc préféré à d'autres modèles isothermes tels que Langmuir et Freundlich (Ayawei et al., 2017).

## III. Les charbons actifs

### III.1. Définition du charbon actif

Les charbons actifs sont des adsorbants carbonés poreux, utilisés pour éliminer une grande variété de solutés organiques et inorganiques de l'eau et des eaux usées par adsorption (Marsh & Reinoso, 2006). La surface poreuse du charbon actif permet d'adsorber et de retenir les solutés et les gaz, avec une quantité de matériau adsorbé potentiellement importante en raison de la grande surface interne du charbon actif (Marsh & Reinoso, 2006). Le charbon actif possède une surface d'adsorption élevée, variant de 500 à 1500 m<sup>2</sup>/g, tandis que le volume poreux se situe entre 0,7 et 1,8 cm<sup>3</sup>/g. Il est principalement utilisé sous forme de charbon actif en poudre (PAC) ou de charbon actif granulaire (GAC) (Marsh & Reinoso, 2006).

### III.2. Préparation des charbons actifs

La matière première a une grande influence sur les caractéristiques et les performances du charbon actif obtenu. Bien que des matières premières comme le charbon et le charbon de bois aient une certaine capacité d'adsorption, cette dernière est grandement améliorée par les processus d'activation mentionnés ci-dessous (Chowdhury, 2013).

Les charbons actifs disponibles dans le commerce sont préparés à partir de matériaux à haute teneur en carbone, tels que le charbon, le lignite, le bois, la tourbe, la coquille de noix, la coquille de noix de coco, la lignine et les polymères synthétiques. Le procédé de fabrication comporte deux phases : la carbonisation et l'activation, qui sont nécessaires pour développer les propriétés d'adsorption du matériau (Chowdhury, 2013; Marsh & Reinoso, 2006). Le processus de carbonisation implique le séchage et le chauffage pour éliminer les sous-produits indésirables, tels que le goudron et les autres hydrocarbures. Les matériaux carbonés sont ensuite pyrolysés dans une plage de température de 400 - 600 °C dans une atmosphère

déficiente en oxygène (Cecen & Aktaş, 2011; Chowdhury, 2013). Cela élimine la fraction volatile de faible poids moléculaire et déclenche un processus d'activation du matériau. L'activation peut être obtenue thermiquement en utilisant des gaz d'oxydation, tels que la vapeur à des températures supérieures à 800 °C ou le dioxyde de carbone à des températures plus élevées pouvant aller jusqu'à 1000 °C, afin d'éliminer les matières désorganisées carbonées obstruant les pores par la réaction ci-dessous (Cecen & Aktaş, 2011). Cependant, l'activation thermique à des températures supérieures à 1000 °C ou pendant une longue période de temps peut avoir un effet négatif sur la porosité du matériau final, entraînant ainsi une dégradation du matériau. Inversement, une activation thermique à des températures inférieures à 400 °C est considérée comme une activation incomplète, ce qui se traduit par un matériau caractérisé par une très fine porosité (Cecen & Aktaş, 2011).



Le processus d'activation chimique du charbon actif consiste à immerger la matière première dans des produits chimiques tels que l'acide phosphorique, l'hydroxyde de potassium et le chlorure de zinc, puis à la chauffer à des températures allant de 400 à 600 °C (Sarathchandran et al., 2021). Ce processus conduit à la formation de micropores et de mésopores, par l'élargissement du diamètre des pores, avec un rendement de formation généralement inférieur à 50%. Cependant, le matériau résultant peut contenir des traces du produit activateur, ce qui peut avoir un impact négatif sur le rendement d'adsorption du charbon (Sarathchandran et al., 2021).

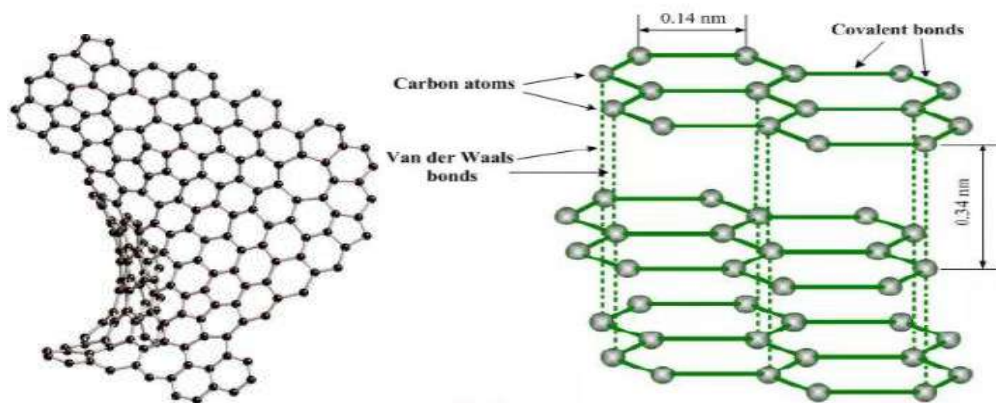
Le type d'activation a un impact non seulement sur la porosité du charbon actif, mais aussi sur les groupes fonctionnels et les charges de surface. Les charbons activés chimiquement ont une surface poreuse moins hydrophobe et plus chargée négativement (Cecen & Aktaş, 2011). Le traitement chimique augmente la quantité de fonctions de surface acides, tandis que le traitement thermique diminue le nombre de fonctions de surface acides. Les capacités d'adsorption des charbons thermiquement activés sont relativement supérieures à celles des charbons chimiquement activés (Bansal & Goyal, 2005; Cecen & Aktaş, 2011). Ce phénomène est probablement dû à la méthode d'activation qui se traduit par des caractéristiques de surface différentes. L'oxygénation de la surface carbonée diminue son affinité pour les composés aromatiques simples en cas d'activation chimique (Bansal & Goyal, 2005). La formation de groupes fonctionnels dépend de la température d'activation. Par exemple, les groupes fonctionnels phénoliques et lactones apparaissent à des températures d'activation allant jusqu'à 400 °C (Bansal & Goyal, 2005).

Il est également possible de réaliser un traitement supplémentaire au début ou à la fin du processus de fabrication du charbon actif. Ce traitement a pour objectif de modifier la charge superficielle et les groupes fonctionnels à la surface du charbon afin de créer des sites acides ou basiques par des réactions acido-basiques. Ceci permet d'accroître les interactions électrostatiques et les liaisons entre l'adsorbat et l'adsorbant (Cecen & Aktaş, 2011; Chowdhury, 2013).



### III.3. Structure et texture du charbon actif

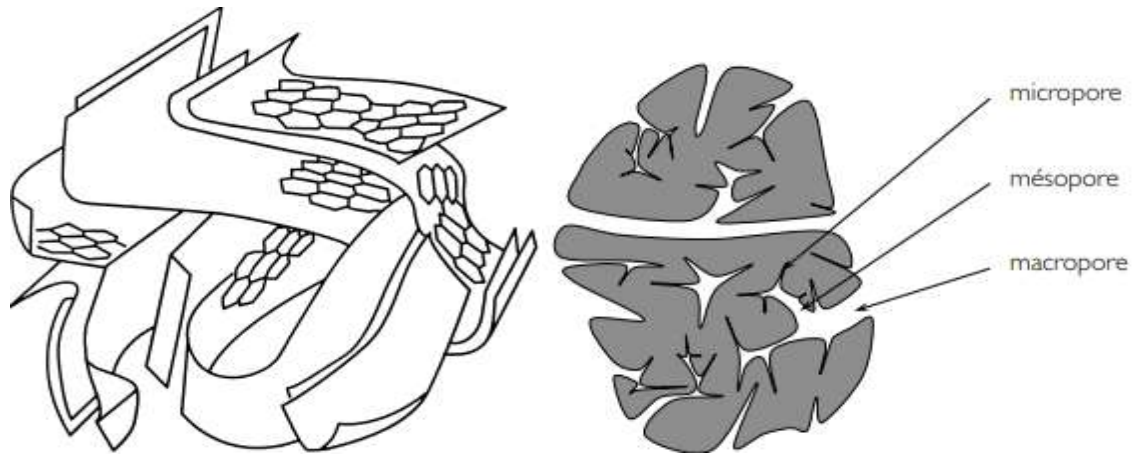
Le charbon actif est constitué de microcristallites ou de fragments courbés contenant des atomes de carbone formant des anneaux pentagonaux et hexagonaux (**Fig. 11**), présentant ainsi une structure similaire à celle du graphite (Oubagaranadin & Murthy, 2011). Cependant, contrairement au graphite cristallin, le charbon actif est dérivé d'un type de carbone non graphitant qui ne peut pas être transformé en graphite cristallin, même à des températures extrêmes allant jusqu'à 3000 °C. Cette caractéristique non graphitante explique en grande partie les propriétés des carbones non graphitants, telles que leur microporosité (Harris et al., 2008). La courbure des couches de carbone en anneau pentagonal contribue également à la porosité naturelle du charbon actif (Harris et al., 2008).



**Figure 11.** Représentation schématique de la structure du charbon. Les cercles représentent les positions des atomes de carbone, tandis que les lignes horizontales représentent les liaisons carbone-carbone (Harris et al., 2008)

Les espaces entre les microcristallites constituent des pores (**Fig. 12**), dont la plupart sont de nature microporeuse, où se produit la majeure partie de l'adsorption. Ces pores se présentent sous la forme d'espaces bidimensionnels entre deux plans cristallins parallèles, séparés par une distance intercalaire de 3 – 35 Å (Sarithchandran et al., 2021). Le diamètre des microcristallites est d'environ neuf fois la largeur d'un hexagone de carbone. La structure typique du charbon actif est tri-dispersée, ce qui signifie qu'il contient des micropores (rayons effectifs de 18 à 20 Å), des pores de transition (mésopores) (40 à 200 Å) et des macropores (500 à 20000 Å) (Cecen & Aktaş, 2011). Selon Dubinin (1966), seuls quelques-uns des micropores sont directement connectés à la surface externe de la particule de charbon. La plupart des structures poreuses de la particule de charbon sont disposées de la manière suivante : les macropores s'ouvrent directement sur la surface externe de la particule, les pores de transition se ramifient à partir des macropores, et les micropores, à leur tour, se ramifient à partir des pores de transition. Il est également important de noter que la surface spécifique des micropores représente généralement au moins 90% de la surface totale (Cecen & Aktaş, 2011).

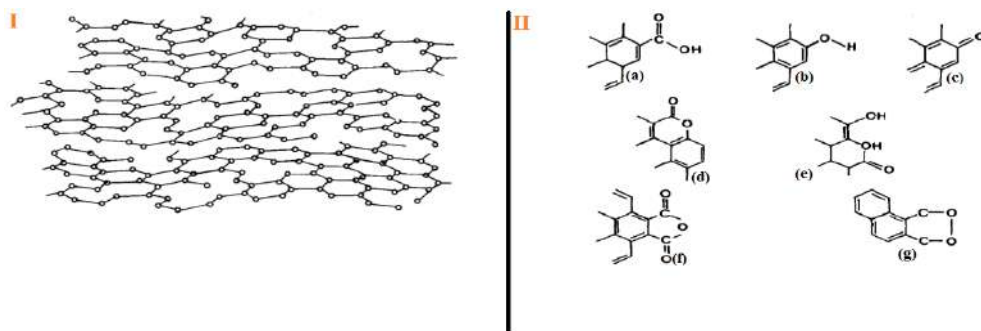




**Figure 12.** Représentation schématique de la porosité du charbon actif (Rodríguez-Reinoso & Molina-Sabio, 1998)

### III.4. La chimie de surface des charbons actifs

Les microcristallites de charbon actif sont reliées les unes aux autres par des groupes fonctionnels situés sur les plans de structure (**Fig. 13**). Par conséquent, les phénomènes d'adsorption se produisent sur les surfaces planes des microcristallites et plus précisément sur les groupes fonctionnels présents sur les bords des plans (Rodríguez-Reinoso & Molina-Sabio, 1998). L'adsorption sur les plans des microcristallites est principalement due aux forces de van der Waals, tandis que l'adsorption sur les bords des microcristallites est due à des liaisons chimiques (Rodríguez-Reinoso & Molina-Sabio, 1998).



**Figure 13. (I):** Illustration schématique de la structure proposée du carbone activé ; les groupes fonctionnels contenant de l'oxygène sont situés aux extrémités des systèmes d'anneaux graphitiques cassés (Rodríguez-Reinoso & Molina-Sabio, 1998). **(II):** Structure de certains oxydes de surface : **(a)** : acide carboxylique **(b)** : hydroxyle phénolique **(c)** : groupes carbonyle de type quinone **(d)** : lactone normale **(e)** : lactones de type fluoracéine **(f)** : anhydrides d'acide carboxylique **(g)** : peroxydes cycliques (Rodríguez-Reinoso & Molina-Sabio, 1998)

Les surfaces de charbon actif contiennent généralement une variété de complexes d'oxygène résultant des matières premières utilisées ainsi que de la chimisorption de l'oxygène durant le processus d'activation. Ces complexes d'oxygène à la surface du charbon actif se présentent principalement sous la forme de quatre types d'oxydes de surface acides, à savoir les groupes carboxyliques forts, carboxyliques faibles, phénoliques et carbonyles (Oubagaranadin & Murthy, 2011), ainsi que des groupes de base tels que les éthers cycliques. L'activation à des températures plus élevées conduit à une surface basique. La présence

d'oxydes de surface ajoute un caractère polaire aux charbons actifs. Le traitement thermique des carbones en atmosphère inerte ou sous vide permet d'éliminer ces groupes oxydes de surface (Oubagaranadin & Murthy, 2011)

Les groupes fonctionnels de surface jouent un rôle important dans l'adsorption de diverses molécules organiques. Par exemple, les composés aromatiques peuvent être adsorbés au niveau des oxygènes carbonylés à la surface du carbone grâce à un mécanisme de complexation donneur-accepteur (Sarithchandran et al., 2021). L'oxygène carbonyle agit en tant que donneur d'électrons, tandis que le cycle aromatique du soluté agit en tant qu'accepteur d'électrons. L'adsorption se produit également par liaison hydrogène des protons phénoliques avec des groupes fonctionnels de surface et par complexation avec les anneaux des plans microcristallites (Cecen & Aktaş, 2011).

En raison du niveau élevé d'imperfections structurelles dans les charbons actifs, il existe de nombreuses possibilités de réactions avec les atomes de carbone sur les bords des couches planes (Chen, 2017; Rodríguez-Reinoso & Molina-Sabio, 1998). Par conséquent, des groupes fonctionnels organiques contenant de l'oxygène, situés principalement sur les bords des systèmes d'anneaux graphitiques brisés, sont présents à la surface du carbone. (Chen, 2017).

Le charbon actif peut contenir des quantités importantes de minéraux, tels que des ions de calcium, de sulfate et de phosphate. Ces groupes, ainsi que les groupes fonctionnels de surface organiques acides ou basiques, ont une influence sur les propriétés de surface du charbon actif (Marsh & Reinoso, 2006). Le charbon actif contient également des cendres issues de la matière première, dont la quantité varie de 1 à 12%. Les cendres sont principalement constituées de silice, d'alumine, d'oxydes de fer et de métaux alcalins et alcalino-terreux. La présence de cendres dans le charbon actif augmente son hydrophilie, ce qui peut être bénéfique lors de son utilisation pour le traitement de l'eau, car cela empêche le PAC de coller sur les parois du réacteur en cas de forte teneur en cendres (Bansal & Goyal, 2005).

### **III.5. Les propriétés du charbon actif pouvant influencer l'adsorption**

#### **III.5.1. La surface de l'adsorbant**

L'étendue de l'adsorption est généralement considérée comme proportionnelle à la surface spécifique, qui est la proportion de la surface totale disponible pour l'adsorption. Les adsorbants plus finement divisés et plus poreux sont censés produire plus d'adsorption par unité de poids d'adsorbant (Kwiatkowski, 2011). La surface peut être caractérisée comme externe lorsqu'il s'agit de renflements ou de cavités de largeur supérieure à la profondeur, ou interne lorsqu'il s'agit de pores et de cavités de profondeur supérieure à la largeur (Kwiatkowski, 2011).

#### **III.5.2. La porosité de l'adsorbant**

Les performances d'adsorption dépendent de l'état d'accessibilité de la surface interne. La structure des pores est une propriété décisive des matériaux adsorbants. Le nombre total de pores, leur forme et leur taille déterminent la capacité et même le taux d'adsorption (Sarithchandran et al., 2021). L'importance des pores dans les processus d'adsorption dépend en grande partie de leur taille. La plupart des adsorbants solides possèdent une structure complexe constituée de pores de différentes tailles et formes. La porosité totale est

généralement classée en trois groupes. Selon la recommandation de l'IUPAC, les micropores sont définis comme des pores d'une largeur inférieure ou égale à 2 nm, les mésopores comme des pores d'une largeur comprise entre 2 et 50 nm, et les macropores comme des pores d'une largeur supérieure à 50 nm. Cette classification est largement acceptée dans la littérature sur l'adsorption (Cecen & Aktaş, 2011). Une autre classification concerne les ultramicropores, qui sont des pores d'une largeur inférieure à 0,7 nm (Marsh & Reinoso, 2006).

Le mécanisme d'adsorption à la surface des macropores ne diffère pas de celui des surfaces planes. Cependant, la surface spécifique des adsorbants microporeux est très petite, et l'adsorption sur cette surface est généralement négligée. De plus, la condensation capillaire de l'adsorbant ne se produit pas dans les macropores (Kwiatkowski, 2011). Les macropores n'adsorbent pas les petites molécules par volume, mais plutôt par surface. Par exemple, il a été observé que l'adsorption du phénol sur les macropores était moins significative que celle observée pour les méso- et micropores (Oubagaranadin & Murthy, 2011). Dans le cas des mésopores, la surface adsorbante revêt une signification physique distincte. L'adsorption monocouche et multicouche a lieu successivement à la surface des mésopores, et cette adsorption se déroule selon le mécanisme de condensation capillaire de l'adsorbant (Bansal & Goyal, 2005).

La surface spécifique, le volume des pores et la distribution de la taille des pores sont des paramètres fondamentaux permettant de caractériser les mésopores. Ces derniers, ainsi que les macropores, jouent un rôle essentiel dans le transport des molécules d'adsorbant à travers les micropores (Bansal & Goyal, 2005). Les tailles des micropores sont généralement comparables à celles des molécules d'adsorbant, ce qui permet à tous les atomes ou molécules de l'adsorbant d'interagir avec l'espèce adsorbée. Cette différence fondamentale entre l'adsorption dans les micropores, les mésopores et dans les macropores fait de l'adsorption dans les micropores essentiellement un processus de remplissage des pores. Le volume constitue ainsi le principal paramètre de contrôle de l'adsorption dans les micropores (Chowdhury, 2013). De plus, étant donné que la majeure partie de la surface totale se trouve dans les micropores et que la contribution des macropores à la surface totale est très faible, la contribution des micropores à l'adsorption devrait être plus élevée. En outre, l'énergie de sorption plus élevée dans les micropores en fait des sites d'adsorption davantage disponibles pour les matières organiques de poids moléculaire relativement bas (Chowdhury, 2013).

### **III.5.3. La taille des particules**

La taille des particules joue un rôle essentiel dans la cinétique d'adsorption des charbons actifs. En effet, une diminution de la taille des particules augmente l'accès à la surface du matériau et favorise une cinétique d'adsorption plus rapide (Perrich, 2018).

### **III.5.4. La valeur du pH**

La valeur du pH constitue un paramètre crucial pour les charbons actifs, reflétant leur caractère acide ou basique. Il est important de souligner que le choix de la méthode d'activation et du réactif utilisé ont également une influence significative sur le pH final du matériau (Perrich, 2018).

En effet, le pH influe de manière notable sur les processus d'adsorption en phase liquide, car il modifie la chimie et la charge de surface des matériaux. Ainsi, en milieu acide,

la surface des charbons actifs est chargée positivement, réduisant l'efficacité d'adsorption des cations en raison de la répulsion électrostatique (Bandosz, 2006).

### III.5.5. La chimie de Surface

Les performances d'adsorption sont étroitement liées aux caractéristiques chimiques de surface de l'adsorbant (Kwiatkowski, 2011). L'hétérogénéité de la surface du charbon actif est un paramètre important qui contribue significativement à sa capacité d'adsorption (Cecen & Aktaş, 2011). Cette hétérogénéité est principalement due à la présence de groupes oxygène en surface, bien qu'ils soient présents en quantités relativement faibles. Ces groupes oxygène affectent les propriétés de surface telles que l'acidité, la polarité ou l'hydrophobie et la charge de surface. La présence de ces groupes oxygène hétérogènes peut cependant réduire la capacité d'adsorption en raison de l'adsorption d'eau sur ces groupes par liaison hydrogène (Kwiatkowski, 2011). Des études ont montré que l'augmentation du nombre de groupes fonctionnels de surface contenant de l'oxygène augmente la polarité de la surface de carbone, ce qui accroît la sélectivité de la surface du charbon pour l'eau, entraînant la formation d'amas d'eau qui peuvent obstruer les pores du charbon (Hsu & Davies, 2017). Ces amas d'eau peuvent empêcher l'accès des polluants aux régions hydrophobes de la surface du carbone, réduire l'énergie d'interaction entre le polluant et la surface du carbone, et bloquer l'accès des polluants aux micropores. L'influence négative des oxydes de surface peut également être attribuée à l'épuisement de la bande p électronique des couches de type graphite, entraînant une diminution des forces d'interaction de van der Waals [18], ainsi qu'à une réduction de la polymérisation oxydative des phénols. D'autre part, les oxydes de surface constitués de groupes carbonyle améliorent l'adsorption des solutés aromatiques tels que le phénol et le naphthalène (Cecen & Aktaş, 2011).

### III.5.6. L'humidité

La teneur en humidité du charbon actif est un paramètre important qui peut avoir un impact sur ses performances. Elle est généralement mesurée selon la norme ASTM D2867 en utilisant une méthode de perte de poids après calcination à 150 °C et séchage à un poids constant pendant 3 heures. La teneur en humidité peut augmenter pendant le stockage, ce qui peut affecter les propriétés d'adsorption du charbon actif. Il est recommandé d'avoir un taux d'humidité idéal compris entre 3 et 6% (Bandosz, 2006).

### III.5.7. La densité Apparente

La densité apparente est un paramètre important qui peut affecter l'activité volumique du charbon actif. Elle est définie comme la masse des particules du charbon actif divisée par le volume total qu'elles occupent, y compris le volume des particules, le volume des pores internes et le volume des vides intra-particulaires (Oubagaranadin & Murthy, 2011).

Bien que la densité apparente n'affecte pas l'adsorption par unité de poids, elle peut avoir un impact sur l'adsorption par unité de volume. Ainsi, une densité apparente plus élevée est généralement associée à une activité volumique plus importante et peut indiquer un charbon actif de meilleure qualité (Oubagaranadin & Murthy, 2011).

### III.5.8. La teneur en cendres

Les cendres totales constituent une mesure de la teneur en oxyde minéral du charbon actif en termes de poids. Cette mesure est réalisée en convertissant les constituants minéraux en oxydes respectifs à une température de 800 °C (Cecen & Aktaş, 2011). Les cendres sont principalement composées de silice et d'aluminium, et la quantité présente dépend de la matière première utilisée pour fabriquer le charbon actif (Sarathchandran et al., 2021).

Les analyses de cendres totales sont également un indicateur de qualité du charbon. Une teneur élevée en cendres peut indiquer un dépôt de calcium, d'aluminium, de manganèse ou de fer sur le charbon actif, ou la présence de sable (Hsu & Davies, 2017).

La teneur en cendres du charbon actif représente la partie inerte, amorphe, inorganique et inutilisable du matériau (Sarathchandran et al., 2021). Elle devrait idéalement être aussi faible que possible, car la qualité du charbon actif augmente à mesure que la teneur en cendres diminue (Hsu & Davies, 2017).

### III.6. Régénération et Réactivation du Charbon Actif

La capacité d'adsorption des charbons diminue progressivement lors de leur utilisation. Lorsque la qualité de l'effluent traité atteint les normes minimales de qualité de l'eau, le charbon épuisé doit être régénéré, réactivé ou éliminé (Salvador et al., 2015). L'utilisation de charbon actif implique un investissement important en capital et des coûts d'exploitation élevés, tant pour les opérations en batch que pour les colonnes, principalement en raison du besoin de régénération. La régénération des adsorbants usés est la partie la plus difficile et la plus coûteuse de la technologie d'adsorption, représentant environ 75% du coût total d'exploitation et de maintenance (Salvador et al., 2015). La régénération implique l'élimination des contaminants retenus par le charbon sans détruire les contaminants. La réactivation consiste à détruire les contaminants et à réactiver le charbon, ce qui se produit généralement à des températures très élevées. Si la régénération du charbon usé n'est pas possible ou si le charbon est irréversiblement contaminé par la substance adsorbée, il doit être éliminé. L'utilisation accrue des charbons actifs s'est accompagnée du développement et de l'application plus large d'un certain nombre de nouveaux processus de régénération. Les techniques conventionnelles les plus couramment utilisées sont la régénération thermique, chimique et électrochimique (El Gamal et al., 2018).

La régénération du charbon actif est principalement réalisée par des moyens thermiques. La volatilisation thermique se réfère généralement au processus de séchage, de désorption thermique et de traitement à haute température en présence d'une quantité limitée de gaz oxydants tels que la vapeur d'eau, les gaz de combustion et l'oxygène (Chowdhury, 2013). Au cours de ce processus, la matière organique à l'intérieur des pores du charbon est oxydée et éliminée de la surface du charbon (Larasati et al., 2020). Les deux méthodes de régénération les plus couramment utilisées impliquent l'utilisation de fours rotatifs et de fours à foyer multiple. Environ 5 à 10% du carbone est détruit pendant le processus de régénération, ce qui doit être remplacé par du carbone neuf (Guo & du, 2012; Larasati et al., 2020). La capacité du charbon régénéré est légèrement inférieure à celle du charbon neuf. Une régénération répétée dégrade les particules de carbone jusqu'à ce que l'équilibre soit finalement atteint, offrant des performances prévisibles à long terme du système.



L'adsorption par oscillation de pression est une méthode courante de régénération, impliquant l'application d'une faible pression pour désorber les contaminants de la phase solide. D'autres procédés courants impliquent l'utilisation de vapeur, de micro-ondes, de radiateurs encastrés ou d'un gaz inerte chaud pour la volatilisation des contaminants adsorbés (Foo Keng & B.H., 2009). Les procédés de régénération par oscillation thermique, également appelés régénération par oscillation de pression, sont couramment utilisés pour désorber les composés organiques volatils (COV) ayant de faibles pressions de vapeur. Après la désorption, les contaminants sont récupérés sous forme liquide par condensation (Ledesma et al., 2015). Cependant, le processus de régénération produit un flux de déchets qui nécessite un traitement ultérieur (El Gamal et al., 2018). Les systèmes de destruction/lavage thermique sont utilisés dans la plupart des cas pour régénérer ou réactiver le charbon actif. À des températures élevées (typiquement supérieures à 800 °C), les contaminants organiques sont détruits pendant le processus de régénération. Les pertes de carbone pendant la réactivation peuvent être maintenues à un niveau compris entre 3 et 15% (El Gamal et al., 2018).

Une autre méthode de régénération est la régénération par oxydation à l'air humide (WAO), qui est une réaction en phase liquide dans l'eau. Cette méthode utilise de l'oxygène dissous pour oxyder les contaminants sorbés à des températures modérées de 205 à 260 °C et à des pressions comprises entre 50 et 70 bars. Le processus convertit les contaminants organiques en CO<sub>2</sub>, en eau et en acides organiques à chaîne courte, tandis que les constituants inorganiques sorbés tels que les métaux lourds sont convertis en formes stables et non lixiviantes qui peuvent être séparées du carbone régénéré (El Gamal et al., 2018; Ledesma et al., 2015).

La régénération du charbon actif peut également être réalisée à l'aide de réacteurs électrochimiques qui sont constitués d'une anode, d'une cathode et d'une électrode de référence immergées dans un électrolyte. D'autres méthodes physico-chimiques de régénération comprennent l'extraction en solution aqueuse avec du NaOH, l'extraction avec des solvants organiques traditionnels et l'extraction avec du dioxyde de carbone supercritique (Srivastava & Tyagi, 1995). La régénération présente divers avantages, notamment la réduction des problèmes de gestion des déchets solides liés au charbon usé et une diminution conséquente des coûts liés à son remplacement. Cependant, la régénération peut entraîner une pollution de l'air, car les émissions atmosphériques provenant des fours de régénération thermique peuvent contenir des particules et des matières organiques volatiles, ainsi que du monoxyde de carbone résultant d'une combustion incomplète (Kow et al., 2016; Salvador et al., 2015). Par conséquent, des postcombustions et des épurateurs sont généralement nécessaires pour traiter les gaz d'échappement (Foo Keng & B.H., 2009). De plus, la régénération thermique est une méthode énergivore, nécessitant ainsi de grandes quantités d'énergie. Les adsorbants à charbon actif doivent être équipés de mécanismes appropriés pour éliminer le charbon usé et le remplacer par du charbon vierge ou régénéré, qui est généralement transporté sous forme de suspension hydraulique par pompage (Cecen & Aktaş, 2011).

### **III.7. L'adsorption des fluorures sur des différents types d'adsorbants**

Plusieurs études antérieures ont examiné l'adsorption de fluorure sur divers types d'adsorbants, certains s'avérant très efficaces tandis que d'autres ont montré des résultats

insatisfaisants. Pour récapituler les types d'adsorbants étudiés et les conclusions concernant leur efficacité, nous présentons ci-dessous une synthèse des travaux scientifiques antérieurs sur l'adsorption de fluorure.

### III.7.1. Le chitosane

Le chitosane est une ressource renouvelable couramment utilisée, possédant différents types de groupes fonctionnels qui peuvent être modifiés pour améliorer sa capacité d'adsorption. Parmi les différentes approches de modification, l'imprégnation d'ions métalliques et le revêtement de matériaux biologiques spécifiques sont actuellement les principales méthodes (Miretzky & Cirelli, 2009). Bien que la méthode d'imprégnation d'ions métalliques confère aux matériaux plus de types de groupes fonctionnels, tels que les groupes hydroxyles et les liaisons de coordination des oxydes métalliques, le taux d'élimination des biosorbants à base de chitosane dans un environnement alcalin est très faible en raison de la rupture des liaisons de coordination et de la libération d'ions métalliques. Même dans des conditions acides, les ions métalliques imprégnés dans les biosorbants ont une efficacité élevée pour éliminer le fluorure uniquement dans une plage de pH relativement étroite, et le processus d'élimination du fluorure est affecté par d'autres anions présents (Miretzky & Cirelli, 2009).

**Mohammadi et al.** (Mohammadi et al., 2019) ont éliminé simultanément le fluorure, le nitrate et le phosphate dans une solution aqueuse en préparant un adsorbant de chitosane carboxylé modifié avec des nanoparticules ferromagnétiques. Lorsque la dose d'adsorbant était de 2 g/l à pH 3, la capacité d'adsorption maximale atteignait 1,2187 mg/g à partir d'une concentration initiale en fluorure de 5 mg/l.

**Abtahi et al.** (Abtahi et al., 2017) ont synthétisé deux adsorbants PACI-ChI et PACI-Ch II sur la base de rapports pondéraux chitosane/aluminium de 0,5 à 1,0, respectivement. Les capacités maximales d'élimination du fluorure pour PACI-ChI (pH 8) et PACI-Ch II (pH = 7,5) étaient respectivement de 150,7 mg/g et 162,4 mg/g. De plus, le coagulant chlorure de polyaluminium-chlore a montré une élimination très efficace du fluorure et de faibles niveaux de résidus d'aluminium (principalement inférieurs à 0,2161 mg/l) dans une large gamme de conditions opératoires.

### III.7.2. Les micro-organismes

Les micro-organismes ont la capacité de développer une résistance à la biosorption de divers polluants grâce aux groupes de liaison pour les polluants toxiques présents dans leur paroi cellulaire bactérienne, tels que le sulfhydryle, le phosphate, le carboxylate et l'amine, qui facilitent les interactions avec les ions métalliques (W. Yang et al., 2017). Au cours des dernières décennies, les micro-organismes ont joué un rôle central dans la biosorption des polluants présents dans l'eau polluée. Dans la littérature existante, l'utilisation de micro-organismes comme supports pour les adsorbants d'élimination du fluorure est courante. Toutefois, leur efficacité d'élimination est faible, et les types de micro-organismes pouvant être utilisés comme porteurs sont peu nombreux, ce qui limite leur efficacité pour l'élimination du fluorure. Par conséquent, comme pour d'autres procédés à base de biomasse, les biomasses utilisées dans ce contexte ont été améliorées en utilisant des matériaux de



chargement pour augmenter leur efficacité. Cependant, des problèmes subsistent dans les applications pratiques, tels que les étroites plage de pH et le faible rendement en présence d'anions concurrents, qui limitent leur utilisation (W. Yang et al., 2017).

**Yang et al.** (W. Yang et al., 2017) ont développé des matériaux nanocomposites d'alumine supportée par le mycélium (FHSA), qui présentent une surface spécifique très accessible pour l'adsorption du fluorure. Les résultats des expériences d'adsorption ont montré une efficacité élevée dans une plage de pH de 3 à 10, avec un rendement d'élimination du fluorure supérieur à 66,3%. La capacité d'adsorption maximale de FHSAA était de 105,60 mg/g, ce qui était beaucoup plus élevé que celui des nanoparticules d'alumine (50,55 mg/g) et des hyphes fongiques purs (22,47 mg/l). L'adsorption du fluorure sur le FHSAA était principalement due aux liaisons hydrogène entre les  $\text{NH}_2$  protonés et les ions fluorure.

**Liu et al.** (J. Liu et al., 2022) ont constaté que *Cupriavidus* était capable d'effectuer une précipitation de calcium induite par des microbes pour éliminer le fluorure dans des conditions aérobies et anaérobies. Le taux d'élimination de  $\text{F}^-$  en conditions anaérobies atteignait 87,52%, ce qui était supérieur à celui en conditions aérobies (50,17%).

Le *Pseudomonas sp* est un bacille à Gram négatif droit ou légèrement incurvé, une bactérie anucléaire et chimiotrophe, largement répandue dans la nature, tel que le sol, l'eau, les aliments et l'air. Les polysaccharides extracellulaires produits par la surface bactérienne et les cellules de *Pseudomonas sp* peuvent être utilisés comme sites de nucléation pour les minéraux en échangeant des protons et du  $\text{Ca}^{2+}$ . De plus, les interactions électrostatiques entre les cellules et les cations métalliques, ainsi que les canaux de transport du calcium, jouent également un rôle essentiel dans la bioméminéralisation (Z. Wang et al., 2021). Le *Pseudomonas sp* est souvent utilisé pour éliminer les polluants tels que le fluorure, l'ammoniac, l'azote et les cations métalliques. Cette utilisation permet non seulement de réduire les coûts, mais également de récupérer des ressources précieuses avec un grand potentiel pour contrôler la pollution des eaux souterraines.

Récemment, **Wang et al.** (Z. Wang et al., 2021) ont isolé la *Pseudomonas sp* pour éliminer le fluorure, le nitrate et le calcium. L'efficacité d'élimination du fluorure était de 87,49%, lorsque le pH était de 6,90 et que les concentrations initiales de  $\text{F}^-$  et de  $\text{Ca}^{2+}$  étaient respectivement de 1,99 mg/l et 201,88 mg/l. L'adsorption chimique et la coprécipitation avec le sel de calcium étaient responsables de l'élimination du fluorure.

### III.7.3. Les matières végétales lignocellulosiques

Les matières végétales lignocellulosiques représentent une source prometteuse pour l'élimination des ions fluorures de l'eau. Elles contiennent divers groupes fonctionnels capables de capturer ces ions. En comparaison avec les adsorbants alternatifs, les biomatériaux lignocellulosiques sont considérés comme peu coûteux (George & Tembhurkar, 2018).

Dans une étude menée par **George et al.** (George & Tembhurkar, 2018), la matière lignocellulosique de l'arbre de Banyan a été évaluée pour son efficacité à éliminer les ions fluorures de l'eau souterraine. L'adsorption a atteint un taux d'environ 90% lorsque la concentration initiale en fluorure était de 5 mg/l à un pH de 7. La teneur en fluorure dans l'eau traitée a satisfait les normes de potabilité.

Dans une autre étude, **Jebessa et al.** (Meshesha Tulu et al., 2018) ont utilisé de la poudre de coquille d'arachide comme matière première pour préparer un adsorbant. Lorsque la concentration initiale en fluorure était de 10 mg/l à un pH de 3, l'efficacité d'adsorption était de 82,3%. La capacité d'adsorption était également excellente, atteignant 22,6 mg/g.

Enfin, **Collivignarelli et al.** (Collivignarelli et al., 2020) ont étudié l'utilisation de résidus de palmier pour l'adsorption des ions fluorures. Bien que le résidu de palmier activé ait montré une surface très élevée et une capacité d'adsorption excellente, les expériences ont été menées uniquement à l'échelle du laboratoire avec de l'eau synthétique. Ainsi, une industrialisation de cette méthode nécessiterait davantage d'études et d'investigations.

#### III.7.4. Les adsorbants à base d'aluminium

**Ku & Chiou.** (Ku & Chiou, 2002), ont mené une étude sur les effets de différents facteurs opérationnels sur l'élimination du fluorure de la solution aqueuse en utilisant de l'alumine comme adsorbant. Ils ont constaté que l'efficacité d'élimination du fluorure dépendait considérablement du pH de la solution, et que le pH optimal pour une élimination maximale du fluorure (16,3 mg/g) se situait entre 5 et 7. Les résultats ont montré que l'adsorption du fluorure était retardée dans les solutions acides en raison de la répulsion électrostatique. Lorsque le pH de la solution était supérieur à 7,0, l'adsorption du fluorure par l'alumine était réduite, en raison de la répulsion électrostatique des ions fluorure sur la surface chargée négativement de l'alumine, ainsi que de la compétition pour les sites actifs par des quantités excessives d'ions hydroxydes. De plus, la présence de sulfate perturbait la capacité d'adsorption de l'alumine pour le fluorure dans les solutions neutres et acides. Les modèles isothermes de Langmuir et Freundlich ont bien décrit les comportements à l'équilibre des processus d'adsorption.

**Ghorai & Pant.** (Ghorai & Pant, 2005), ont mené une étude sur l'élimination du fluorure en utilisant de l'alumine activée (AA) dans des opérations par lots. Ils ont obtenu une capacité d'adsorption de 1450 mg/kg à pH 7, et ont observé que le pourcentage d'élimination du fluorure augmentait dans la plage de pH de 4 à 7 et diminuait par la suite. Ils ont également constaté que les silicates et les ions hydroxydes étaient en concurrence avec les ions  $F^-$  pour les sites d'échange d'alumine à pH supérieur à 7, tandis que des complexes alumino-fluorés solubles se formaient à pH inférieur à 7, ce qui entraînait la présence d'ions aluminium dans l'eau traitée.

Les auteurs ont observé une saturation précoce et une élimination plus faible du fluorure à un débit plus élevé et à une concentration plus élevée. Ils ont également constaté une diminution marginale de la capacité d'absorption après chaque cycle de régénération. La procédure de régénération a abouti à une efficacité de 85% avec le grade d'AA étudié, mais une perte de 5% de la capacité d'absorption de l'AA a été observée après cinq cycles. Les mêmes auteurs ont également utilisé de l'alumine activée granulée pour la sorption du fluorure et ont observé une élimination maximale de 69,5% à pH 7, indépendamment de la dose de sorbant et de la concentration initiale en fluorure. La capacité de sorption maximale de Langmuir a été trouvée à 2,41 mg/g.

**Shimelis et al.** (Beneberu et al., 2006), ont réalisé une étude comparative des capacités d'adsorption de l'alumine hydratée non traitée (UHA) et de l'alumine hydratée traitée

thermiquement (THA), obtenues à partir de l'hydrolyse de sulfate d'aluminium fabriqué localement, pour l'élimination du fluorure dans une solution aqueuse. Les résultats ont montré que l'efficacité d'élimination du fluorure a augmenté avec l'augmentation du dosage d'adsorbant. Les rendements d'adsorption de fluorure ont augmenté avec l'augmentation de la température de traitement thermique jusqu'à 200°C, mais une augmentation supplémentaire de la température a entraîné une efficacité d'élimination plus faible. Dans une colonne à lit d'adsorbant, un traitement à 300 °C a été considéré comme la valeur optimale. Les deux types d'alumine hydratée ont montré une efficacité de défluoruration élevée dans une plage de pH de 4,0 à 9,0. Les données d'adsorption ont bien correspondu au modèle isotherme de Freundlich, avec une capacité minimale de 23,7 mg F<sup>-</sup>/g pour le THA et 7,0 mg F<sup>-</sup>/g pour l'UHA. Les résultats des expériences sur colonne à lit de THA ont indiqué que 4,5 g de THA pouvaient traiter 6 litres d'eau contenant 20 mg/l de F<sup>-</sup> avant la percée.

### III.7.5. Les adsorbants à base de Calcium

Des recherches approfondies ont été menées pour l'élimination du fluorure en utilisant divers sels de calcium, car le calcium présente une forte affinité pour l'anion fluorure.

**Turner et al.** (Turner et al., 2005), ont étudié l'élimination du fluorure en utilisant du calcaire concassé (calcite pure à 99%) et des solutions contenant des concentrations élevées de fluorure allant de 3 à ~2100 mg/l. Les auteurs ont pu confirmer que l'élimination du fluorure des systèmes aqueux se produit par une combinaison de réactions d'adsorption de surface et de précipitation, le degré d'élimination dépendant de la surface de la calcite.

Les résultats ont montré que l'adsorption du fluorure s'est produite immédiatement sur toute la surface de la calcite, produisant une précipitation de la fluorite. La chaux vive activée et la chaux vive ordinaire ont également été évaluées pour leurs performances en tant qu'adsorbants pour l'élimination du fluorure des solutions aqueuses. Sous des conditions optimales de la solution synthétique, l'élimination du fluorure était de 80,6% lorsque la concentration initiale en fluorure était de 50 mg/l. La capacité maximale de sorption de la chaux vive activée pour le fluorure était de 16,67 mg/g selon le modèle de Langmuir. Les micrographies de microscopie électronique à balayage (MEB) et les études de diffraction des rayons X (DRX) ont révélé que l'élimination du fluorure était principalement due à la chimisorption et à la précipitation. Les anions ont réduit l'adsorption du fluorure dans l'ordre suivant :  $PO_4^{3-} > SO_4^{2-} > NO_3^-$ .

### III.7.6. Les adsorbants à base de fer

Les matériaux à base de fer ont été largement étudiés pour leur capacité à éliminer le fluorure, en raison de leur forte affinité pour cet anion. Cependant, la plupart des adsorbants testés pour l'élimination du fluorure sont destinés à être utilisés dans l'eau potable et ne sont pas stables à des valeurs de pH extrêmes, sauf si le pH est ajusté. Ainsi, le traitement des eaux usées industrielles contenant un excès de fluorure est un problème majeur.

Dans cette optique, la schwertmannite, un matériau ferrique stable à faible pH et possédant des propriétés magnétiques, a été utilisée par **Eskandarpour et al.** (A et al., 2008) pour le traitement des eaux usées contaminées par le fluorure. Les résultats ont montré que la capacité d'adsorption maximale de la schwertmannite pour le fluorure était de 50,2 à 55,3 mg/g à différentes températures, selon le modèle de Langmuir. De plus, les résultats de

modélisation expérimentale et d'équilibre ont indiqué que l'élimination du fluorure par la schwertmannite était insensible aux changements de température de la solution. L'adsorption maximale a été obtenue à un pH de 3,7 et a diminué avec l'augmentation du pH. L'absorption de fluorure à  $\text{pH} \leq 3,7$  a été attribuée au caractère faiblement ionisé de l'acide fluorhydrique (HF), tandis qu'à  $\text{pH} > 3,7$ , les sites de réaction sont devenus déprotonés, ce qui a entraîné une réduction de l'adsorption du fluorure en raison de l'augmentation des forces répulsives entre les ions fluorure chargés négativement et les sites déprotonés.

**Mohapatra et al.** (Mohapatra et al., 2010), ont présenté une nouvelle méthode de synthèse pour la production de goéthite de taille nanométrique, utilisant du sulfate d'hydrazine comme additif. Ils ont démontré que l'élimination du fluorure a atteint un maximum dans un intervalle de pH compris entre 6 et 8, ce qui témoigne de l'applicabilité de cet adsorbant pour les systèmes d'eau naturels. Ils ont également obtenu une capacité d'adsorption élevée de 59 mg  $\text{F}^-/\text{g}$  de géothite. L'hétérogénéité de la surface de l'adsorbant a été confirmée grâce à la correspondance des données de l'isotherme avec le modèle de Freundlich. Cependant, la présence d'anions concurrents tels que le chlorure et le sulfate a entravé l'élimination du  $\text{F}^-$ .

**Liu et al.** (Q. Liu et al., 2010), ont également étudié l'élimination du  $\text{F}^-$  en utilisant de la sidérite synthétique, qui s'est révélée être un sorbant potentiel pour l'adsorption de l'arsenic. Les expériences en lots ont montré que la sidérite synthétique présentait une capacité d'adsorption élevée pour l'élimination du  $\text{F}^-$ , allant jusqu'à 1,775 mg/g, avec un dosage d'adsorbant de 5 g/l et une concentration initiale en  $\text{F}^-$  de 20 mg/l à 25 °C. La présence de  $\text{Cl}^-$  et de  $\text{NO}_3^-$  a eu peu d'effet sur l'adsorption du  $\text{F}^-$ , tandis que la présence de  $\text{PO}_4^{3-}$  a significativement affecté l'élimination du  $\text{F}^-$  de la solution aqueuse. Les auteurs ont expliqué le mécanisme d'élimination du  $\text{F}^-$  par la sidérite synthétique à l'aide des résultats de la MEB et de la DRX. L'efficacité élevée de la sidérite synthétique dans l'élimination du  $\text{F}^-$  a été attribuée à l'adsorption du  $\text{F}^-$  sur la goéthite fraîche présentant une grande surface spécifique. La co-précipitation de l'hydroxyde ferrique avec le fluorure, provoquée par la dissolution de la sidérite synthétique vierge et l'oxydation subséquente de  $\text{Fe}^{2+}$ , a également contribué à la fixation du  $\text{F}^-$  sur l'adsorbant.

#### III.7.7. Matériaux naturels

**Sivasamy et al.** (Sivasamy et al., 2001), ont évalué l'efficacité d'adsorption de trois sorbants à base de charbon, de lignite (LN), de coke fin (FC) et de charbon bitumineux (BC) pour éliminer le fluorure dans l'eau. Les résultats ont montré que la FC et la BC avaient une capacité d'élimination plus élevée du  $\text{F}^-$  à pH acide, tandis que la plage de pH optimale pour l'adsorption de  $\text{F}^-$  dans l'eau était de 6 à 12 pour le LN. L'efficacité d'élimination du  $\text{F}^-$  des trois sorbants était de 77,0% à 85,0% à une concentration de  $\text{F}^-$  de 90 mg/dm<sup>3</sup>. Les capacités d'adsorption des adsorbants à base de charbon variaient entre 6,9 et 7,44 mg/g.

**Borah & Dey.** (Borah & Dey, 2009), ont examiné la défluoruration des eaux souterraines à l'aide de charbon d'Assam. La dose optimale d'adsorbant s'est avérée être de 1,25 g/100 ml avec une élimination de  $\text{F}^-$  de 85%. Les résultats ont montré que la taille des particules affectait également l'adsorption du  $\text{F}^-$ , et la taille effective des particules était de 72  $\mu\text{m}$ .

**Janardhana et al.** (Janardhana et al., 2007), ont adapté le mode d'adsorption en flux descendant continu à température ambiante pour la défluoruration de l'eau potable à l'aide de charbons actifs imprégnés de zirconium. Les résultats ont montré que la capacité d'adsorption de  $F^-$  des charbons actifs imprégnés était 3 à 5 fois supérieure à celle du charbon actif ordinaire. Le charbon de bois de fibre de coco imprégné d'ions de zirconium (ZICFC) a montré une absorption maximale de  $F^-$ , suivi des charbons de coquille d'arachide et de coquille de noix de coco en raison de leur grande surface spécifique.

**Moges et al.** (Moges et al., 1996), ont étudié l'utilisation de copeaux d'argile cuite comme milieu alternatif pour la défluorisation de l'eau. Les résultats de leur étude ont montré que la quantité maximale de  $F^-$  éliminée après l'équilibrage était d'environ 90 et 80% pour des solutions maintenues à pH 3 et 9, respectivement. L'efficacité d'élimination du  $F^-$  a été évaluée à 200 mg  $F^-$ /kg pour 30 g d'adsorbant et à 76 mg  $F^-$ /kg pour 240 g d'adsorbant. Les argiles sud-africaines ont également été utilisées comme adsorbants pour la défluoruration de l'eau, en association avec d'autres matériaux tels que la bauxite, la latérite, la palygorskite, la bentonite et la kaolinite.

**Karthikeyan et al.** (Karthikeyan et al., 2005), ont mené une étude sur l'utilisation de l'argile montmorillonite pour l'élimination du  $F^-$ . Ils ont constaté que l'adsorption de  $F^-$  était maximale à pH 2 et diminuait avec l'augmentation du pH. Les particules de taille 75  $\mu m$  ont montré le pourcentage maximal d'adsorption de  $F^-$  par rapport aux autres tailles de particules. La capacité de sorption maximale de Langmuir pour le  $F^-$  a été estimée à 1,910 mg/g à différentes températures. Seule la présence de  $HCO_3^-$  a eu un effet négatif sur l'élimination du  $F^-$ . L'adsorption s'est produite à la surface de l'argile, ainsi que par le modèle de diffusion intraparticulaire du matériau absorbant. Les études de diffraction des rayons X ont confirmé le dépôt de fluorure à la surface de l'argile, tandis que les études IRTF ont montré l'implication du groupe hydroxyle présent à la surface dans l'interaction d'adsorption.

**Sarkar et al.** (Sarkar et al., 2006), ont étudié l'effet de différentes variables opérationnelles sur la fonction mécaniste de la latérite pour l'élimination du  $F^-$ . Le  $pH_{pzc}$  de la latérite a été évalué à 3,98, montrant son rôle dans l'adsorption du  $F^-$ . L'abaissement du pH a amélioré l'élimination du  $F^-$  de la solution. L'adsorption de  $F^-$  a diminué de 0,2014 à 0,1586 mg/g lorsque le pH de la solution est passé de 2,1 à 6,7, puis a diminué lors d'une nouvelle augmentation du pH au-dessus de 7,5. La capacité de sorption de Langmuir de la latérite pour le  $F^-$  était de 0,8461 mg/g à 303°K.

**Gogoi & Baruah.** (Gogoi & Baruah, 2008), ont examiné l'élimination du  $F^-$  en utilisant de l'argile kaolinite activée à l'acide. L'activation de l'argile a été effectuée en utilisant de l'acide sulfurique. L'argile a montré une adsorption maximale du  $F^-$  en raison de la disponibilité d'une plus grande surface spécifique sur la surface adsorbante. Les résultats ont montré que le pH optimal pour l'élimination du  $F^-$  était de 4. De plus, la capacité de sorption maximale de Langmuir de l'argile activée à l'acide pour le fluorure a varié entre 0,0450 et 0,0557 mg/g à différentes températures. En outre, l'argile de kaolinite activée à l'acide s'est avérée être plus efficace pour la défluoruration que la kaolinite brute.

La recherche menée par **Kamble et al.** (Kamble et al., 2009) a porté sur la modification de l'argile bentonite avec des atomes électro-positifs, tels que le lanthane, le magnésium et le manganèse, dans le but d'améliorer sa capacité d'adsorption des ions  $F^-$

présents dans l'eau potable. Les résultats ont montré que la bentonite (La) à 10% avait une capacité d'absorption de  $F^-$  plus élevée que la bentonite Mg, la bentonite Mn et l'argile bentonite brute pour la défluoridation de l'eau potable. La capacité d'adsorption maximale de la bentonite (La) à 10% s'est révélée être de 1,4 mg/g à une dose d'adsorbant de 1,0 g/l. L'absorption du  $F^-$  était plus élevée à un pH acide qu'à un pH alcalin, et l'élimination maximale du  $F^-$  a été observée à un pH de 5. Cela s'explique par la compétition pour les sites actifs de l'adsorbant par une quantité excessive d'ions hydroxydes à un pH plus élevé, ce qui diminue l'élimination du  $F^-$ . En présence de cations, l'absorption du  $F^-$  a été améliorée en raison de l'augmentation de la quantité de charge positive sur les surfaces d'oxyde et/ou de la formation d'une surface chargée positivement. Enfin, la capacité de sorption maximale de Langmuir de la bentonite (La) à 10% pour le  $F^-$  a été rapportée à 4,24 mg/g.

#### IV. Conclusion

En guise de synthèse, ce chapitre a permis d'approfondir la compréhension du phénomène d'adsorption par le biais d'une revue des données bibliographiques disponibles. Les différences entre les deux types d'adsorption, à savoir physique et chimique, ont été clairement définies. Par ailleurs, quatre étapes de transfert ont été identifiées pour l'adsorption d'un soluté sur un solide poreux, tout en examinant les modèles cinétiques qui décrivent le mécanisme de transport de l'adsorbat dans les particules d'adsorbant. La modélisation de l'équilibre d'adsorption a également été traitée pour décrire la répartition de l'adsorbat à l'équilibre entre le solvant et la phase solide, ainsi que les valeurs thermodynamiques associées au phénomène d'adsorption. Enfin, il a été souligné que la capacité d'adsorption est influencée par divers facteurs liés à l'adsorbant, à l'adsorbat et à des facteurs externes, et que la compréhension de ces facteurs est essentielle pour la mise en place et le dimensionnement d'une installation d'adsorption à l'échelle réelle.

Ce chapitre a également fourni un aperçu complet sur les adsorbants en générale et le charbon actif en particulier, y compris ses méthodes de préparation, ses propriétés structurales et textuelles, ainsi que ses caractéristiques physico-chimiques. Les méthodes de régénération du charbon actif ont également été abordées et discutées en détail. Une synthèse bibliographique des études antérieures portant sur l'adsorption des fluorures sur plusieurs types d'adsorbants a également été présentée. Les résultats ont montré que le charbon actif est un adsorbant efficace pour l'élimination des ions  $F^-$  de l'eau, et que ses performances peuvent être améliorées en modifiant ses propriétés textuelles et en optimisant les conditions de l'opération d'adsorption. En conclusion, le charbon actif est une option viable pour l'élimination des ions  $F^-$  de l'eau, mais les conditions de l'opération d'adsorption doivent être soigneusement optimisées pour maximiser son efficacité.

## **Chapitre 4 :**

### ***Propriétés et caractéristiques des zones d'étude***



## I. Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude de la géologie, de la géomorphologie, de l'hydrogéologie, de l'hydrologie et de la climatologie des régions de Biskra, Touggourt et Ouargla en Algérie. Ces trois régions sont situées dans une zone semi-aride de l'Algérie, où les conditions climatiques et géologiques peuvent avoir un impact sur la concentration des ions fluorures présente dans les eaux souterraines de ces trois régions.

Nous allons explorer la différente caractéristique géologique et géomorphologique des trois régions, telles que les formations sédimentaires, ainsi que les reliefs. L'hydrogéologie et l'hydrologie de la région sont également des éléments clés de cette étude, avec un accent particulier sur la nappe Continental Intercalaire et du complexe terminal. Enfin, nous allons examiner la climatologie des trois régions.

Dans l'ensemble, ce chapitre vise à fournir une analyse détaillée et complète des caractéristiques géologiques, géomorphologiques, hydrogéologiques, hydrologiques et climatologiques de ces trois régions, en examinant leur impact sur la teneur des fluorures dans les eaux souterraines de ces régions.

## II. La region de Biskra

### II.1. Généralités sur la wilaya de Biskra

Tableau 9. Généralités sur la wilaya de Biskra

<b>Situation</b>	Sud-Est
<b>Distance par rapport à la capitale</b>	480 km
<b>Superficie</b>	21671 km <sup>2</sup>
<b>Altitude</b>	128 m
<b>Cordonnées lambert</b>	Latitude : 34,48 (N) Longitude : 05,44 E
<b>Wilayas avoisinantes</b>	- La Wilaya de Batna au Nord - La Wilaya de M'sila au Nord-Ouest - La Wilaya de Khenchela au Nord-Est. - La Wilaya de Touggourt au Sud. - La Wilaya de Djelfa au Sud-Ouest. - Les Wilayas d'El-Oued et Ouled Djellal au Sud-Est
<b>Communes</b>	- La commune de Branis au Nord. - La commune d'El Outaya au Nord-Ouest. - La commune de Chetma à l'Est. - La commune de Sidi Okba au Sud-Est. - La commune d'Oumache au Sud-Ouest. - La commune d'El Hadjeb à l'Ouest.

### II.2. La géologie et la géomorphologie de la région de Biskra

La région de Biskra, faisant partie du Sahara septentrional, est considérée comme une zone de transition structurelle et sédimentaire située entre la région des plaines effondrées au sud et la partie montagneuse au nord (**Fig. 14**). Selon les recherches récentes, les derniers anticlinaux à apparaître au sud de l'Atlas saharien se trouveraient dans la région de Biskra (Centre de Recherche Scientifique et Technique sur les régions arides, 2012). De plus, Les

"flexures sahariennes", identifiées par la tectonique atlasique comme une série de plis et de failles orientés vers l'ouest, servent de transition entre le domaine atlasique et le domaine saharien nord. La zone est principalement composée de calcaire crétacé et de marne avec des interactions de gypse, et ses frontières sont généralement caractérisées par un paysage vallonné (Centre de Recherche Scientifique et Technique sur les régions arides, 2012).

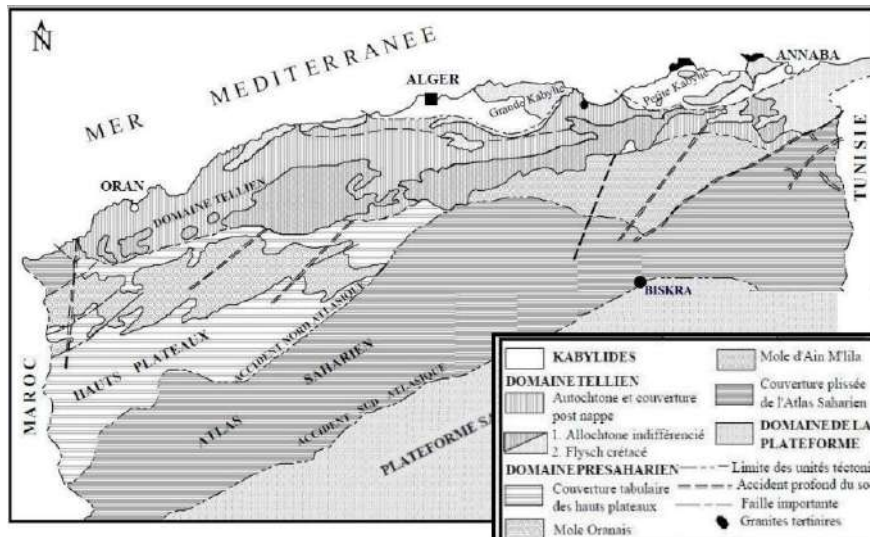


Figure 14. Principaux ensembles géo-structuraux de l'Algérie

La majorité des roches dans la région sont de nature sédimentaire et de type carbonaté. Ces formations se distinguent principalement par la présence de sels tels que le calcaire, le gypse et les sels solubles. Les plis de Djebel Boughzel et les lacunes voisines (Sebkhat), ont été produits par des processus tectoniques qui ont eu un impact sur les formations environnantes avant que l'érosion ne se produise (haddad, 2011).

Biskra est une région syn-orogénique qui doit son origine à la tectonique de l'orogénèse atlasique (alpine). Cette région existe depuis les périodes géologiques du Miocène et du Quaternaire, et selon Guiraud (1990) (Guiraud, 1990), elle fait partie d'un ensemble de zones sédimentaires qui se sont superposées à l'orogénèse tellienne. L'étude menée par **Haouchine** (Houachine, Abdelhamid, 2010) a permis de déterminer une série lithostratigraphique (Fig. 15) qui comprend, de bas en haut, les termes suivants :

## II.2.1. Le Crétacé Supérieur (Mésozoïque)

### II.2.1.1. Le Sénonien

Les synclinaux de l'Aurès, ainsi que les anticlinaux environnants, sont caractérisés par la présence d'une couche très épaisse (environ 2000 m en moyenne) qui affleure sur de vastes surfaces. Sa partie supérieure, composée principalement de calcaires massifs, donne lieu à la formation de crêtes immenses et continues, qui constituent l'un des éléments orographiques distinctifs de la région. Au Djebel el Mellah, au nord-est d'El Outaya, le noyau de percement triasique a exposé en surface un petit îlot de marnes noires et de calcaires crayeux, riches en fossiles, situé au pied de cette montagne. Au nord et à l'est de cette formation, les calcaires massifs affleurent, attribués au Maestrichtien en raison de leur position au-dessus du Campanien et de leur faciès. Sur le versant nord de l'anticlinal de Boughezal, d'importantes masses de calcaires maestrichtiens du Sénonien sont présentes sur une épaisseur d'environ 400

à 500 m, accompagnées d'un faciès exceptionnel à rudistes (Houachine, Abdelhamid, 2010; Rechachi, 2017).

### II.2.2. Les formations du Tertiaire (CENOZOIQUE)

#### II.2.2.1. Le Paléogène (LE NUMMULITIQUE)

##### II.2.2.1.1. Série marine du Nummulitique (Eocène inférieur et moyen)

Il n'existe aucun sédiment marin plus ancien que le Lutétien dans la région de l'Aurès. Avant l'époque du Burdigalien, qui repose de manière transgressive et en discordance sur tous les terrains, sans exception, seuls des dépôts continentaux peuvent parfois s'intercaler entre le Lutétien et le Burdigalien. Cette période correspond à l'émersion et au plissement de la région (Houachine, Abdelhamid, 2010; Rechachi, 2017).

- **L'Eocène inférieur** : Cette formation rocheuse affleure à l'Est-Sud-Est de Djebel El Mellah et est constituée de quelques dizaines de mètres de marnes jaunes verdâtres, légèrement gypseuses, ainsi que de calcaires argileux contenant des lamellibranches. Un banc de calcaire micro-conglomératique marque l'emplacement de la sédimentation marine. Cette formation est également visible à l'Est d'El Outaya (Djebel Ahmar), où elle est composée de calcaires riches en silex noir et souvent fissurés (Houachine, Abdelhamid, 2010; Rechachi, 2017).
- **L'Eocène moyen** : La formation géologique datant de l'Eocène moyen affleure à l'Est de Biskra, sur le flanc nord de Djebel Ahmar. Cette formation est caractérisée par une sédimentation lagunaire qui se compose d'argiles, de gypses, d'anhydrites et de calcaires. Sa puissance varie d'environ 100 à 400 m (Houachine, Abdelhamid, 2010; Rechachi, 2017).

##### II.2.2.1.2. Série continentale du Nummulitique (Eocène supérieur)

Le Nummulitique continental présente deux situations géologiques distinctes :

- Dans les synclinaux, il commence à se former dès l'émersion de la région, et se superpose en discordance au Burdigalien.
- Il se déploie en discordance sur toutes les couches antérieures exposées dans l'Aurès jusqu'au Trias.

#### II.2.2.2. Le Néogène

Le Néogène, quant à lui, est bien exposé dans les plaines périphériques de l'Aurès, notamment dans la région entre Biskra et El Kantara. Il se compose de deux sous-étages distincts : le Néogène marin (Miocène inférieur) et le Néogène continental (Miocène supérieur et Pliocène) (Houachine, Abdelhamid, 2010; Rechachi, 2017).

##### II.2.2.2.1. Le Néogène marin

- **Le Miocène inférieur** : Il affleure dans plusieurs localités de l'Aurès. Il affleure au Nord d'El Outaya, sur le flanc nord de Djebel Modiane, Djebel Magraoua et à l'Est de la région de Branis. Cette formation est composée de marnes rouges à gypse et silex. À Sebâa Mgataâ, plus au Nord, le Miocène est constitué de molasses marno-calcaires riches en pectinidés et mollusques, recouvertes de marnes sans fossiles contenant des

gypses diffus. La puissance totale de cette formation est d'environ 200 à 300 m (Houachine, Abdelhamid, 2010; Rechachi, 2017).

**II.2.2.2.2. Le Néogène continental**

Au-dessus du Miocène inférieur se trouvent des strates continentales bien développées au Sud de l'Aurès, où elles atteignent une épaisseur considérable.

- **Le Miocène supérieur :** Le Miocène supérieur affleure au Nord-Est de Biskra, à Bled Salaouine, sous forme de couches marno-calcaires brunes rougeâtres. À l'Ouest, sur le flanc sud de Djebel Maghraoua et surtout sur Djebel Moddiane, le Miocène supérieur est constitué de conglomérats et de brèches pouvant atteindre plusieurs centaines de mètres d'épaisseur. À l'Est d'El Outaya, des couches rouges reposant sur le Miocène marin fossilifère ont été observées. Ces couches comprennent des marnes rouges, des conglomérats, des sables, des grès grossiers avec des rares bancs de graviers, des poudingues mal cimentés et des poudingues grossiers attribués au Miocène supérieur. L'épaisseur totale de cette formation est d'environ 500 m (Houachine, Abdelhamid, 2010; Rechachi, 2017).
- **Le Pliocène :** Le Pliocène forme une série d'affleurements très continus au Nord et au Nord-Est de Biskra et est également représenté par la croûte calcarogypseuse, souvent incluant des masses de poudingues, de sables et de graviers dans le Sud de l'Oued Djedi (Houachine, Abdelhamid, 2010; Rechachi, 2017).

**II.2.2.3. Le Quaternaire**

Le terrain de la région en question est caractérisé par des dépôts alluviaux récents, qui ont été formés le long des cours d'eau tels que les oueds, ainsi que par des terrasses et des glacis qui sont souvent encroûtés (Fig. 15). Ces dépôts alluviaux récents se situent principalement dans les zones basses, allant du sud de Sidi Okba à El Feidh, et sont principalement constitués de limon imperméable. Cette caractéristique contribue à la formation de nappes phréatiques facilement accessibles qui sont présentes dans l'ensemble de la région de Ziban. Les formations du Quaternaire présentes dans la région sont également des aquifères et donnent naissance à des sources qui se déversent dans les dépôts alluviaux. Ces dépôts alluviaux constituent une nappe phréatique d'inféro-flux des oueds, qui est connue sous le nom de "nappe des alluvions de l'oued de Biskra (Aidaoui, 1994; Rechachi, 2017).

Profond mètre	Coupe Géologique Shématique	Nappes	Etages	Descriptions stratigraphiques
0		Inféroflux des oueds phréatiques		Alluvions, Dunes, Argiles et Sables
130		↳ mio- pliocène	Pliocène et Miocène	Marnes et Grès Sableux, Gypse
250			Eocene moyen	Marnes, Anhydrites et Gypse dolomies
375		EOCENE inférieur	Eocene inférieur	Calcaires blancs à Silex noire
600		SENONIEN supérieur	Sénonien supérieur	Calcaires fissurés et dolomies

Figure 15. Coupe lithostratigraphique de la région de Biskra

### II.3. L'hydrogéologie de la région de Biskra

L'hydrogéologie de la région de Biskra se caractérise par la présence de quatre formations ou unités aquifères principales. L'une d'entre elles est constituée de formations aquifères à nappe libre, semi-libre à semi-captive.

#### II.3.1. Les formations aquifères à nappe libre, semi libre à semi captive

- **Nappe phréatique du Quaternaire** : La nappe phréatique du Quaternaire est une de ces formations aquifères. Elle est présente uniquement dans des zones spécifiques des accumulations alluviales quaternaires, notamment dans les palmeraies et les oueds de Tolga. La profondeur de cette nappe varie de 0 à 10 m, et son réservoir est constitué de débris détritiques tels que des blocs, des cailloux, des graviers et des sables, de composition hétérogène. Un dépôt d'argile dense sert de substrat à cette nappe, bien qu'elle puisse parfois être distinguée par des couches d'argile et des lentilles de sable. Les principales sources d'alimentation de cette nappe phréatique sont l'eau de précipitation, l'infiltration de l'oued et l'eau d'irrigation. Les eaux de cette nappe sont classées dans la catégorie des chlorures alcalins et des sulfates de calcium et de magnésium, et sont caractérisées comme étant salées ou très salées (Rechachi, 2017).
- **Nappe des sables du Mio-pliocène** : La Nappe des sables du Mio-pliocène est un aquifère complexe, composé de plusieurs niveaux aquifères avec une composition hétérogène comprenant des matériaux détritiques, des graviers et des sables dans une matrice argileuse. À mesure que la formation s'enfonce en profondeur, la composition devient à prédominance argilosableuses et repose sur une formation imperméable composée de marnes à gypse et d'anhydrite de l'Eocène moyen. En conséquence, l'infiltration des eaux de cet aquifère vers l'aquifère inférieur est limitée par la nature lithologique de la formation, qui freine toute circulation. Cependant, il convient de noter que près des bordures des monts des Ziban, les argiles sableuses sont en contact avec les calcaires de l'Eocène inférieure, ce qui permet un échange entre les aquifères de sables et de calcaires fissurés, en particulier là où l'épaisseur d'argile est faible (Rechachi, 2017). La Nappe des sables est recouverte par un dépôt alluvionnaire peu épais ou une couche sablo-gypseuse du Quaternaire, et parfois, le Mio-pliocène affleure, mettant en contact direct cet aquifère avec la surface. Cela assure ainsi son alimentation à partir des eaux de surface. Toutefois, il est important de noter que les eaux de cette nappe sont de mauvaise qualité (Rechachi, 2017). La Nappe des sables est largement répandue et est captée par de nombreux forages dans la plaine d'El Outaya. Son épaisseur est faible sur les piémonts mais augmente progressivement vers le centre du bassin (Rechachi, 2017). Cette nappe est caractérisée par une profondeur qui varie de 100 à 300 m, et son écoulement se fait du Nord-Ouest vers le Sud-Est. Le sens d'écoulement principal de la nappe est vers la zone de Chott Melghir, située dans la partie Sud de la Wilaya. (haddad, 2011).

#### II.3.2. Les formations aquifères captives

- **Nappe des calcaires (Eocène inférieur et Sénonien supérieur)** : La nappe des calcaires de l'Eocène inférieur et du Sénonien supérieur est principalement localisée dans la région de Biskra. L'exploitation de cette nappe se concentre principalement



dans la région ouest de Biskra en raison de la faible profondeur des points de captage, qui varient de 15 à plus de 200 m. En revanche, à l'est, la profondeur dépasse les 400 m. La nappe contient d'importantes réserves d'eau, qui sont liées aux caractéristiques de la roche et à la recharge souterraine provenant de l'Atlas saharien. Le toit de la nappe est formé de formations argilo-sableuses du Mio-Pliocène au nord et de marnes à gypses de l'Eocène moyen au sud, qui contribuent à maintenir la charge (Rechachi, 2017). L'alimentation de cette nappe se fait par deux zones d'affleurement de l'Eocène inférieur : le premier à l'ouest de Doussen et Ouled Djellal, et le second au nord de Tolga entre Foughala et Bouchegroune et les versants de la plaine de l'Outaya. Elle est principalement exploitée dans les palmeraies des Ziban, où elle est connue sous le nom de « Nappe de Tolga », avec une profondeur allant de 100 à plus de 400 m (haddad, 2011). Les différents forages effectués dans la région ont révélé l'existence d'une continuité hydraulique entre la nappe de l'Eocène inférieur et celle du Sénonien supérieur qui se trouve en dessous. Cependant, dans la zone d'Oumeche et Mili, ces deux nappes sont séparées par une couche de marne et de marne calcaire, à une profondeur d'environ 900 m (haddad, 2011).

- **Nappe du Continental Intercalaire CI** : La couche aquifère connue sous le nom de "nappe albienne" est couramment constituée de grès et d'argiles. Bien qu'elle soit peu exploitée dans la région, elle est exploitée à Ouled Djellal et à Sidi Khaled, où les formations gréseuses de l'Albien ou du Barrémien sont accessibles à des profondeurs allant de 1500 à 2500 m. Les eaux souterraines extraites de cette couche ont une température élevée de 60 °C (haddad, 2011; Rechachi, 2017).

### II.4. La climatologie de la région de Biskra

Il est important de signaler, que les données climatologiques ont été extraites de la plateforme "NASA POWER data" créée par l'agence spatiale américaine (NASA). Cette plateforme fournit un soutien fiable aux scientifiques travaillant dans les domaines de la climatologie, des énergies renouvelables et de l'agroclimatologie, leur permettant de faire face à la variabilité climatique observée grâce à un accès facile et totalement gratuit aux données solaires et météorologiques. La dernière version de cette plateforme offre des données climatologiques horaires, quotidiennes, mensuelles et annuelles depuis 1981. L'utilisation de ces sources et données climatologiques a été présentée dans plusieurs articles scientifiques depuis de nombreuses années.

#### II.4.1. La température moyenne

La saison chaude à Biskra dure environ 3,1 mois, du 8 juin au 10 septembre, avec une température quotidienne moyenne supérieure à 35 °C. Le mois le plus chaud de l'année à Biskra est le mois de juillet, avec une température moyenne maximale de 40 °C et minimale de 28 °C.

La saison fraîche dure 3,7 mois, du 17 novembre au 9 mars, avec une température quotidienne moyenne maximale inférieure à 21 °C. Le mois le plus froid de l'année à Biskra est janvier, avec une température moyenne minimale de 8 °C et maximale de 17 °C.

### II.4.2. Les précipitations

Un jour de précipitation est un jour avec au moins un millimètre de précipitation ou une accumulation d'eau. Tout au long de l'année, il y a différentes chances de jours de pluie à Biskra.

Du 23 août au 10 juin, soit 9,6 mois, est la saison la plus humide, avec une probabilité quotidienne de pluie supérieure à 8%. À Biskra, le mois de septembre compte en moyenne 3,5 jours avec au moins 1 millimètre de précipitations, ce qui en fait le mois avec le plus de jours de pluie.

Du 9 juin au 30 août, soit 2,7 mois, est la saison la plus sèche à Biskra, le mois de juillet est celui qui compte le moins de jours de pluie, avec une moyenne de 0,8 jour avec au moins 1 millimètre de précipitations.

Pendant la période des pluies cette période il y a un minimum de 13 mm de précipitations accumulées sur une période de 31 jours. Le mois avec la moyenne de précipitations la plus élevée est le mois d'avril, qui reçoit généralement 19 mm.

Durant La période sèche de l'année, Biskra connaît le plus faible niveau de précipitations au mois de juillet, avec une moyenne de 4 mm de précipitations.

### II.4.3. L'enseillement

La longueur du jour dans la région de Biskra change considérablement au cours de l'année. En 2022, le jour le moins ensoleillé est le 21 décembre, avec 9 heures et 49 min d'enseillement, tandis que le jour le plus long est le 21 juin, avec 14 heures et 30 min d'enseillement.

Biskra connaît la moyenne d'heures d'enseillement quotidien la plus élevée en juin. En moyenne, le mois de juin compte 14,5 heures d'enseillement quotidien et un total de 449,5 heures d'enseillement pour le mois. Cependant, la période avec le nombre d'heures d'enseillement quotidien le plus bas en moyenne est enregistrée en Janvier. Ce mois-ci, la durée moyenne d'enseillement par jour est de 8,27 heures et le nombre total d'heures d'enseillement est de 313.1 heures. Au cours de l'année, Biskra enregistre environ 4445,9 heures d'enseillement.

### II.4.4. L'humidité

Le mois de Juillet a enregistré la valeur la plus basse d'humidité relative avec 22,25%. En revanche, le mois de Décembre a eu la valeur la plus élevée d'humidité relative avec 62,07%.

**Tableau 10.** Récapitulatif des valeurs de l'humidité mensuelle durant l'année 2022

Mois	Jan	Fév	Mar	Avr	Mai	Juin	Juil	Aou	Sep	Oct	Nov	Déc
Humidité %	60	50	40	34	30	24	22	26	36	43	55	62

## III. La région de Touggourt (Oued righ)

### III.1. Généralités sur la wilaya de Touggourt

Touggourt est la capitale de la région de Oued Right, qui est une vaste dépression allongée sur un axe Sud – Nord sur environ 150 Km et 30 km de largeur, elle fait partie du bassin du bas Sahara située au Sud-Est du pays à voisinant le grand Erg oriental au nord et le



massif des Aurès au sud, la région s'étend sur une superficie de 600 km<sup>2</sup> et elle est limitée par (Chaouche Bencherif, 2008) :

- La région des Ziban au Nord
- Les Oasis de Ouargla au Sud.
- Le grand alignement dunaire de l'Erg Orientale à l'Est.
- Le plateau Mio-pliocène à l'Ouest.

Notre zone d'étude (Touggourt) se situe dans le Sud-Est algérien à 660 km de la capitale du pays à 33°06' de latitude et 6°04' de longitude et a une altitude de 65 m au-dessus de niveau de la mer, la zone s'étend sur une superficie de 216 km<sup>2</sup> et elle est limitée par les wilayas suivantes :

- El m'ghayer au Nord.
- Ouargla au Sud et l'Ouest.
- El-Oued à l'Est.

### III.2. Géologie et géomorphologie de la région de Touggourt (Oued Righ)

La région d'Oued Righ, objet de notre étude, est située dans la dépression synclinale du Bassin du Bas Sahara, à une altitude d'environ 200-300 m. Le bassin est entouré des plateaux inclinés du M'ZAB à l'ouest, du TADEMAIT et de la HAMADA de TINGHERT au sud, et du DAHAR tunisien à l'est, et s'incline vers les régions des Oueds M'ya et Righ. Au nord, les chaînes des AURES et des NEMENCHAS dominent la région (BAZZINE, 2018). Le halo crétacé qui forme les plateaux environnants de la dépression est présent dans cette région. Les formations tertiaires et quaternaires occupent la partie centrale, y compris notre zone d'étude (Besbes et al., 2003). Cette région présente également des dunes à Meggarine, Sidi Slimane, erg Sayah et Merdjadja, ainsi que des alluvions à Temacine et Zaouïa (Besbes et al., 2003), comme le montre la figure 16.

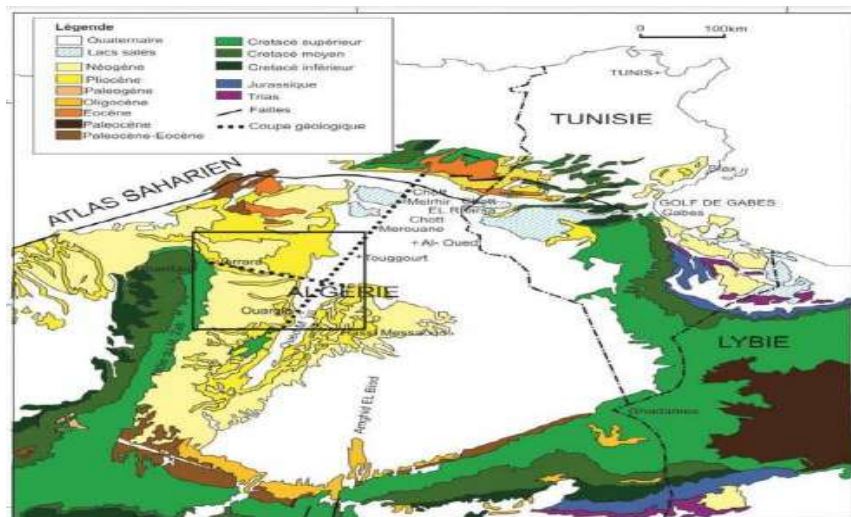


Figure 16. Carte géologique du bas Sahara (Guendouz et al., 2003)

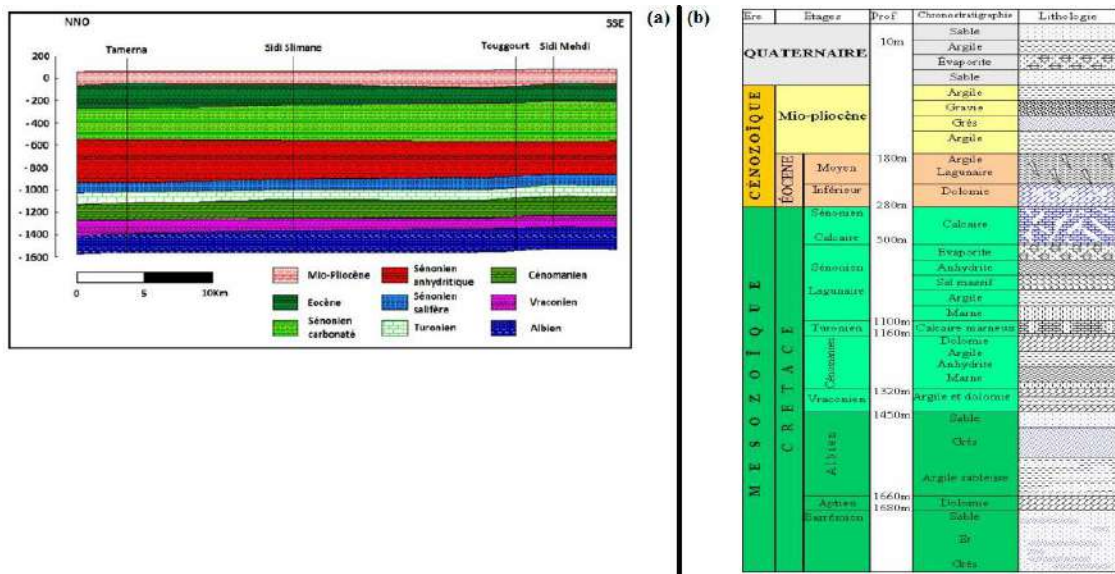
Au Sahara algérien, le travail de **Fabre**. (Fabre, 1976) est parmi les références de base pour une bonne compréhension de la géologie du Sahara algérien et en utilisant son travail comme support on a cité ci-dessous les formations géologiques suivantes (du plus récent au plus ancien) :

### III.2.1. Le Quaternaire

La couche quaternaire est en grande partie constituée de sable et se trouve sous les couches semi-perméables d'argile et d'évaporite, qui la distinguent du Pliocène supérieur. Elle abrite un aquifère souterrain alimenté principalement par la filtration des eaux d'irrigation (Sayah Lembarek, 2020).

### III.2.2. Le Tertiaire

La couche tertiaire du Sahara peut être épaisse, atteignant 150 m, et consiste en un mélange de sable et d'argile avec du gypse. Dans la partie inférieure du Sahara, la sédimentation lacustre se manifeste sous la forme de séries sableuses et argileuses connues sous le nom de Continental terminal, dont l'épaisseur atteint des centaines de mètres dans la région des Chotts algéro-tunisiens (Observatoire du Sahara et du Sahel OSS, 2008). La région de l'Oued Righ contient deux niveaux aquifères au sein des sables, séparés par une couche intermédiaire d'argile, appelés premier et second aquifères de l'Oued Righ (**Fig. 17**). L'ensemble de la formation est surmonté par la couche d'argile sableuse et de gypse du Plio-Quaternaire, formée par sédimentation en milieu lacustre lors d'une phase d'assèchement des lagunes et des chotts (Observatoire du Sahara et du Sahel OSS, 2008).



**Figure 17. (a) :** Coupe géologique de la région de Touggourt (Idir Menad & I, 2012). **(b) :** Log stratigraphique synthétique de la région de Touggourt (Idir Menad & I, 2012).

#### III.2.2.1. Le Miopliocène

- **Miopliocène supérieur** : Constitué de formation sablo gréseuses ; renferme la première nappe (Complexe Terminal1) (Observatoire du Sahara et du Sahel OSS, 2008).
- **Miopliocène inférieure** : Contient la nappe des sables tertiaire de la deuxième nappe (Complexe Terminal 2) (Observatoire du Sahara et du Sahel OSS, 2008).

#### III.2.2.2. L'Eocène

D'un point de vue lithologique, on distingue deux groupes distincts à la base : Les dolomies et calcaires dolomitiques dominent l'éocène carbonaté, avec des intercalations de marnes, d'argiles, voire d'anhydrite et de sel (BAZZINE, 2018; Sayah Lembarek, 2020). La

puissance de cette formation varie entre 100 et 500 m, l'épaisseur maximale étant située dans la zone du Bas Sahara, et elle contient la troisième nappe du complexe terminal (CT3). L'Eocène évaporitique est formé au sommet par une alternance de calcaire, d'anhydrite et de marne. Son épaisseur sous les Chotts atteint une centaine de mètres (BAZZINE, 2018; Sayah Lembarek, 2020).

### III.2.3. Le Secondaire

#### III.2.3.1. Le Sénonien

- **Le Sénonien inférieur (Sénonien salifère et anhydritique)** : à sédimentation lagunaire caractérisé par des formations argileuses et salifères à anhydrite, il est très peu perméable (Observatoire du Sahara et du Sahel OSS, 2008)
- **Le Sénonien supérieur (Sénonien carbonaté)** : se présente par des formations carbonatées perméables (Boudjema, 1987)

#### III.2.3.2. Le Turonien

Le Turonien est un épais dépôt de calcaire et de dolomie qui se distingue des évaporites et des argiles du Cénomaniens inférieur et du Sénonien supérieur. C'est la formation sédimentaire la mieux caractérisée du bassin oriental du Sahara algérien. Dans la zone d'étude, l'épaisseur variait d'environ 25 à 70 m.

#### III.2.3.3. Le Cénomaniens

Il est composé essentiellement de dépôts lagunaires marneux où prédominance des couches d'anhydrite et parfois même du sel (Observatoire du Sahara et du Sahel OSS, 2008).

#### III.2.3.4. Le Vraconien

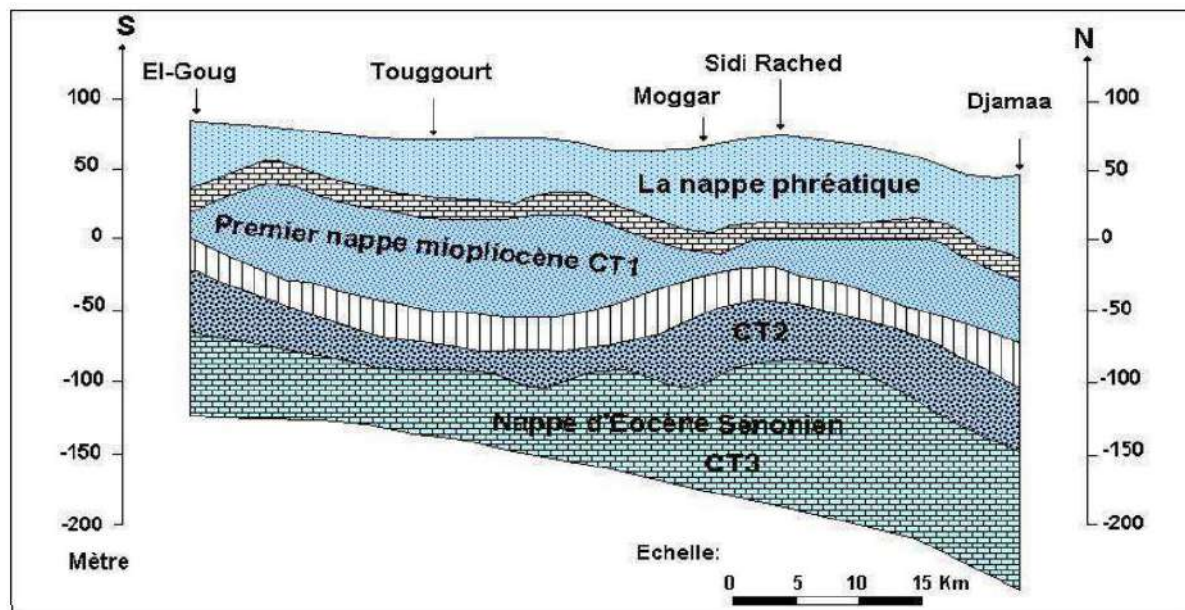
Il se caractérise par une succession irrégulière de couche d'argile dolomitique et d'argile sableux (Idir Menad & I, 2012).

#### III.2.3.5. L'albien

Il regroupe la masse des sables, argiles et grès comprise entre la barre aptienne et l'horizon argileux sous-jacent attribué au Cénomaniens. L'Albien gréseux est formé de grès fins avec quelques intercalations carbonatées.

### III.3. L'hydrogéologie et l'hydrologie de la région de Touggourt (Oued Righ)

Le bassin versant de l'Oued Righ se caractérise par des formations géologiques datant du Quaternaire (**Fig. 18**), telles que des sables, des calcaires, des grès, des argiles et des évaporites, qui abritent la nappe phréatique (composée de niveaux de sable et d'argilo-évaporitiques) (Boussaada et al., 2017). La présence de couches imperméables et perméables ainsi que d'une zone de subsidence a favorisé la formation de systèmes aquifères tels que le Complexe Terminal (CT) du Miopliocène, le Continental Intercalaire (CI) et la nappe phréatique (Boussaada et al., 2017). Leurs principales caractéristiques sont citées dans le tableau 11 ci-dessous.



**Figure 18.** Coupe hydrogéologique du Complexe Terminal de la région d'Oued Righ sud (Melouah & Aziez, 2017)

**Tableau 11.** Les principales caractéristiques des nappes de la région

Type de la nappe	Nature lithologique	Profondeur/ épaisseur	Paramètres de l'eau	Etendue de la nappe	Autres caractéristiques
1. Nappe du Continental Intercalaire (CI)	Gré hétérogène	1760 m	- Des températures qui atteignent les 50 °C dans les grandes profondeurs. - Concentrations des Résidu sec qui varient entre 1,5 mg/l et 2 mg/l	600 000 km <sup>2</sup>	- Son alimentation se fait par les pluies et le ruissellement des oueds de l'atlas saharien. - Son écoulement est de l'Ouest vers l'Est et du Sud vers le Nord
2. Nappe du Complexe Terminal (CT)	Sable et calcaire	100 à 500 m	- Des températures qui varient entre 20 et 30 °C selon la profondeur  - La teneur en sels dissous peut atteindre 3 g/l.	350 000 Km <sup>2</sup>	- Son écoulement est en direction des chotts. - Elle regroupe trois aquifères qui sont : 1. La nappe des sables et argiles du pliocène (40 à 80 m de profondeur). 2. La nappe des sables grossiers et graviers du Miocène supérieurs (100 à 300 m qui la plus exploiter dans la région d'étude). 3. L nappe des calcaires fissurés et karstiques de l'Eocène inférieur (160 à 200 m de profondeur et moins exploiter).
3. Nappe phréatique	Sable fins / argile	60 m	- Une forte salinité et une conductivité électrique de 10mS/cm à 36 mS/cm.	- Elle couvre la région de Touggourt et Ouargla	- Elle n'est plus exploitable a cause de sa forte minéralisation



D'un point de vue hydrologique (Fig. 19), l'axe de la vallée est occupé par un grand canal de drainage qui dirige les eaux vers les lacs et les chotts (Bellaoueur, 2017; Boussaada et al., 2017). Le flanc ouest est traversé par de petits oueds qui descendent de la dorsale mozabite et causent des crues épisodiques. Les oueds El Attar, N'oura, Medjeiar et Mellah offrent des possibilités d'approvisionnement pour les nappes de l'Oued Righ grâce à leurs crues relativement fréquentes (Bellaoueur, 2017; Boussaada et al., 2017)

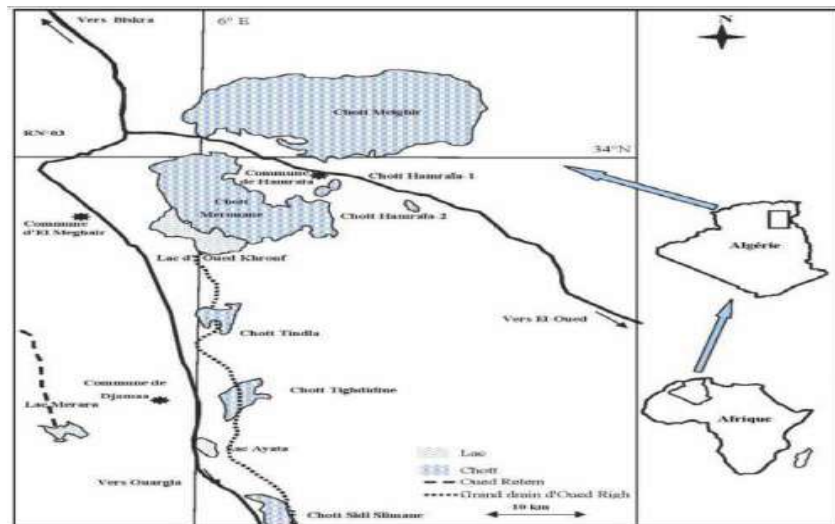


Figure 19. Présentation des zones humides de la région (Bensaci, 2013)

### III.4. La climatologie de la région de Touggourt (Oued Righ)

Il est important de signaler, que les données climatologiques ont été extraites de la plateforme "NASA POWER data" créée par l'agence spatiale américaine (NASA). Cette plateforme fournit un soutien fiable aux scientifiques travaillant dans les domaines de la climatologie, des énergies renouvelables et de l'agroclimatologie, leur permettant de faire face à la variabilité climatique observée grâce à un accès facile et totalement gratuit aux données solaires et météorologiques. La dernière version de cette plateforme offre des données climatologiques horaires, quotidiennes, mensuelles et annuelles depuis 1981. L'utilisation de ces sources et données climatologiques a été présentée dans plusieurs articles scientifiques depuis de nombreuses années.

Selon la classification de Köppen-Geiger, le climat de la wilaya de Touggourt est un climat désertique chaud et sec (Type BWh) et qui se caractérise par un ensoleillement quasi quotidien, une absence des pluies, et la présence de forte chaleurs et qui s'accroissent en été (Boumaraf, 2015).

#### III.4.1. La température moyenne

Touggourt connaît des étés extrêmement chauds, secs et ensoleillés, tandis que les hivers y sont plutôt frais, secs et dégagés. Les températures dans cette région varient généralement de 5 à 41 °C tout au long de l'année, avec des températures rarement inférieures à 2 °C ou supérieures à 45 °C.

La période la plus chaude de l'année à Touggourt dure environ 3,2 mois, allant du 6 juin au 13 septembre. Pendant cette période, la température quotidienne moyenne maximale est souvent supérieure à 36 °C. Juillet est le mois le plus chaud de l'année, avec une température moyenne maximale de 43 °C et une température minimale de 23 °C.

La saison fraîche à Touggourt dure environ 3,6 mois, allant du 19 novembre au 6 mars. Pendant cette période, la température quotidienne moyenne maximale est inférieure à 21 °C. Le mois le plus froid de l'année est janvier, avec une température moyenne minimale de 4 °C et une température maximale de 19 °C.

### III.4.2. Les précipitations

Touggourt présente une faible variation saisonnière en termes de fréquence des jours de précipitation, c'est-à-dire les jours où il y a une quantité d'eau supérieure à 1 millimètre de précipitation. Cette fréquence varie de 0 à 5%, avec une moyenne de 3%.

En ce qui concerne les mois ayant le plus grand nombre de jours de pluie à Touggourt, il s'agit de janvier et septembre, avec une moyenne de 2,7 et 2,8 jours respectivement. En hiver, la quantité de pluie moyenne sur une période de 31 jours est relativement stable à environ 7 mm et rarement supérieure à 36 mm.

Le mois de janvier est le mois le plus pluvieux de l'année, avec une moyenne de 12 mm de précipitation, tandis que le mois de juillet est le moins pluvieux, avec seulement 1 mm de précipitation en moyenne.

### III.4.3. L'enseillement

A Touggourt, le mois de juillet est le plus ensoleillé de l'année, avec 26,7 jours d'enseillement. C'est également le mois le plus chaud, avec des températures dépassant les 40 °C pendant 24,4 jours.

D'un autre côté, le mois d'octobre est le moins ensoleillé, avec seulement 17,7 jours d'enseillement. Le ciel est partiellement nuageux pendant 10,5 jours et complètement nuageux pendant 2,8 jours au cours de ce mois. Dans l'ensemble, environ 246,8 jours ensoleillés sont comptabilisés à Touggourt tout au long de l'année.

### III.4.4. L'humidité

L'humidité relative la plus basse de l'année est en Juillet (20,46%). Le mois où le taux d'humidité est le plus élevé est Décembre (61,09%).

**Tableau 12.** Récapitulatif des valeurs de l'humidité mensuelle durant l'année 2022

Mois	Jan	Fév	Mar	Avr	Mai	Juin	Juil	Aou	Sep	Oct	Nov	Déc
Humidité %	58	45	36	30	26	22	20	24	33	40	51	61

## IV. La région de Ouargla (Oued M'ya)

### IV.1. Généralités sur la wilaya de Ouargla

La Wilaya de Ouargla est située administrativement dans le bas Sahara, au sud-est de l'Algérie, entre les latitudes 28°45' et 33°55' et les longitudes 3° et 9°35', couvrant une superficie de 163 230 km<sup>2</sup>. La région se trouve à une altitude de 128 m et se situe à environ 190 km à l'est de Ghardaïa, à 388 km au sud de Biskra et à 160 km au Sud-Ouest de Touggourt (Salhi, 2017).

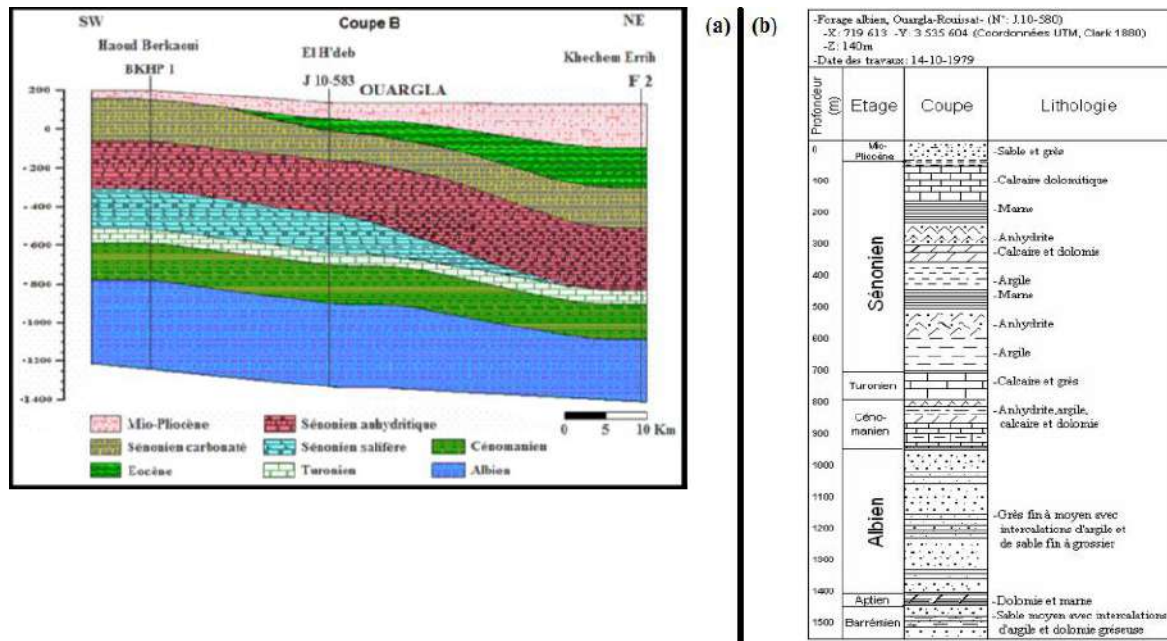
La Wilaya de Ouargla est délimitée au nord par les Wilayas d'El-Oued et Touggourt, au sud par la Wilaya d'Illizi, à l'ouest par les Wilayas de Djelfa, Biskra et Ghardaïa, au sud-ouest par la Wilaya de Tamanrasset et à l'est par la Tunisie (Salhi, 2017).



Sur le plan topographique, la région de Ouargla se compose d'une cuvette ou d'une dépression qui s'étend sur une vaste superficie le long de la vallée de l'Oued M'ya. Cette région est bordée par plusieurs plateaux, tels que le plateau de Baten à l'ouest de Ouargla, qui culmine à environ 200 - 220 m d'altitude et forme l'extrémité de la dorsale du M'Zab, constituée de calcaires éocènes (Ballais, 2010). Ce plateau surplombe la dépression de Ouargla de 60 à 80 m le long d'un talus orienté nord-sud. La limite est de la région est formée de dunes de sable non éoliennes de la grande Erg oriental, dont l'altitude ne dépasse pas 160 m. Au nord, la région est bordée par la Sebkhet Safioune, une étendue de sols gypseux salés et très peu perméables. Au sud, la région est limitée par la Hamada, un plateau caillouteux et des dunes de sable très élevées (155 mètres) qui recouvrent les ruines de Sedrata (Ballais, 2010).

## IV.2. Géologie et géomorphologie de la région de Ouargla (Oued M'ya)

Des campagnes de sondage ont été menées ces dernières années dans plusieurs zones de la région de Ouargla afin d'identifier la lithostratigraphie de la région. Les résultats ont permis de déterminer les différentes formations géologiques constituant le sous-sol de la cuvette de Oued M'ya (Fig. 20).



**Figure 20.** (a) : Coupe géologique de la cuvette de Ouargla établie selon les logs stratigraphiques (Bellaoueur., 2017). (b) : Colonne stratigraphique du sondage J.10-580 (Bellaoueur., 2017)

Plus précisément, on peut distinguer les formations suivantes :

**IV.2.1. Le Barrémien :** Le Barrémien, qui se compose d'une succession de couches d'argile et de grès avec quelques intercalations de dolomie gréseuse. Cette formation est localisée à une profondeur de 1500 mètres (Bellaoueur., 2017; Houari et al., 2014).

**IV.2.2. L'Aptien :** L'Aptien, qui est constitué de couches de marnes dolomitiques de différents types ainsi que de dolomies cristallines. Cette formation se trouve à une profondeur de 1400 m et son épaisseur est souvent inférieure à 50 m (Bellaoueur., 2017; Houari et al., 2014).

**IV.2.3. L'Albien :** L'Albien, qui est formé d'une succession de couches de grès et de sable fin avec des intercalations d'argile présentant une forte teneur en éléments détritiques et

en limons argileux. Cette formation a une épaisseur de 400 m et est localisée à environ 1000 m de profondeur (Bellaoueur., 2017; Houari et al., 2014).

**IV.2.4. Le Vraconien :** Le Vraconnien, qui résulte de l'intercalation entre l'Albocénomanien et qui est donc constitué de grès, de dolomies et de calcaires dolomitiques de l'Albien ainsi que d'argiles et de marnes dolomitiques du Cénomanien (Bellaoueur., 2017; Houari et al., 2014).

**IV.2.5. Le Cénomanien :** Il présente une épaisseur d'environ 150 m et est localisé à environ 800 m de profondeur. Le Cénomanien est constitué de deux séries lithostratigraphiques distinctes :

- **Le Cénomanien inférieur :** qui est une série formée d'une alternance de couches de marnes grises et d'argiles dolomitiques, avec quelques traces de calcaires dolomitiques.
- **Le Cénomanien supérieur :** qui est constitué d'argiles, de marnes dolomitiques, d'argiles salifères et de bancs d'anhydrite (Bellaoueur., 2017; Houari et al., 2014).

**IV.2.6. Le Turonien :** qui est composé de couches de grès, de calcaire poreux blanc ou grisâtre et de calcaire dolomitique. Cette formation se situe à une profondeur d'environ 700 m et présente une épaisseur d'environ 70 m (Bellaoueur., 2017; Houari et al., 2014).

**IV.2.7. Le Sénonien :** Dont l'épaisseur totale peut atteindre 700 m et qui est constitué d'une succession de deux formations distinctes :

- **Le Sénonien lagunaire :** qui présente une succession de couches d'anhydrite, de sel, d'argile et de dolomie. Ces couches sont présentes à la base de la formation lithostratigraphique du Sénonien (Bellaoueur., 2017; Houari et al., 2014).
- **Le Sénonien supérieur :** qui est souvent présenté comme une formation carbonatée et qui est constitué de couches de calcaires blancs et de marnes dolomitiques (Bellaoueur., 2017; Houari et al., 2014).

**IV.2.8. Le Sénono-Éocène :** La formation du Sénono-Éocène est constituée de couches de calcaire dolomitiques présentant une structure cristalline. L'épaisseur de cette formation peut atteindre jusqu'à 200 m (Houari et al., 2014).

**IV.2.9. Le Mio-Pliocène :** La formation du Mio-Pliocène, quant à elle, se compose de trois couches distinctes, de bas en haut :

- La première est une fine couche d'argile d'une épaisseur de 10 m, située généralement dans la partie centrale de la cuvette d'Oued M'ya (Bellaoueur., 2017; Houari et al., 2014).
- La seconde couche est un dépôt d'argile, évoluant vers le sommet pour devenir une couche argilo-sableuse, atteignant une épaisseur de 30 m (Bellaoueur., 2017; Houari et al., 2014).
- Enfin, la troisième couche est une croûte de calcaire gréseux d'une épaisseur de 30 m, affleurant dans la région des chotts.

**IV.2.10. Le Quaternaire :** La formation du Quaternaire est quant à elle constituée d'une couche argilo-sableuse située à la base de la formation. À une profondeur de 10 m, on rencontre une couche de sable rouge provenant de l'altération des grès du Mio-Pliocène, tandis qu'à la surface, on trouve un sol composé de sables et de graviers (Bellaoueur., 2017; Houari et al., 2014).

### IV.3. Sebkhha et Chotts de la région de Ouargla (Oued M'ya)

La formation des chotts a eu lieu dans la zone la plus basse de la vallée de Oued M'ya. Sous l'effet de la température et de l'évapotranspiration des eaux superficielles ou originaire de la nappe phreatique, des formations de plaques de sels sont apparues sur des plaines constituées d'un sol limono-sableux (MEDJANI Fethi, 2016). Situées au nord de la vallée, ces formations sont appelées sebkhha elles occupent une surface de 25000 ha. On cite ici quelques sebkhhas : sebkhath Safioune, Oum Raneb, Nakhlet en-Nous, et el-Mergueb.

### IV.4. Hydrogéologie et hydrologie de la région de Ouargla (Oued M'ya)

La région de Oued M'ya est caractérisée par un endoréisme, avec un réseau de cours d'eau qui traverse la région et qui ont une largeur pouvant atteindre un kilomètre (Fig. 21). Ces cours d'eau proviennent de la vallée de M'zab et sont responsables de l'érosion de la surface de la région (Ballais, 2010).

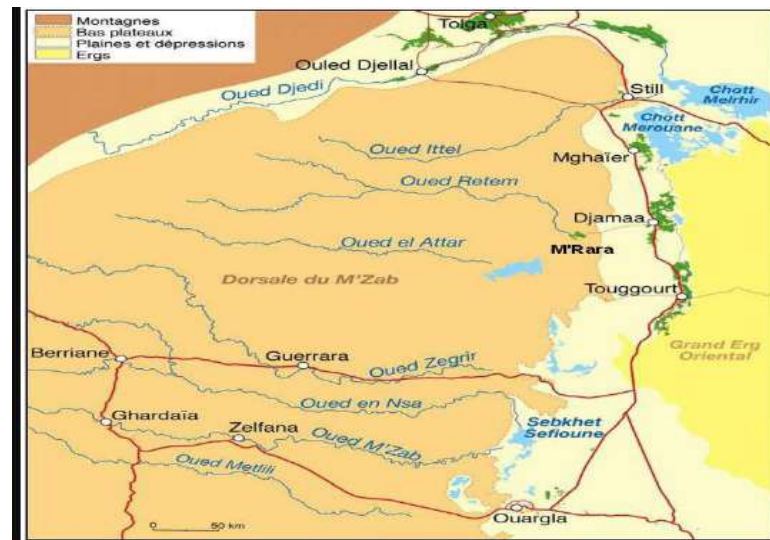


Figure 21. Les oueds de la dorsale du M'Zab (Ballais, 2010)

Les cours d'eau comprennent :

- **Oued N'sa** : Alimenté principalement par les affluents de l'Oued Ballouh et d'Oued Soudou, qui est la principale source d'irrigation des palmeraies de Berriane. Son bassin versant s'étend sur une superficie de 7800 km<sup>2</sup> et peut contenir des débits très importants pendant les périodes de crue.(Ballais, 2010).
- **Oued M'ya** : Oued M'ya draine la partie orientale du plateau de Tadmaït et son bassin versant s'étend sur une superficie de 19800 km<sup>2</sup>. Il est en forme d'une vaste gouttière relevée du Sud avec une très faible inclinaison vers le Nord-Est (Ait-Salem, 1990). Le cours fossile de l'oued Mya inférieur est jalonné par de vastes sebkhhas jusqu'à Ouargla, distant d'environ 200 km du point externe atteint par les dernières crues si l'on admet que l'oued Mya quaternaire se jette dans le chott Melrhir actuel. Dans ce cas, sa longueur devrait atteindre 900 km.(Slimani, 2006).
- **Oued M'zab** : Oued M'zab, quant à lui, a pour principaux affluents Oued el Abiodh et Oued Lahdhira, et son bassin versant draine une superficie de 1573 km<sup>2</sup>. Le point de départ de l'oued culmine à 779 m d'altitude et son exutoire est à 445 m. Lors des

grandes crues, les eaux de l'oued peuvent atteindre Sebkhath Safioune à une altitude de 104 m.(Benaoudj et al., 2014).

- **Oued Metlili** : A pour principaux affluents les eaux de l'Oued d'El Botma et El Gaa à une altitude de 650 m. Son bassin versant s'étend sur une superficie d'environ 400 km<sup>2</sup>. L'oued s'écoule de l'Ouest vers l'Est sur une distance parcourue d'environ 270 km avant de se déverser dans la dépression de Sabkhet Safioune. (Ballais, 2010).
- Leurs principales caractéristiques sont citées dans le tableau 13 ci-dessous.

**Tableau 13.** Les principales caractéristiques des nappes de la région

Type de la nappe	Nature lithologique	Profondeur/épaisseur	Paramètres de l'eau	Etendue	Autres caractéristiques
1. Nappe du Continental Intercalaire (CI) (nappe albienne)	Sablo-gréseuse Argilo-sableuse	1000 - 1500 m	- Une eau de type sulfaté-sodique. - 1,5 à 2,4 g/l de résidu sec - Un pH basique entre 7,7 et 8,8 - Des températures élevées 50 °C à 60 °C	600000 km <sup>2</sup>	- Une réserve d'eau de 627,30 hm <sup>3</sup> .
2. Nappe du Complexe Terminal (CT)	Sable et calcaire	100 à 500 m	- Une eau de type chloruré sodique. - La température varie entre 23 et 30 °C - Le pH peut atteindre 9.5.	350000 Km <sup>2</sup>	- Une réserve de 1736,38 hm <sup>3</sup> . - Son écoulement se fait du sud vers le nord-Est et l'ouest vers l'Est. - Elle est la nappe la plus exploitée dans la région.
2.1. Nappe du sénonien.	Calcaire	180 à 350 m	- Une eau saline (1,8 à 4 g/l). - La température de l'eau est souvent de l'ordre de 30 °C.		
2.2. Nappe du Mio-Pliocène	Sable	60 à 200 m	- La salinité de l'eau peut atteindre (4,6 g/l) - La température est de l'ordre de 25 °C		
3. Nappe phréatique	Sables, argile, grés, et graviers.	0,5 à 1,5 m par rapport au niveau du sol. Dans les zones les plus basses, elle se trouve pratiquement à fleur de sol.	Une forte salinité et une conductivité électrique de 10 mS/cm à 36 mS/cm.	Elle couvre toute la région de Touggourt et Ouargla	- Elle n'est plus exploitable à cause de sa forte minéralisation - Les eaux de drainage des palmeraies et les eaux usées maintiennent des niveaux piézométriques très élevés

## **IV.5. Clématologie de la région de Ouargla (Oued M'ya)**

Il est important de signaler, que les données climatologiques ont été extraites de la plateforme "NASA POWER data" créée par l'agence spatiale américaine (NASA). Cette plateforme fournit un soutien fiable aux scientifiques travaillant dans les domaines de la climatologie, des énergies renouvelables et de l'agroclimatologie, leur permettant de faire face à la variabilité climatique observée grâce à un accès facile et totalement gratuit aux données solaires et météorologiques. La dernière version de cette plateforme offre des données climatologiques horaires, quotidiennes, mensuelles et annuelles depuis 1981. L'utilisation de ces sources et données climatologiques a été présentée dans plusieurs articles scientifiques depuis de nombreuses années.

D'après la classification de Köppen-Geiger, la région de Touggourt et d'Ouargla partagent le même type de climat, à savoir un climat désertique chaud et sec (Type BWh). Ce type de climat se caractérise par un ensoleillement presque quotidien, l'absence de précipitations et la présence de fortes chaleurs, particulièrement en été.

### **IV.5.1. La température moyenne**

Pendant la période chaude à Ouargla, qui s'étend sur 3,3 mois du 4 juin au 14 septembre, la température quotidienne moyenne maximale à Ouargla dépasse les 37 °C. Le mois de juillet est le plus chaud de l'année, avec une température moyenne maximale de 44 °C et minimale de 24 °C.

Quant à la saison froide, elle dure 3,5 mois du 19 novembre au 3 mars, avec une température quotidienne moyenne maximale inférieure à 22 °C. Le mois de janvier est le plus froid de l'année, avec une température moyenne minimale de 3 °C et maximale de 19 °C.

### **IV.5.2. Les précipitations**

Tout comme la wilaya de Touggourt, Ouargla connaît également une faible variation saisonnière en termes de fréquence des jours de précipitation (c'est-à-dire les jours où il y a une quantité mesurable de précipitations supérieure à 1 mm). Cette fréquence varie de 0 à 4%, avec une moyenne de 2%.

Le mois de septembre et le mois de janvier sont les mois les plus pluvieux à Ouargla, avec une moyenne de 2,2 jours de pluie. En hiver, la quantité moyenne de précipitations sur une période glissante de 31 jours reste constante à environ 6 mm et est rarement supérieure à 30 mm.

Le mois de janvier est le plus pluvieux à Ouargla, avec une moyenne de 7 mm de précipitations, tandis que le mois de juillet est le mois le moins pluvieux avec une moyenne de 0 mm.

### **IV.5.3. L'ensoleillement**

Le mois de juillet est le plus ensoleillé à Ouargla, avec une durée d'ensoleillement de 27,5 jours. C'est également le mois le plus chaud de l'année, avec des températures dépassant les 40 °C pendant 27,3 jours.

Quant au mois d'octobre, c'est le mois le moins ensoleillé, avec une durée d'ensoleillement de 19,1 jours. Pendant ce mois, le ciel est partiellement nuageux pendant 9,3 jours et nuageux pendant 2,5 jours. Environ 261,6 jours ensoleillés sont comptés tout au long de l'année à Ouargla.



### IV.5.4. L'humidité

Due au climat sec et aride, le taux d'humidité dans la région de Ouargla est souvent faible durant l'année sauf au mois de janvier et décembre où l'humidité de l'aire peut atteindre 54% et 57% respectivement (**Tableau 14**).

**Tableau 14.** Récapitulatif des valeurs de l'humidité mensuelle durant l'année 2022

Mois	Jan	Fév	Mar	Avr	Mai	Juin	Juil	Aou	Sep	Oct	Nov	Déc
Humidité %	54	40	31	25	22	19	17	20	28	35	47	57

## V. Conclusion

En résumé, ce chapitre nous a permis de mettre en évidence les informations suivantes :

- La région de Biskra se trouve dans une zone de transition structurale et sédimentaire située entre les plaines effondrées du sud et les zones montagneuses du nord du Sahara septentrional. Les formations géologiques de cette région sont principalement de nature sédimentaire, de type carbonaté et sont constituées de calcaire crétacé, de marne et de gypse. Les plis observés dans ces formations ont été formés par des processus tectoniques qui ont eu un impact sur les formations environnantes avant l'érosion. La région de Biskra abrite les derniers anticlinaux à apparaître au sud de l'Atlas saharien, connus sous le nom de "flexures sahariennes".
- La région de Biskra est considérée comme une région syn-orogénique, en raison de la tectonique de l'orogénèse atlasique. Cette région existe depuis la période géologique du Miocène et du Quaternaire, et elle fait partie d'un ensemble de zones sédimentaires qui se sont superposées à l'orogénèse tellienne.
- L'hydrogéologie de la région de Biskra est caractérisée par la présence de quatre principales formations ou unités aquifères : la nappe phréatique du Quaternaire, la nappe des sables du Mio-pliocène, la nappe des calcaires (Eocène inférieur et Sénonien supérieur), et la nappe du Continental Intercalaire (CI).
- Biskra est une ville algérienne située dans la région désertique du Sahara, qui connaît un climat chaud et sec avec des températures élevées et une faible précipitation tout au long de l'année.
- Touggourt est la capitale de la région d'Oued Righ, une vaste dépression dans le bas Sahara située dans le Sud-Est de l'Algérie, limitée par les régions des Ziban au nord, des Oasis de Ouargla au sud, le grand alignement dunaire de l'Erg Oriental à l'est et le plateau Mio-pliocène à l'ouest. La zone d'étude s'étend sur une superficie de 216 km<sup>2</sup>, avec une altitude de 65 m au-dessus du niveau de la mer, et elle est limitée par les wilayas d'El M'ghayer au nord, d'Ouargla au sud et à l'ouest, et d'El Oued à l'est.
- La zone d'étude se situe dans la région d'Oued Righ, une dépression synclinale faisant partie du bassin du Bas Sahara, qui se trouve à environ 200-300 m d'altitude et qui inclut les plateaux inclinés du M'ZAB à l'ouest, du TADEMAIT et de la HAMADA de TINGHERT au sud, et du DAHAR tunisien à l'est. Les chaînes des AURES et des NEMENCHAS dominant au nord. La partie centrale, incluant la zone d'étude, est occupée par des formations tertiaires et quaternaires, avec des dunes à Meggarine, Sidi Slimane, erg Sayah et Merdjadja, ainsi que des alluvions à Temacine et Zaouïa.



- Le bassin versant de l'Oued Righ contient des formations géologiques du Quaternaire, notamment des sables, des calcaires, des grès, des argiles et des évaporites. Ces formations abritent la nappe phréatique, composée de niveaux de sable et d'argilo-évaporitiques. La présence de couches imperméables et perméables ainsi que d'une zone de subsidence a favorisé la formation de systèmes aquifères tels que le Complexe Terminal du Miopliocène, le Continental Intercalaire et la nappe phréatique.
- La vallée d'Oued Righ est traversée par un canal de drainage important qui dirige les eaux vers les lacs et les chotts. Les petits oueds qui descendent de la dorsale mozabite traversent également le flanc ouest de la vallée et provoquent des crues épisodiques. Les oueds ElAttar, N'oura, Medjeiar et Mellah sont des sources potentielles d'approvisionnement pour les nappes phréatiques de l'Oued Righ en raison de leurs crues relativement fréquentes.
- Située dans le sud-est de l'Algérie, dans une région aride et désertique, la zone de Touggourt connaît un climat désertique avec des températures élevées tout au long de l'année, souvent supérieures à 40 °C en été. Les précipitations sont très faibles et irrégulières, avec une moyenne annuelle inférieure à 100 mm. Les vents dominants venant du nord-ouest et du sud-est contribuent à la formation de dunes de sable et de tempêtes de sable. La zone de Touggourt est également sujette à des variations climatiques extrêmes telles que des sécheresses prolongées et des inondations soudaines causées par des pluies torrentielles.
- La région d'Oued M'ya est située dans le bas Sahara en Algérie et est limitrophe des Wilayas d'El-Oued et Touggourt au nord, de la Wilaya d'Illizi au sud, des Wilayas de Djelfa, Biskra et Ghardaïa à l'ouest, de la Wilaya de Tamanrasset au sud-ouest et de la Tunisie à l'est. La topographie de la région est caractérisée par une forme de cuvette bordée par plusieurs plateaux et limitée par des dunes de sable et des sols gypseux salés.
- La région de Oued M'ya possède une grande diversité de couches géologiques, qui vont de l'argile au grès en passant par les dolomies, les calcaires et les marnes dolomitiques. Cette diversité de formations géologiques peut avoir des implications significatives pour l'exploration et l'exploitation des ressources naturelles de la région, notamment les hydrocarbures et les aquifères souterrains. En termes d'hydrogéologie, la région compte quatre principales formations aquifères : la nappe du Continental Intercalaire (CI) (nappe albienne), la nappe du Complexe Terminal (CT), la nappe du Sénonien, la nappe du Mio-Pliocène et la nappe phréatique.
- Au sud-est de l'Algérie, la région de Ouargla présente un climat désertique chaud et sec, avec des températures élevées tout au long de l'année, qui peuvent dépasser 45°C en été. Les précipitations sont rares et irrégulières, avec une moyenne annuelle de 70 mm, principalement concentrées en hiver. Les vents dominants soufflent du nord et du nord-ouest, entraînant fréquemment des tempêtes de sable. Les vagues de chaleur sont courantes dans cette région.

**Chapitre 5:**  
***Matériels et Méthodes***

## I. Introduction

L'objectif de ce chapitre vise à exposer les techniques de caractérisation et les procédés expérimentaux utilisés dans notre étude. Dans cette perspective, en premier lieu, une présentation sera faite sur les techniques de caractérisation des matériaux (adsorbants), des méthodes de dosage et de la préparation des adsorbants employés. En second lieu, une description du matériel et de l'appareillage utilisés dans notre étude sera exposée, ainsi qu'une explication détaillée du protocole expérimental des essais d'adsorption sera présentée.

## II. Analyses de matériaux par Diffraction des Rayons X (DRX)

La technique de diffraction des rayons X, est couramment utilisée pour l'analyse des matériaux cristallins en raison de sa capacité à identifier les phases cristallines, l'espacement entre les plans de réseau, l'ordre préférentiel et la croissance épitaxiale des cristallites (Waseda et al., 2011). Chaque matériau a son propre motif de diffraction distinctif, ce qui permet une identification précise des matériaux et des composés à l'aide d'une base de données de motifs de diffraction.

La diffraction des rayons X se produit lorsque la lumière est diffractée par un réseau périodique avec un ordre à longue portée, produisant des interférences constructives à des angles spécifiques (Waseda et al., 2011). Dans un cristal, les atomes sont disposés de manière périodique pour diffracter la lumière. Étant donné que la longueur d'onde des rayons X est similaire à la distance entre les atomes, la diffusion des rayons X à partir des atomes produit un diagramme de diffraction qui contient des informations sur l'arrangement atomique dans le cristal. Lorsque les rayons X sont incident sur un cristal, ils diffractent selon un motif caractéristique de sa structure cristalline (Waseda et al., 2011).

Les cristaux sont des réseaux réguliers d'atomes et les rayons X peuvent être considérés comme des ondes de rayonnement électromagnétique. Les atomes du cristal diffusent les rayons X incidents, principalement par interaction avec les électrons des atomes (Bunaciu et al., 2015). Ce phénomène est connu sous le nom de diffusion élastique, dans lequel l'électron est considéré comme un diffuseur. Un réseau régulier de diffuseurs produit un réseau régulier d'ondes sphériques. Dans la majorité des directions, ces ondes s'annulent par interférence destructrice, cependant, elles s'ajoutent de manière constructive dans quelques directions spécifiques, comme déterminé par la loi de **Bragg** (Bunaciu et al., 2015) :

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (5.1)$$

Où **d** est l'espacement entre les plans diffractants,  **$\theta$**  {thêta} est l'angle incident, **n** est un entier et  **$\lambda$**  est la longueur d'onde du faisceau. Les directions spécifiques apparaissent sous forme de taches sur le diagramme de diffraction appelées réflexions (Bunaciu et al., 2015). Par conséquent, les motifs de diffraction des rayons X résultent d'ondes électromagnétiques qui empiètent sur un réseau régulier de diffuseurs (Bunaciu et al., 2015).

Lorsque les rayons X frappent la surface d'un cristal, une partie d'entre eux est diffusée par les atomes de la couche. Le reste du rayon X traverse simplement la couche d'atomes suivante, où une partie supplémentaire est diffusée, et ainsi de suite (Ron Jenkins & Robert L. Snyder, 1996). Ce processus engendre un motif global de diffraction, similaire à la manière dont un réseau diffracte un faisceau de lumière. Pour qu'un rayon X diffracte, l'échantillon

doit être cristallin et la distance entre les couches atomiques doit être proche de la longueur d'onde des rayons X (Bunaciu et al., 2015; Ron Jenkins & Robert L. Snyder, 1996). Si les rayons X diffractés par deux couches différentes sont en phase, une interférence constructive se produit et le diagramme de diffraction affiche un pic. Toutefois, si les rayons X sont déphasés, des interférences destructrices se produisent et aucun pic n'apparaît (Bunaciu et al., 2015; Ron Jenkins & Robert L. Snyder, 1996). Les pics de diffraction ne se manifestent que s'ils suivent la loi de Bragg. Comme une structure très régulière est nécessaire pour que la diffraction se produise, seuls les solides cristallins peuvent diffracter, alors que les matériaux amorphes ne présentent aucun pic significatif dans le diagramme de diffraction DRX (Ron Jenkins & Robert L. Snyder, 1996).

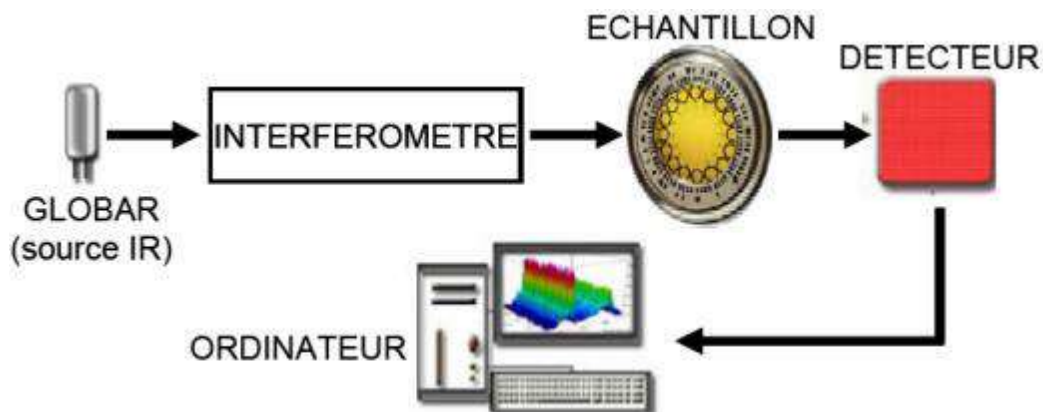
Un diagramme de diffraction présente l'intensité en fonction de l'angle du détecteur,  $2\theta$ , et le résultat obtenu est appelé diffractogramme (Waseda et al., 2011). La position du pic dans le diagramme de diffraction dépend de la longueur d'onde des rayons X. L'intensité absolue (nombre de rayons X observés dans un pic donné) peut varier en fonction des paramètres instrumentaux et expérimentaux. Les diffractomètres peuvent être utilisés dans des configurations de transmission et de réflexion (Ron Jenkins & Robert L. Snyder, 1996).

### III. Analyse de spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (TF-IR)

La spectroscopie infrarouge (IR) est une méthode largement utilisée dans l'identification et l'analyse structurale des composés chimiques. Les pics observés dans le spectre IR d'un échantillon résultent de l'excitation des modes vibratoires des molécules présentes dans l'échantillon. Ces pics sont directement liés aux liaisons chimiques et aux groupes fonctionnels présents dans les molécules. En conséquence, le spectre IR d'un composé peut être considéré comme son "empreinte digitale" car il est unique et représente l'une de ses propriétés physiques les plus caractéristiques (Mohamed et al., 2017). De plus, le groupe de bandes d'absorption unique permet de déterminer facilement les caractéristiques des composés purs et de localiser les impuretés spécifiques. La spectroscopie infrarouge est basée sur le principe selon lequel les molécules vibrent à des fréquences spécifiques (Mohamed et al., 2017). Ces fréquences (environ de 4000 à 200  $\text{cm}^{-1}$ ) sont dans la région infrarouge du spectre électromagnétique. Lorsque le rayonnement infrarouge est incident sur un échantillon, il est absorbé à des fréquences similaires à celles de vibration moléculaire, tandis que d'autres fréquences sont transmises. Les fréquences du rayonnement absorbé sont ensuite détectées par un spectromètre infrarouge, et un tracé de l'énergie absorbée en fonction de la fréquence, appelé "spectre infrarouge", peut être obtenu (Mohamed et al., 2017).

En ce qui concerne l'instrumentation, les composants essentiels d'un système TF-IR sont représentés dans la **figure 22**. La source IR émet un rayonnement à large bande ayant différentes longueurs d'onde IR. Habituellement, une céramique SiC chauffée autour de 1550 Kelvin est utilisée comme source IR. Au lieu d'un monochromateur, un interféromètre de Michelson est souvent utilisé pour analyser le faisceau infrarouge après avoir traversé l'échantillon (Griffiths & Haseth, 2007). Le rayonnement IR passe par l'interféromètre, qui modifie son intensité en effectuant une transformée de Fourier inverse optique sur ce rayonnement. Un faisceau IR modulé est ensuite transmis à travers un échantillon de gaz qui absorbe différentes longueurs d'onde en raison des différentes molécules présentes dans celui-ci (Griffiths & Haseth, 2007). Enfin, un détecteur détecte l'intensité de l'irradiation, et un

numériseur d'ordinateur effectue une transformée de Fourier sur le signal détecté pour produire le spectre IR de l'échantillon de gaz (Griffiths & Haseth, 2007).



**Figure 22.** Schéma explicatif du principe Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (TF-IR)

Les composants fondamentaux d'un système TF-IR comprennent :

1. **La Source** : Un corps noir brillant émet l'irradiation. Ce faisceau est transmis à une ouverture qui limite la quantité d'énergie incidente sur l'échantillon (Ismail et al., 1997).
2. **Interféromètre**: L'interféromètre effectue un "codage spectral" sur le rayonnement entrant et le signal sortant contient toutes les composantes de fréquence IR (Ismail et al., 1997).
3. **Échantillon** : Le faisceau est transmis à travers ou réfléchi sur la surface de l'échantillon, selon le type d'investigation effectué. L'échantillon absorbe les énergies aux fréquences qui lui sont caractéristiques (Ismail et al., 1997).
4. **Le détecteur** : Le détecteur mesure le signal de l'interférogramme (Ismail et al., 1997).
5. **L'ordinateur** : Il effectue une transformation de Fourier pour obtenir le spectre IR final à examiner. Les composants du système optique dans le spectromètre IRTF comprennent un interféromètre, qui a deux miroirs, une source IR et un détecteur IR, ainsi qu'un séparateur de faisceau (Ismail et al., 1997).

Le séparateur de faisceau est un élément clé de l'interféromètre, étant donné qu'il permet de diviser le faisceau lumineux incident en deux demi-faisceaux. En effet, lorsque la lumière atteint le miroir semi-argenté, celui-ci réfléchit la moitié de la lumière incidente et en transmet l'autre moitié (B. C. Smith, 2011). Les deux demi-faisceaux ainsi créés sont ensuite reçus respectivement par le miroir tournant et le miroir fixe de l'interféromètre, qui génèrent ainsi deux nouveaux demi-faisceaux réfléchis et transmis. À leur retour vers le séparateur de faisceau, ces demi-faisceaux sont à nouveau divisés, créant ainsi deux faisceaux de sortie qui sont dirigés vers la source et le détecteur, respectivement (B. C. Smith, 2011). En agissant sur le miroir mobile, on peut modifier la longueur de trajet de la lumière dans les deux bras de l'interféromètre, ce qui entraîne une variation du motif d'interférence (**Fig. 23**). Ce motif est

enregistré sous forme d'interférogramme par le détecteur IR, qui fournit des informations spectrales précieuses (B. C. Smith, 2011).

L'utilisation d'une source de lumière monochromatique telle qu'un laser HeNe permet de produire un motif d'interférence spécifique qui permet de comprendre les altérations que la lumière subit dans l'interféromètre (B. C. Smith, 2011). Un séparateur de faisceau idéal ne génère ni n'absorbe de rayonnement, et divise la lumière incidente de manière égale en deux demi-faisceaux. Le miroir en mouvement modifie la quantité de lumière atteignant le détecteur, ce qui entraîne des interférences constructives et destructives. Ainsi, la lumière atteignant le détecteur est entièrement en phase, tandis que celle envoyée à la source est complètement déphasée (B. C. Smith, 2011).

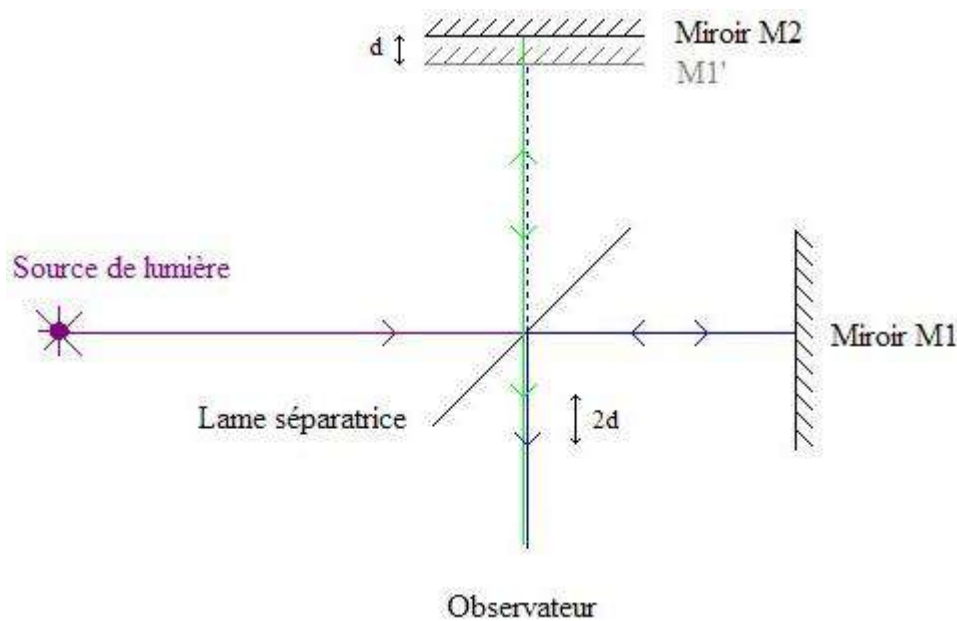


Figure 23. Interféromètre de Michelson

#### IV. Analyse de la surface spécifique par la méthode BET

La théorie BET, abréviation de la théorie de Brunner-Emmett-Teller, est une méthode couramment utilisée pour mesurer la surface des matériaux solides ou poreux, car elle fournit des informations importantes sur la structure physique du matériau (Bläker et al., 2019). Les propriétés telles que les taux de dissolution, l'activité catalytique, la rétention d'humidité et la durée de conservation sont souvent corrélées à la surface d'un matériau, ce qui souligne l'importance de l'analyse de la surface pour la conception et la fabrication de solides (Bläker et al., 2019).

En utilisant la théorie BET, la surface réelle ou spécifique d'une particule, y compris les irrégularités de surface et les parois des pores, est déterminée au niveau atomique par adsorption d'un gaz non réactif (Bläker et al., 2019). Étant donné que les interactions entre la plupart des gaz et des solides sont faibles, le matériau solide doit être refroidi à l'aide d'un liquide cryogénique. La température de l'échantillon solide est maintenue constante, ou dans des conditions isothermes, tandis que la pression ou la concentration du gaz adsorbant est augmentée (Bläker et al., 2019).

Lorsque la pression relative est augmentée, de plus en plus de molécules s'adsorbent à la surface, jusqu'à ce qu'une fine couche recouvre toute la surface en une monocouche. Le nombre de molécules de gaz dans la monocouche est enregistré à partir du volume adsorbé, permettant ainsi de calculer l'aire de la surface accessible (Brunauer et al., 1938). Cependant, l'adsorption de gaz en fonction de la pression ne suit pas une relation linéaire simple, ce qui nécessite l'utilisation d'un modèle mathématique approprié, à savoir l'équation BET (Brunauer et al., 1938).

L'équation de BET, publiée pour la première fois en 1938 par Brunauer, Emmett et Teller (Brunauer et al., 1938), est la méthode la plus largement utilisée pour déterminer le nombre de molécules/atomes ( $X_m$ ) d'un gaz nécessaire pour former une monocouche de gaz adsorbé sur une surface solide. Cette équation décrit la relation entre le nombre de molécules de gaz adsorbées ( $X$ ) à une pression relative donnée ( $P/P_0$ ), où ( $C$ ) est un deuxième paramètre lié à la chaleur d'adsorption (Brunauer et al., 1938). Ainsi, la théorie BET et l'équation correspondante ont permis d'avancer considérablement dans la caractérisation des matériaux solides et poreux, offrant ainsi une méthode précise et fiable pour mesurer leur surface et comprendre leur comportement en interaction avec leur environnement (Brunauer et al., 1938).

$$\frac{1}{X[(P_0/P) - 1]} = \frac{1}{X_m \cdot C} + \frac{C - 1}{X_m \cdot C} \left( \frac{P}{P_0} \right) \quad (5.2)$$

L'équation de Brunauer-Emmett-Teller (BET) décrit une relation linéaire stricte de la forme ( $y = ax+b$ ) avec  $y = (1/[X(P_0/P)-1])$ ,  $x = (P/P_0)$ ,  $a = (C-1/X_m \cdot C)$  et  $b = (1/ X_m \cdot C)$ , (Brunauer et al., 1938).

La surface totale ( $St$ ), est obtenue en calculant  $X_m$  à l'aide de la pente ( $a$ ) et l'ordonnée à l'origine ( $b$ ) de la droite en utilisant la formule  $St = (X_m \cdot N_A \cdot A)/M$ , avec  $X_m = (1/a+b)$ ,  $N_A$  est le nombre d'avogadro,  $M$  est la masse moléculaire de l'azote,  $A$  est la section efficace du gaz d'azote (Brunauer et al., 1938). Par conséquent la surface spécifique BET est calculée par la formule suivante :

$$S_{BET} = \frac{\text{La surface totale } St}{\text{La masse de l'adsorbant}} \quad (5.3)$$

## V. Analyse de la porosité par la méthode de Barrett, Joyner et Halenda (BJH)

La méthode de Barrett, Joyner et Halenda (BJH) est utilisée pour déterminer la distribution, le volume et la taille des pores des matériaux à partir d'un isotherme complet d'adsorption ou de désorption de gaz. L'isotherme décrit la quantité de gaz adsorbé sur un matériau à différentes pressions relatives (Bläker et al., 2019). La relation entre le rayon des pores d'un solide et la pression relative du gaz adsorbé a été établie par Barrett, Joyner et Halenda en 1956 (Barrett et al., 1951). Cette relation permet d'obtenir une fonction  $V = f(rp)$ , qui représente le volume de gaz nécessaire pour remplir tous les pores de rayon inférieur à  $rp$ , ce qui donne accès à la distribution poreuse du matériau (Bläker et al., 2019).

$$r_p = t + \frac{C_1}{\ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \quad (5.4)$$



L'équation présentée montre la relation entre le rayon des pores et la pression relative du gaz adsorbé, avec  $r_p$  représentant le rayon des pores,  $t$  l'épaisseur de la couche adsorbée et  $C_1$  la constante caractéristique de la couche adsorbée. A partir de la lecture du graphique de la fonction  $V = f(r_p)$  on peut déduire la taille et le volume des pores du matériau.

## VI. Analyse thermogravimétrique et thermique différentielle (ATG/ATD)

L'analyse thermique est une technique qui permet de mesurer les changements dans une propriété d'un échantillon en réponse à un changement de température. Cette technique est principalement utilisée pour étudier les transitions de phase, la fusion, la sublimation et la décomposition des matériaux solides (Gabbott, 2008). L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une méthode courante d'analyse thermique qui mesure les changements de masse d'un échantillon en fonction de la température ou du temps sous atmosphère contrôlée (De Blasio, 2019). ATG est particulièrement utile pour l'étude des processus de déshydratation, de décomposition, de désorption et d'oxydation (De Blasio, 2019).

L'analyse thermique différentielle (ATD) est la méthode d'analyse thermique la plus couramment utilisée. Dans ATD, la température d'un échantillon est comparée à celle d'un matériau de référence inerte lors d'un changement de température programmé (Brown, 1988). La différence entre la température de l'échantillon et celle de la référence est mesurée lors d'un événement thermique tel que la fusion, la décomposition ou un changement de la structure cristalline. Si l'événement thermique est endothermique, la température de l'échantillon est plus basse que celle de la référence, ce qui se manifeste par un minimum sur la courbe (Brown, 1988). Si l'événement est exothermique, la température de l'échantillon est plus élevée que celle de la référence, ce qui se manifeste par un maximum sur la courbe. L'aire sous la courbe de l'endotherme ou de l'exotherme est proportionnelle à l'enthalpie du changement thermique,  $\Delta H$  (Brown, 1988).

Le choix du matériau de référence est important pour garantir une mesure précise. Idéalement, le matériau de référence doit avoir la même capacité thermique que l'échantillon, mais sans événements thermiques dans la plage de températures d'intérêt (Gabbott, 2008). Des matériaux tels que la poudre d'alumine ( $Al_2O_3$ ), le carbure de silicium (SiC) ou l'oxyde de magnésium (MgO) sont couramment utilisés comme matériaux de référence pour l'analyse des composés inorganiques (Gabbott, 2008).

Il convient de noter que la différence entre ATD et DSC (analyse calorimétrique différentielle) est que, dans la DSC, la température de l'échantillon et de la référence est maintenue constante tout au long de la procédure (Brown, 1988).

## VII. Méthodes de dosage

### VII.1. Dosage complexométrique du $Ca^{2+}$ et du $Mg^{2+}$

#### VII.1.1. Durté totale

##### Réactifs

- Solution volumétrique d'EDTA di-sodique 0.02N
- Solution tampon pH=10 (mélange d'ammoniaque et de chlorure d'ammonium)
- Indicateur, noir eriochrome T (NET)

##### Mode opératoire

Dans un erlenmeyer de 250 ml, 50 ml d'échantillon ont été versés et 2 ml de solution tampon pH 10 ont été ajoutés, ainsi que 10 gouttes d'indicateur NET. L'EDTA a été ajouté goutte à goutte jusqu'à ce que le virage violet devienne bleu franc.

### Calculs

$$[\text{TH}](\text{m\acute{e}q/L}) = \frac{V_{\text{EDTA}} N_{\text{EDTA}} \cdot 1000}{\text{Volume de la prise d'essai}} \quad (5.5)$$

Avec : 1 m\acute{e}q/l = 0,001 mol/l et 1 meq/l = 5 °F

### VII.1.2. Durt\acute{e} calcique

#### R\acute{e}actifs

- Solution volum\acute{e}trique d'EDTA di-sodique 0.02N
- Solution de NaOH
- Indicateur solide : murexide (m\acute{e}lange murexide et NaCl).

#### Mode op\acute{e}ratoire

Dans un erlenmeyer d'une capacit\acute{e} de 250 ml, 50 ml d'\acute{e}chantillon ont \acute{e}t\acute{e} ajout\acute{e}s avec 2 ml de solution NaOH et 0,10 g de murexide. Ensuite, l'EDTA a \acute{e}t\acute{e} ajout\acute{e} goutte \acute{a} goutte jusqu'au virage de la couleur de la solution de rose au violet.

#### Calculs

$$[\text{Ca}^{2+}](\text{m\acute{e}q/l}) = \frac{V_{\text{EDTA}} N_{\text{EDTA}} \cdot 1000}{\text{Volume de la prise d'essai}} \quad (5.6)$$

$$[\text{Mg}^{2+}](\text{mg/l}) = [\text{TH}] - [\text{Ca}^{2+}] \quad (5.7)$$

Avec : [mg/l] = ([m\acute{e}q/l] x la masse molaire) / le nombre de valence.

### VII.2. Dosage des ions chlorure par la m\acute{e}thode de MOHR

#### R\acute{e}actifs

- Carbonate de calcium pur.
- Solution de chromate de potassium \acute{a} 10 %.
- Solution de nitrate d'argent 0,1N.

#### Mode op\acute{e}ratoire

- Un \acute{e}chantillon de 100 ml d'eau \acute{a} analyser a \acute{e}t\acute{e} introduit dans le syst\acute{e}me exp\acute{e}rimental, apr\acute{e}s avoir \acute{e}t\acute{e} filtr\acute{e} si n\acute{e}cessaire.
- Pour le traitement de l'\acute{e}chantillon, 2 \acute{a} 3 gouttes d'acide nitrique pur ont \acute{e}t\acute{e} ajout\acute{e}s, suivies d'une pinc\acute{e}e de carbonate de chaux et de 3 gouttes de solution de chromate de potassium \acute{a} 10% tout en surveillant la neutralit\acute{e} du pH.
- Ensuite, une solution de nitrate d'argent a \acute{e}t\acute{e} vers\acute{e}e \acute{a} partir d'une burette jusqu'au l'apparition d'une couleur rouge ros\acute{a}tre, qui doit persister pendant une dur\acute{e}e de 1 \acute{a} 3 minutes.

#### Calculs

Soit V le nombre de millilitres de nitrate d'argent 0,1N utilisés et pour une prise d'essai de 100 mL le calcul de la concentration des ions chlorure est le suivant :

$$[\text{Cl}^-](\text{m\acute{e}q/l}) = \frac{V_{\text{AgNO}_3} N_{\text{AgNO}_3} \cdot 1000}{\text{Volume de la prise d'essai}} \quad (5.8)$$

Avec :  $[\text{mg/l}] = ([\text{m\acute{e}q/l}] \times \text{la masse molaire}) / \text{le nombre de valence}$ .

### VII.3. Titre alcalimétrique (TA, TAC)

#### Réactifs

- La phénophtaléine pour le TA, virant du rose à l'incolore à un pH de 8,3.
- L'hélianthine pour le TAC, virant du jaune à l'orangé à un pH de 4,3.
- Acide chlorhydrique 0,02 N
- Solution de phénophtaléine dans l'alcool à 0,5%.
- Solution de méthylorange à 0,5%.

#### Mode opératoire

##### VII.3.1. Détermination du T.A

- Un échantillon de 50 ml d'eau à analyser a été prélevé dans un erlenmeyer de 250 ml. 1 à 2 gouttes de phénophtaléine ont été ajoutées. Une coloration rose doit alors apparaître si le pH est égal à 8,35. Dans notre cas, le T.A est nul, ce qui est typique pour les eaux naturelles ayant un pH inférieur à 8,3.
- Le nombre de millilitres d'acide versé a été noté comme étant  $V = 0$  ml. Puisque le pH est inférieur à 8,3, le T.A est nul.

##### VII.3.2. Détermination du T.A.C

Pour déterminer le T.A.C, l'échantillon traité précédemment ou le prélèvement initial a été utilisé. Deux gouttes de méthylorange ont été ajoutées et la solution a été titrée de nouveau avec le même acide jusqu'au virage de la couleur du jaune au jaune orangé (pH = 4,3).

#### Calculs

$$[TA](\text{m\acute{e}q/l}) = \frac{V_{\text{HCl}} N_{\text{HCl}} \cdot 1000}{\text{Volume de la prise d'essai}} \quad (5.9)$$

$$[TAC](\text{m\acute{e}q/l}) = \frac{V_{\text{HCl}} N_{\text{HCl}} \cdot 1000}{\text{Volume de la prise d'essai}} \quad (5.10)$$

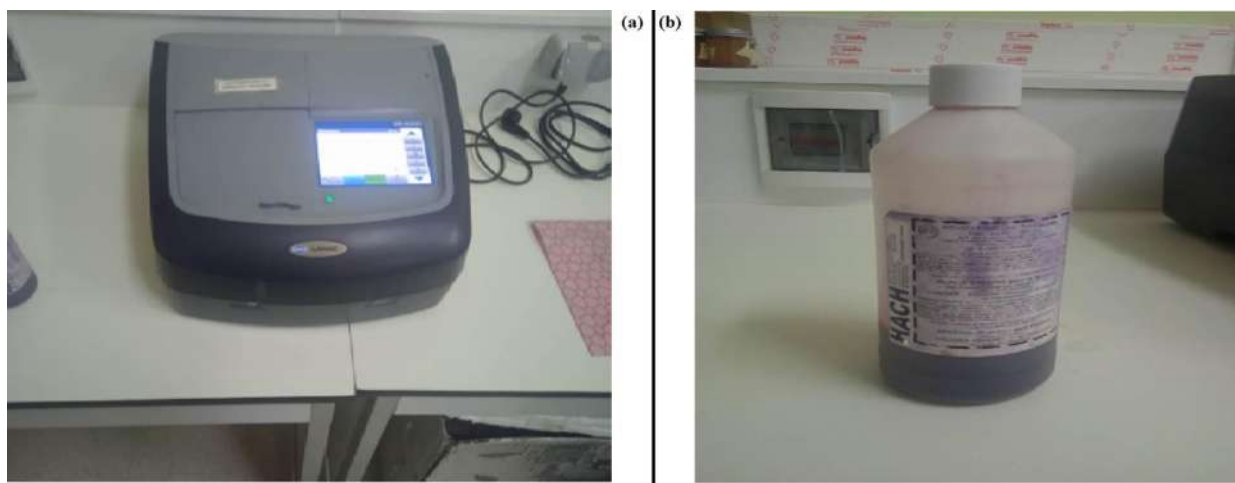
$$[\text{HCO}_3] = [TAC] - [TA] \quad (5.11)$$

Avec :  $1 \text{ m\acute{e}q/l} = 0,001 \text{ mol/l}$  et  $[\text{mg/l}] = ([\text{m\acute{e}q/l}] \times \text{la masse molaire}) / \text{le nombre de valence}$ .

### VII.4. Détermination de la concentration des ions fluorures par la méthode SPADNS

La détermination de la concentration des ions fluorures selon la méthode SPADNS consiste à mélanger 10 ml d'échantillon avec 2 ml du réactif SPADNS pour les ions fluorure (N° cat : 444-49) dans une cuvette de 10 ml. La cuvette est ensuite insérée dans un

spectrophotomètre Hach DR 6000 (**Fig. 24**) et la lecture de la concentration est effectuée à une longueur d'onde  $\lambda = 580 \text{ nm}$ .



**Figure 24.** (a) : Spectrophotomètre Hach DR 6000. (b) : réactif SPADNS pour les ions fluorure (N° cat : 444-49)

### VIII. Préparation des adsorbants

Les os de bovins ont été collectés auprès de boucheries de Biskra et lavés plusieurs fois à l'eau bouillante et désionisée pour éliminer les impuretés telles que le collagène, les résidus de viande et les saletés. Les matières premières ont été séchées pendant 24 heures à  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ , puis broyées séparément par un broyeur à mortier (RETSCH, modèle RM200), tamisées et divisées en trois échantillons de granulométries différentes (0,2, 0,5, 1, 1,5 et 2 mm). Chaque échantillon a ensuite été divisé en cinq autres échantillons, un échantillon a été conservé comme matière première et les quatre autres échantillons ont été soumis séparément à une température de chauffage différente ( $100$ ,  $150$ ,  $200$  et  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ ) avec un taux de chauffage de  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{minute}$ . Le chauffage à la température prédéfinie a été maintenu pendant une heure. Les adsorbants résultants ont été lavés à nouveau avec de l'eau désionisée jusqu'à  $\text{pH} = 7$ , sans ajout d'agents chimiques. Les matériaux obtenus ont été nommés en fonction de leur précurseur (**PO pour poudre d'os** et **CE pour coquille d'oeuf**), de la température de préparation à laquelle ils ont été soumis (**PO100°**) et de leur granulométrie (**PO100°0.2**). En ce qui concerne l'échantillon brut, il a été nommé poudre d'os brut (**POB**).



**Figure 25.:** Les adsorbants préparés à partir d'os bovin à des températures allant de  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  à  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ .



**Figure 26.:** Les adsorbants préparés a partir de coquille d’œufs a des températures allant de 100°C a 250°C

### IX. Techniques de caractérisation des adsorbants

La microscopie électronique à balayage (MEB) ainsi que la spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X (EDX) ont été utilisées pour étudier la morphologie et la composition chimique des adsorbants. Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage par émission thermionique (TESCAN VEGA SB EasyProbe) avec un spectromètre à rayons X à dispersion d'énergie intégré (**Fig. 27**).



**Figure 27.** Microscope électronique à balayage par émission thermionique TESCAN VEGA SB EasyProbe.

Pour identifier les espèces cristallines présentes dans les adsorbants, une analyse par diffraction des rayons X (DRX) a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre à rayons X (Bruker, modèle D8 Advance) (**Fig. 28**). Des diffractogrammes ont été obtenus dans un intervalle de  $10^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$  avec un pas de  $0,1^\circ$  par minute.



**Figure 28.** Diffractomètre à rayons X Bruker, modèle D8 Advance

La stabilité thermique (ATG/ATD) du matériau a été étudiée à l'aide d'un appareil d'analyse thermique Setaram, modèle LABSYS evo (**Fig. 29**), sous un flux de gaz de nitrogène ( $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ ) et à une vitesse de chauffage de  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  par minute.



**Figure 29.** Appareil d'analyse thermique Setaram, modèle LABSYS evo

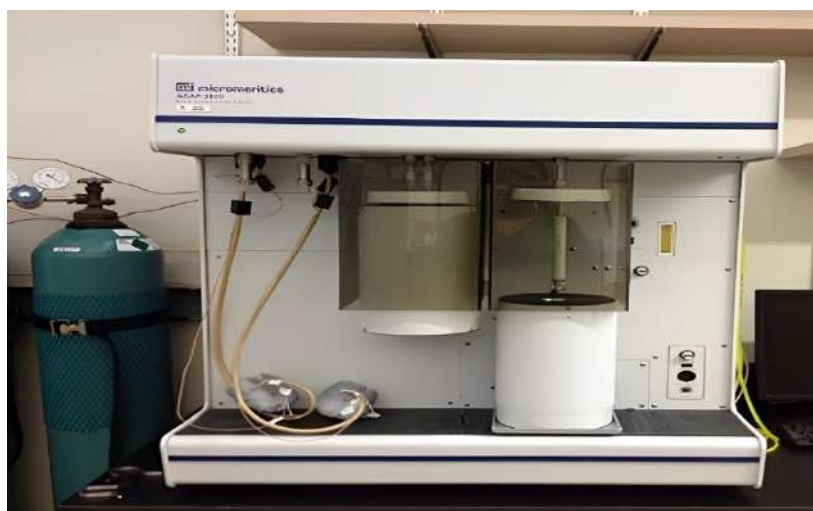
Les groupes fonctionnels à la surface des particules d'adsorbants ont été identifiés par spectrométrie infrarouge en utilisant un spectromètre infrarouge Shimadzu, modèle IRSpirit (**Fig. 30**). Les particules broyées ont été balayées en mode de transmittance sur une plage de longueurs d'ondes de  $4000$  à  $400 \text{ cm}^{-1}$ .





**Figure 30.** Spectromètre infrarouge Shimadzu, modèle IRSpirit

L'analyse de la surface spécifique et de la porosité a été réalisée à l'aide d'un analyseur d'adsorption (Micrometrics Accelerated Surface Area and Porosimetry System 2020 plus) (**Fig. 31**), qui permet de mesurer la surface spécifique, la taille des pores et le volume des pores. Les échantillons analysés ont subi un dégazage à 50 °C pendant 12 heures, puis ils ont été introduits dans un bain d'azote liquide pendant l'injection du gaz Nitrogène et à une température de  $t = -196,542$  °C. L'adsorption du gaz Nitrogène a duré 1 heure et 30 min, les données de l'analyse ont été traitées par le logiciel de l'appareil.



**Figure 31.** Analyseur d'adsorption (Micrometrics Accelerated Surface Area and Porosimetry System 2020 plus)

Le pH point zéro charge (PZC) a été déterminé par la méthode d'addition de sel. L'essai a été réalisé en préparant une solution de 0,01 N de NaCl. Onze flacons Erlenmeyer de 100 ml ont été utilisés pour cette étude et chaque flacon contenait 50 ml de solution de NaCl. Une variation du pH initial (de 2 à 11) a été réalisée respectivement pour chaque Erlenmeyer avec des solutions de NaOH (0.1 N) et de HCl (0.1 N). Une dose de 1 g d'adsorbant a été ajoutée à chaque flacon puis soumise à une agitation pendant 1 heure sous une orbite constante (120 tr/min à 25 °C), puis une filtration sous vide a été effectuée pour chaque flacon.



## X. Protocole des essais de l'adsorption

### X.1. Essai préliminaire

Des expériences d'adsorption par lots ont été menées dans le but d'évaluer la capacité d'adsorption des adsorbants, ainsi que l'impact de la taille des particules et de la température de préparation des adsorbants sur la capacité d'adsorption des ions F<sup>-</sup>. Les adsorbants préparés ont été testés dans des flacons Erlenmeyer de 100 ml, en utilisant une dose de 1 g d'adsorbant pour 50 ml d'eau souterraine d'Ain Ben Noui contenant une concentration initiale de 2.14 mg/l de F<sup>-</sup> à un pH initial de 7,35. Les flacons ont été agités sous une orbite constante de 120 tr/min à 25 °C pendant 1 heure avant d'être soumis à une filtration sous vide. L'objectif principal de ces expériences était de déterminer l'adsorbant le plus efficace à utiliser dans d'autres expériences d'adsorption.

### X.2. La cinétique de l'adsorption

Des expériences de cinétique d'adsorption ont également été réalisées dans des flacons Erlenmeyer de 100 ml en utilisant une dose de 1 g d'adsorbant et 50 ml d'eau souterraine contenant une concentration initiale de 2,14 mg/l de F<sup>-</sup> à un pH initial de 7,35. Les échantillons ont été agités à 120 tr/min à une température de 25 °C pendant une durée d'agitation allant de 5 à 540 min. Les échantillons ont ensuite été prélevés et soumis à une filtration sous vide.

### X.3. Les modèles de la cinétique de l'adsorption

De nombreux modèles cinétiques sont disponibles pour décrire les paramètres de la cinétique d'adsorption, tels que la constante de vitesse de la cinétique et le mécanisme d'adsorption (physisorption ou chimisorption). Les données de la cinétique d'adsorption ont été adaptées aux modèles cinétiques suivants : modèle de diffusion intra-particulaire, pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre.

La forme linéaire du modèle cinétique pseudo-premier ordre (Lagergren, S, 1898b) est donnée par :

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t \quad (5.12)$$

Où  $q_e$  et  $q_t$  sont la masse de fluorure adsorbé par unité de masse de l'adsorbant (mg/g) à l'équilibre et à tout moment (min), respectivement.  $k_1$  est la constante de vitesse qui est déterminée à partir de la pente de l'équation linéaire.

$$q_e = \frac{(C_e - C_o) V}{M} \quad (5.13)$$

$C_o$  est la concentration initiale des ions fluorures,  $C_e$  est la concentration des ions fluorures à l'équilibre,  $V$  est le volume de la solution et  $M$  c'est la masse de l'adsorbant.

L'équation cinétique du pseudo-second ordre est donnée comme suit (Y. S. Ho & McKay, 2000) :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (5.14)$$

Où  $K_2$  est la constante de vitesse. Une relation linéaire entre  $(t/q_t)$  et le temps  $(t)$  a été faite pour déterminer la constante de vitesse pour cette équation.

Le modèle de la diffusion intraparticule est fréquemment utilisé pour déterminer l'étape limitant l'adsorption des ions fluorures. Le modèle de diffusion intraparticule est représenté par l'équation de Weber et Morris suivante (Weber & Morris, 1963b) :

$$qt = k_i t^{1/2} + C \quad (5.15)$$

Où,  $C$  est l'ordonnée à l'origine, liée à l'épaisseur de la couche limite et  $k_i$  est la constante de vitesse de diffusion intraparticule.

Selon ce modèle, si l'adsorption d'un soluté est contrôlée par le processus de diffusion intraparticule, un tracé de  $f(qt) = t^{1/2}$  donne une droite. Cependant, si les données montrent une multilinéarité, cela implique que la diffusion intraparticule n'est pas seulement l'étape de contrôle de la vitesse.

### X.4. Etude de l'effet de la dose de l'adsorbant

Des expériences ont été menées pour évaluer l'effet de la dose d'adsorbant sur la capacité d'adsorption des ions  $F^-$ . Des flacons Erlenmeyer de 100 ml ont été utilisés, dans lesquels la dose de l'adsorbant a été variée de 1 à 5 g/l. À chaque flacon, 50 ml d'eau souterraine d'Ain Ben Noui contenant 2,14 mg/l de  $F^-$  et un pH initial de 7,35 ont été ajoutés. Les flacons ont été agités pendant 1 heure sous une agitation constante de 120 tr/min à une température de 25 °C, puis les échantillons ont été prélevés et soumis à une filtration sous vide.

### X.5. Essai de régénération de l'adsorbant

Pour évaluer le potentiel de réutilisation de l'adsorbant (PO 250°0.2), une dose de 2 g d'adsorbant et 50 ml d'une solution de fluorure de sodium contenant 100 mg/l de fluorure ont été placés dans des flacons Erlenmeyer de 100 ml. Les échantillons ont été laissés sous agitation pendant 8 heures jusqu'à ce que la saturation complète de l'adsorbant soit atteinte, puis un rinçage et une filtration sous vide ont été effectués pour éliminer l'excès des fluorures de la surface de l'adsorbant et de ses parois extérieures. Pour régénérer l'adsorbant saturé, une solution de 0,1 M de  $Ca(OH)_2$  a été préparée et ajoutée à l'adsorbant saturé. Le mélange a été laissé pendant 24 heures avant d'être filtré. L'adsorbant régénéré a été rincé plusieurs fois avec de l'eau désionisée jusqu'à ce que le pH se stabilise à  $pH = 7$ , puis séché à 50 °C pendant 24 heures. Une dose de 1 g de l'adsorbant régénéré a été mélangée avec 50 ml d'une solution d'eau souterraine contenant 2,14 mg/l de  $F^-$  pour un nouveau cycle d'adsorption. Le mélange a été laissé pendant 8 heures sous une agitation constante de 120 tr/min à une température de 25 °C.

## XI. Conclusion

Ce chapitre a exposé plusieurs aspects importants. Tout d'abord, le dosage des ions fluorures à partir des échantillons d'eaux souterraines a été réalisé en utilisant la méthode SPADNS. Ensuite, la préparation des adsorbants a été effectuée en tamisant les matières premières en trois granulométries différentes, avant de les soumettre à une température de chauffage différente et de les caractériser à l'aide de plusieurs méthodes, telles que la microscopie électronique à balayage (MEB), la microanalyse des rayons X par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDX), l'analyse par diffraction des rayons X (DRX), la spectrométrie infrarouge, l'analyse BET, la stabilité thermique (ATG/ATD) et la détermination du point zéro charge (PZC) par la méthode d'addition de sel. Enfin, plusieurs essais d'adsorption ont été

réalisés, notamment un essai préliminaire, une étude de cinétique d'adsorption, l'application de modèles de cinétique d'adsorption, l'évaluation de l'effet de la dose de l'adsorbant et la régénération d'un adsorbant à base d'os bovin.

**Chapitre 6:**  
***Résultats et discussion***

## I. Introduction

Le chapitre présent a pour objectif l'étude de la cinétique d'adsorption des ions  $F^-$  dans les eaux souterraines de la région de Biskra, de Touggourt et de Ouargla en utilisant des adsorbants préparés localement, à partir des os de bovin et de la coquille des d'œufs. Les paramètres tels que la taille des particules, la dose d'adsorbant et le temps de contact seront discutés pour leurs effets sur l'adsorption des ions  $F^-$ . De plus, les propriétés physiques et chimiques des adsorbants seront discutées. Les cinétiques d'adsorption seront décrites à travers les modèles de pseudo-premier ordre, de pseudo-deuxième ordre et de diffusion intra-particulaire, avec une discussion sur les résultats obtenus pour l'adsorbant régénéré.

## II. Concentration des ions fluorures dans les eaux souterraines de Biskra, de Touggourt et de Ouargla

Une étude a été menée afin d'obtenir un aperçu de la concentration de  $F^-$  dans les eaux souterraines du Sahara algérien. Pour ce faire, 21 forages d'eaux souterraines de trois villes différentes situées dans le Sud-est de l'Algérie (Biskra, Touggourt et Ouargla) ont été échantillonnés. Les échantillons d'eau souterraine ont été prélevés à partir de différentes nappes (Phréatique, Mio Pliocène, Éocène inférieur et Sénonien). Les résultats de dosage en  $F^-$  de plusieurs échantillons d'eau souterraine prélevés dans différents forages d'eau potable alimentant les régions de Biskra, Ouargla et Touggourt ont été présentés dans le **tableau 15**. Les teneurs en  $F^-$  des puits d'eau, varie selon leur localisation, de 0,83 à 2,14 mg/l avec une moyenne de 1,45 mg/l. Ce sont les eaux du Continental Intercalaire qui présentent les teneurs les plus faibles (<1 mg/l), quelle que soit la région considérée. De tous les puits étudiés, 14% contenaient moins de 1 mg/l, 33% contenaient 1-1,4 mg/l, 48% contenaient entre 1 et 1,5 mg/l et plus de la moitié (62%) des eaux avaient des teneurs < 1,5 mg/l. Selon les directives de l'OMS, 38% des puits dont le contenu est compris entre 1,5 et 2,14 mg/l dépassent la norme de qualité fixée pour l'eau potable (1,5 mg/l). En l'absence de toute activité anthropologique et des profondeurs d'eau élevées, la teneur en fluorure reflète la nature des formations géologiques qui étaient en contact avec l'eau (Tekle-Haimanot et al., 2006). Le processus de dissolution et de précipitation (Apambire et al., 1997 ; Mohapatra et al., 2009 ; Dar et al., 2011), le temps de contact roche-eau (Ali et al., 2019 ; Zhang et al., 2020), la lithologie des eaux souterraines (Kim & Jeong, 2005) et les nappes phréatiques profondes exploitées (Bhagavan & Raghu, 2005 ; Li et al., 2016) sont les série de facteurs qui contribuent à faire varier la teneur en fluorure de l'eau d'une zone à l'autre.

En outre, les eaux souterraines étudiées sont de nature dures et légèrement alcalines. Le pH variait entre 7,03 et 8,20 et la dureté totale (TH) de 85 à 266 °F, avec une moyenne de 175,5 °F. Les teneurs en calcium et en magnésium dépassent les limites recommandées, soit 200 et 85 mg/l, respectivement. La teneur en chlorure varie considérablement de 284 à 1200 mg/l, avec une moyenne de 742 mg/l, dépassant la limite recommandée de 500 mg/l. En outre, le calcium, le magnésium, les bicarbonates et les chlorures n'ont pas d'effet direct sur la teneur en fluorure. Ils ont donné un faible coefficient de corrélation ( $R^2$ ), respectivement 0,012, 0,038, 0,042 et 0,121. La conductivité électrique (CE) était élevée (2,46 pour 7,2 mS/cm) indiquant une forte minéralisation des eaux et donne une corrélation positive non significative avec le fluorure ( $R^2 = 0,457$ ).

Tableau 15. Paramètres physico-chimiques des eaux souterraines échantillonnées

Régions (Wilayates)	Nappes	Locations	T (°C)	pH	CE (mS/cm)	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>
Biskra	Phreatique	Biskra 1	19,5	7,24	3,8	110,28	258	109	242	530	1,36
	Phreatique	Ain Ben Noui	18,3	7,35	7,2	182,54	416	187	234	953	<b>2,14</b>
	Phreatique	Feliache 1	18,7	7,81	4,3	258,80	758	165	178	603	1,22
	Mio-Pliocene	Jardin 1 <sup>er</sup> November	25,1	7,37	4,1	265,67	683	226	127	460	1,31
	Mio-Pliocene	Feliache	25,6	7,43	5,2	168,04	442	137	290	284	1,39
	Mio-Pliocene	Wilaya	27,4	7,66	3,0	152,53	301	184	207	480	1,47
	Eocene- Inferieur	Megloub N <sub>16</sub>	17,8	7,56	4,6	144,26	320	153	241	388	1,16
	Eocene- Inferieur	Route Tolga 1	19,3	7,03	3,3	241,96	610	213	183	531	1,40
	Eocene- Inferieur	Jardin 5 juillet	16,7	8,20	2,8	134,46	348	113	130	260	1,25
Touggrouit	Mio-Pliocene	Blidet Amor	27,5	7,50	4,1	188,40	532	132	498	964	<b>1,99</b>
	Mio-Pliocene	Témacine	28,1	7,50	5,0	176,28	396	184	167	1200	<b>1,94</b>
	Continental Intercalaire	Mégarine	50,8	7,65	2,6	158,84	380	152	134	924	0,86
	Continental Intercalaire	Sidi Mahdi	48,6	7,44	3,1	98,39	239	92	512	482	0,83
Ouargla	Mio-Pliocene	Sokra	26,7	7,32	5,6	109,21	289	88	130	410	<b>1,77</b>
	Mio-Pliocene	N'goussa	28,3	7,43	4,3	124,70	230	160	212	1120	1,47
	Mio-Pliocene	Gharbouz	28,7	7,41	4,5	95,39	227	92	126	350	<b>1,82</b>
	Senonien	Mékhedma	27,3	7,35	3,3	115,03	277	109	550	568	1,46
	Senonien	Ain El baida	26,6	7,46	3,1	84,86	200	83	205	396	<b>1,59</b>
	Senonien	Said Otba	25,7	7,21	4,0	96,65	227	95	160	297	<b>1,55</b>
	Senonien	Beni Thour	26,1	7,33	3,6	109,74	318	72	137	884	<b>1,52</b>
	Continental Intercalaire	Hadeb 1	53,6	7,22	2,5	93,95	191	110	570	400	0,95

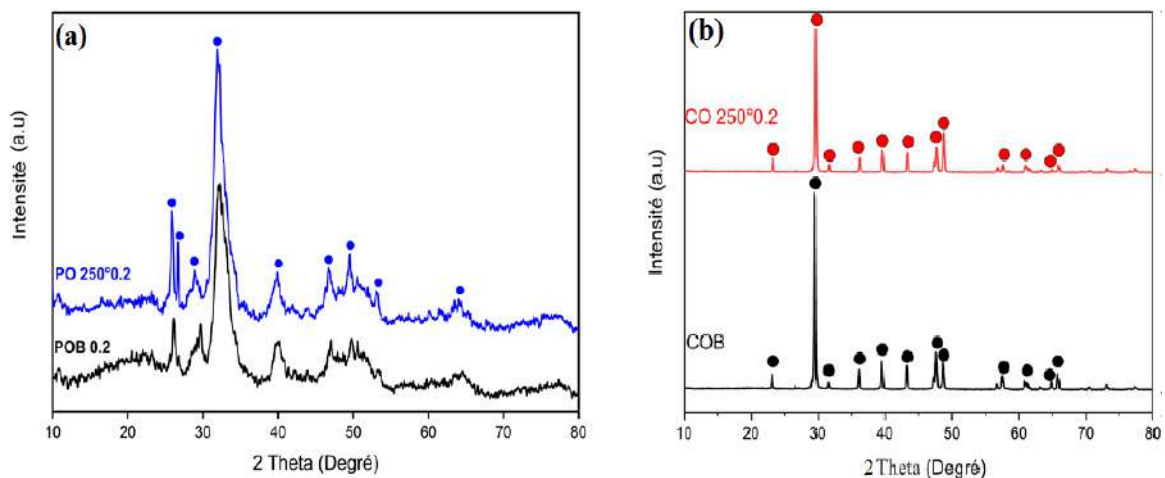
### III. Caractérisation des adsorbants

#### III.1. La diffraction des rayons X (DRX)

Le spectre XRD, de l'os brut et celui préparé à 250 °C (**Fig. 32a**), a montré que la structure cristalline est de l'hydroxyapatite ( $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ). Les pics de diffraction de l'échantillon d'os brut à 26,1°, 29,6°, 32° et 46,9° ont été identifiés comme : (002), (211), (112) et (300) reflètent les plans cristallins de l'hydroxyapatite, avec un pic relativement net à 26,1° (200) de diffraction du plan cristallin, suivi de pics plus larges résultant des plans cristallins (211), (112) et (300). Le spectre est en parfait accord avec la littérature (Reidsma et al., 2016 ; Subramanian et al., 2020). Après calcination à 250 °C, les pics observés à 25,8°, 29,8°, 31,8°, 32,1°, 32,9°, 39,8°, 46,7°, 49,4° et à 53,1°, correspondent également aux plans cristallins de l'hydroxyapatite, respectivement : (002), (210), (211), (112), (300), (310), (222), (213) et (004). Ces résultats se sont également avérés cohérents avec une étude antérieure (Shahid et al., 2019 et 2020) (Shahid et al., 2019, 2020).

Une nette différence a été remarquée dans les intensités des pics de diffraction des deux échantillons en raison de la présence de matières organiques, la poudre d'os brute présente une phase faiblement cristalline. En conséquence, aucun fractionnement apparent des pics n'était visible (Patel et al., 2015). Au contraire, après calcination à 250 °C, la hauteur des pics a considérablement augmenté, avec l'apparition d'un nouveau pic à 26,6°, ce qui indique que des changements se sont produits dans la structure ou la taille des cristaux d'hydroxyapatite (Patel et al., 2015).

Les résultats des diagrammes de diffraction des rayons X pour la poudre de coquille d'œuf brute (COB) et CO250°0,2 sont présentés dans **la figure 32b**. Les pics de diffraction des rayons X observés dans les deux échantillons correspondent à la calcite ( $CaCO_3$ ) et sont conformes à la carte JCPD pour la calcite (5-0586), confirmant ainsi que le carbonate de calcium est le principal composant de la poudre de coquille d'œuf (Choudhary et al., 2015). Plus précisément, les pics de diffraction de la poudre de coquille d'œuf brute sont observés à des angles 2θ de 23,1, 29,6, 31,5, 36,1, 39,6, 43,3, 47,3, 47,70, 48,7, 56,6, 57,6, 60,8, 63,22, 64,8, 65,7, 69,4, 70,4, 73,0 et 77,3, correspondant aux plans cristallins rhomboédriques de calcite (0 1 2), (1 0 4), (0 0 6), (1 1 0), (1 1 3), (2 0 2), (0 2 4), (0 1 8), (1 1 6), (2 1 1), (1 2 2), (2 0 8), (1 1 9), (1 2 5), (3 0 0), (0 0 12), (2 1 7), (0 2 10) et (1 1 12), respectivement.



**Figure 32. (a) :** Schéma DRX de l'os bovin brute (POB) et calcinée à 250°C (PO250°0.2). **(b) :** Schéma DRX des coquilles d'œufs brute (COB) calcinée à 250°C (CO250°0.2)

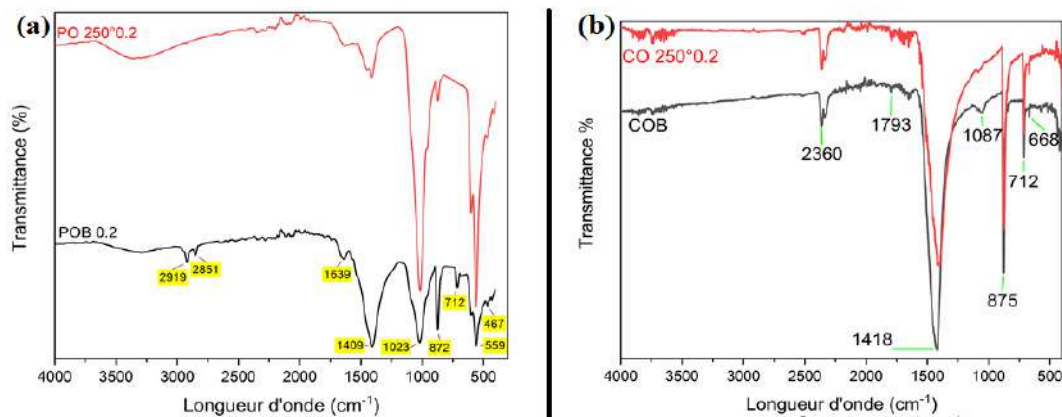


Une légère modification de la structure des diagrammes de diffraction des rayons X s'est produite lors de l'augmentation de la température jusqu'à 250 °C. Deux pics de réflexion des rayons X sont apparus à des angles  $2\theta$  de 61,7 et 76,4, correspondant respectivement aux plans cristallins rhomboédriques (1 1 9) et (2 2 0) de la calcite. De plus, une augmentation de l'intensité de certains pics de réflexion a été observée à des angles  $2\theta$  de 31,5 et 57,6, tandis qu'une diminution d'intensité a été observée sur plusieurs pics de réflexion de l'échantillon brut. Ces observations sont cohérentes avec les résultats d'une étude antérieure menée par Engin et al (Engin et al., 2006).

### III.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (TF-IR)

Le spectre FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) de l'os brut et des os préparés à 250 °C est illustré à la **figure 33.a**. Les résultats ont révélé une grande quantité de calcium et de phosphore alors que d'autres éléments mineurs étaient présents en moindre quantité. Les pics apparus à 1409, 872 et 712  $\text{cm}^{-1}$  sont attribués aux groupes  $\text{CO}_3^{2-}$  (Dimovic et al., 2009 ; Berzina-Cimdina & Borodajenko, 2012 ; Liu et al., 2015) (Berzina-Cimdina & Borodajenko, 2012). Le pic à 1023  $\text{cm}^{-1}$  a été attribué aux groupes  $\text{PO}_4^{3-}$ , indiquant la présence d'hydroxyapatite ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ), le composant principal des os. En effet, l'os est composé de 7 à 9% de carbonate de calcium, de 9 à 11% de carbone amorphe et de 70 à 90% d'hydroxyapatite (Nigri et al., 2017 ; Alkurdi et al., 2019). Le pic observé à 1639  $\text{cm}^{-1}$  est attribué aux groupements  $\text{OH}^-$  (Shahid et al., 2019) (Shahid et al., 2019). Après calcination, les bandes d'absorption observées à 2919 et 2851  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées à des matières organiques (collagène et amides, ...), qui ont quasiment disparu, indiquant leur élimination partielle lors du processus de calcination (Patel et al., 2015) (Reidsma et al., 2016), (Patel et al., 2015).

Les spectres FT-IR des échantillons COB et CO250 °0.2 sont présentés dans **la figure 33.b**. Il est à noter que ces deux échantillons ont montrés des bandes caractéristiques de la calcite naturelle ( $\text{CaCO}_3$ ). Les deux spectres sont pratiquement identiques et aucune variation d'intensité n'a été observée sur les pics lors de l'augmentation de la température de calcination. L'observation des spectres FT-IR des deux échantillons a révélée deux pics importants à 1418  $\text{cm}^{-1}$  et à 712  $\text{cm}^{-1}$ , qui sont attribués aux vibrations des molécules de  $\text{CO}_3^{2-}$  (Berzina-Cimdina & Borodajenko, 2012; Goli & Sahu, 2018; Tsai et al., 2006). Il y a également deux autres pics à 1087  $\text{cm}^{-1}$  et à 875  $\text{cm}^{-1}$  qui sont associés à la présence de molécules de  $\text{CO}_3^{2-}$  probablement liées au calcium (calcite,  $\text{CaCO}_3$ ) (Goli & Sahu, 2018; Pereira et al., 2017). En outre, la présence d'amides et d'amines dans les deux échantillons est représentée par des pics à 1793  $\text{cm}^{-1}$  et 668  $\text{cm}^{-1}$ , respectivement (Torres-Mansilla & Delgado-Me, 2017). Le pic observé à 2360  $\text{cm}^{-1}$  a été attribué au groupe de dioxyde de carbone ( $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ ) (Hamidi et al., 2017).

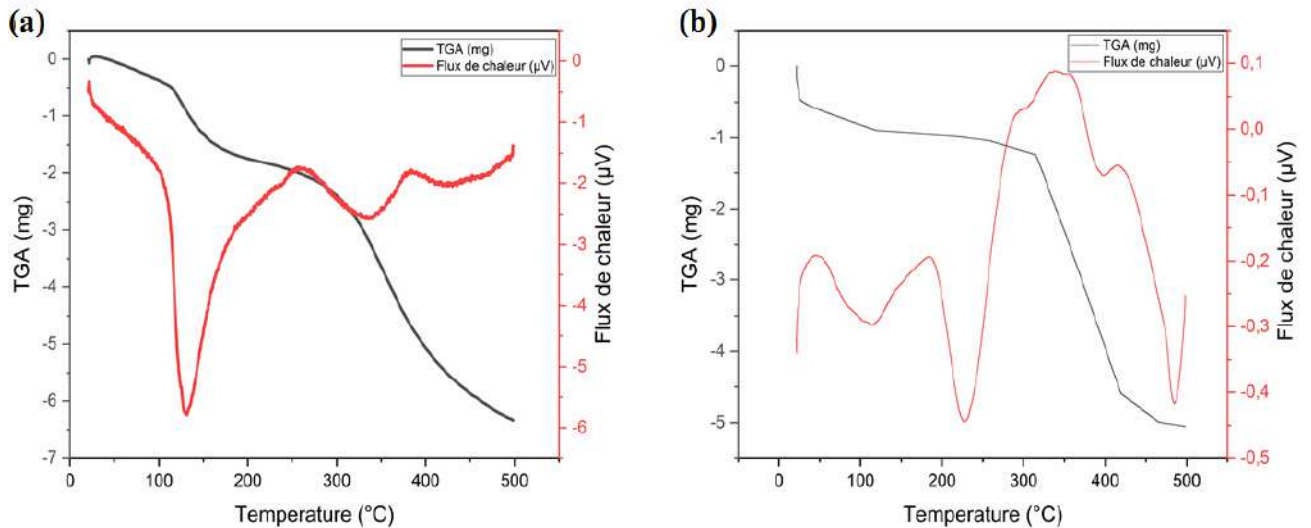


**Figure 33. (a) :** Spectre FT-IR de l'os brut (POB) et du PO250°0.2. **(b) :** Spectre FT-IR de la coquille d'œuf brut (CEB) et de CO250°0.2.

### III.3. L'étude des analyses thermiques (ATG/ATD)

La figure 34.a présente les profils de l'ATG et de l'ATD résultant de la dégradation thermique de l'os brut dans une plage de températures allant de 21 à 500 °C. Le thermogramme a été divisé en deux étapes. La première, allant de la température ambiante à 200 °C, montre une augmentation de la perte de masse (2 mg), suivie d'un pic endothermique avec un maximum à 126 °C. Ce pic peut être attribué à la perte d'humidité et à la diminution de la teneur en eau dans l'échantillon (Patel et al., 2015; Reidsma et al., 2016). La deuxième, de 200 à 500 °C, montre une forte diminution du poids de l'échantillon due à la dégradation des matières organiques (graisses et collagène, ...) et à l'évaporation totale de l'eau présente dans l'échantillon (M. Wang et al., 2020). La dégradation de la matière organique est représentée par deux pics exothermiques avec un maximum à 240 et 370 °C, respectivement. Le deuxième pic endothermique à 320 °C est attribué à l'évaporation de l'eau.

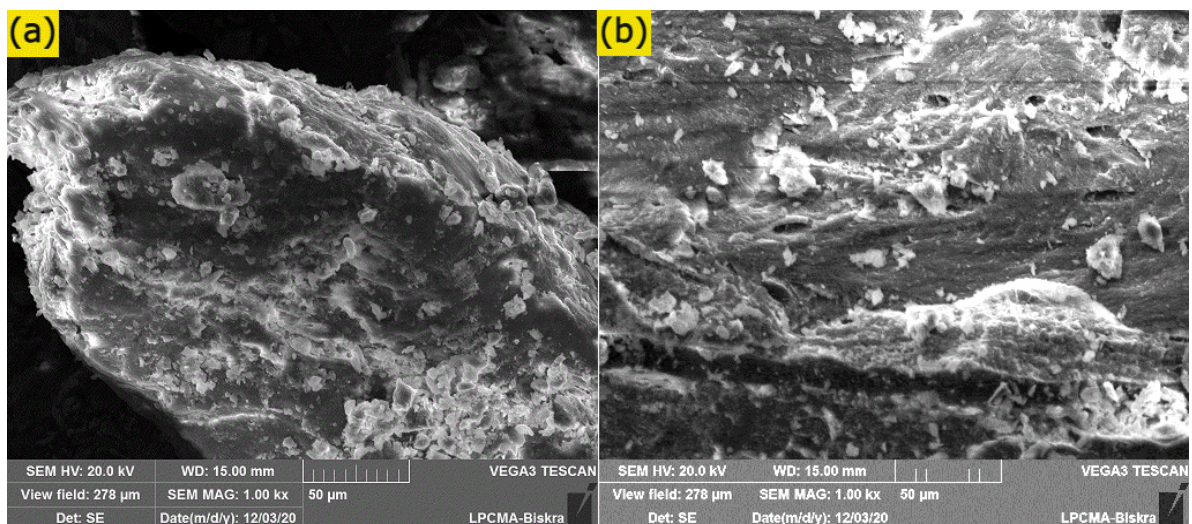
La figure 34.b montre les courbes ATG et ATD de la dégradation thermique de la coquille des œufs dans une plage de températures allant de 21 à 500 °C. Le thermogramme obtenu a également été divisé en deux étapes. La première, montre une perte de poids progressive qui s'est produite de la température ambiante jusqu'à 250 °C. La perte de masse observée à ce stade était d'environ 1,05 mg, due à l'élimination de l'humidité et à l'évaporation des molécules d'eau adsorbées sur la surface des particules de coquille des œufs (Ait Taleb et al., 2017; J.-I. Lee et al., 2021; Ooi et al., 2007). La deuxième, montre une augmentation significative de la perte de masse autour de 4 mg, qui s'est produite de 250 à 500 °C en raison de la dégradation des matières organiques (collagène, protéines et hydrates de carbone) qui constituent la membrane de la coquille (Castro et al., 2019; Ooi et al., 2007). La courbe de l'ATD montre quatre pics endothermiques à 125, 233, 400 et 490 °C, ainsi que deux pics exothermiques à 345 et 420 °C. Les pics endothermiques à 125 et 233 °C sont dus à l'élimination de l'humidité et de l'eau adsorbée, respectivement. Les pics endothermiques à 400 et 490 °C correspondent à la dégradation de la matière organique. Le pic exothermique à 420 °C est probablement dû au début de la décomposition du carbonate.



**Figure 34.** Analyse ATG/DTA pour la poudre d'os bovin brute (a) et pour la poudre de coquille d'œuf brute (b)

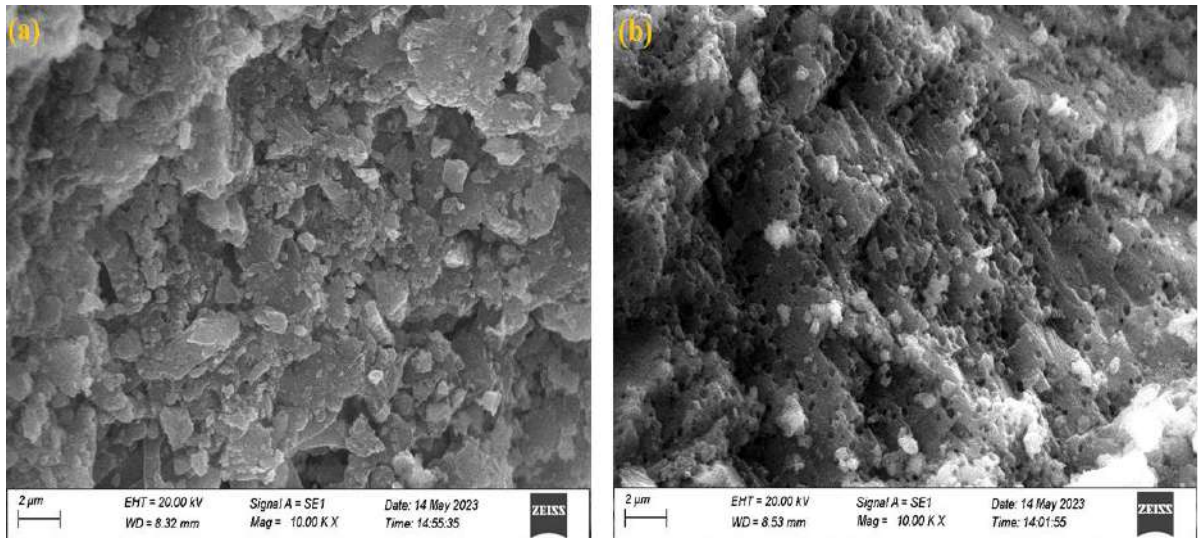
### III.4. Morphologie et analyse élémentaire de l'os brut et du PO250°0,2

La caractérisation morphologique de l'os brut et de celui préparé à 250 °C a été identifiée par analyse au microscope électronique à balayage (MEB). Les images MEB (**Fig. 35**), de l'os brut (a) et des os calcinées (b), montrent que les deux adsorbants ont des formes de particules très irrégulières et une morphologie poreuse fracturée en surface avec des pores très variables. D'une part, on peut observer que les particules des os brutes ont une surface poreuse très aléatoire par rapport à celle préparée à 250 °C. Cette différence peut être attribuée à la présence de matières organique qui recouvrent la surface des particules d'os brut. Tandis que l'image SEM (Scanning Electron Microscopy) de l'adsorbant préparé à 250 °C montre une surface fracturée et poreuse, avec des formes et des tailles de pores très irrégulières, résultant de l'élimination partielle de la matière organique après calcination.



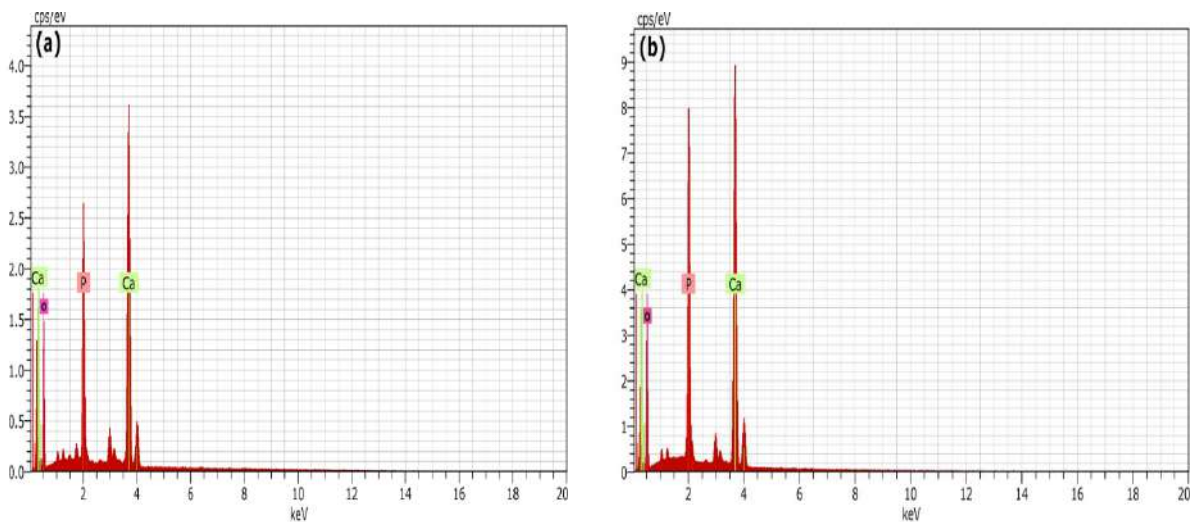
**Figure 35.** : Image SEM de l'os brut (a) et de PO250°0.2(b)





**Figure 36.** : Image SEM de la poudre de coquille d'œuf brut (a) et de CO250°0.2 (b)

L'analyse EDX (Energy Dispersive X-ray Spectrophotometer), a été utilisée pour déterminer la composition élémentaire de l'os brut (a) et de celui préparé à 250 °C (b). Plusieurs éléments majeurs ont été identifiés et les résultats sont illustrés dans la **figure 37** et le tableau 16. Les pics obtenus indiquent que le phosphore, le calcium et l'oxygène sont les principaux constituants de l'hydroxyapatite. De plus, le rapport molaire [Ca/P], qui est corrélé à l'indice de cristallinité, diminue avec l'augmentation de la température de chauffage utilisée pour la synthèse de l'adsorbant. Le rapport molaire (Ca/P), des deux échantillons, a été déterminé autour de 2,12, ce qui est conforme aux données de valeur précédemment rapportées de  $1,9 \pm 0,5$  (Akindoyo et al., 2019) (Ooi et al., 2007; Patel et al., 2015). La modification de la température de préparation de l'adsorbant entraîne une modification du rapport molaire. Ces ratios sont respectivement de 2,23 et 2,02 pour de l'os brut et de celui préparé à 250 °C. Un changement similaire du rapport molaire de l'hydroxyapatite a été rapporté dans d'autres études (Ooi et al., 2007 ; Patel et al., 2015). Le faible rapport molaire de l'adsorbant préparé à 250 °C indique la transformation de la phase amorphe (Medellin-Castillo et al., 2016) (Permatasari et al., 2020).

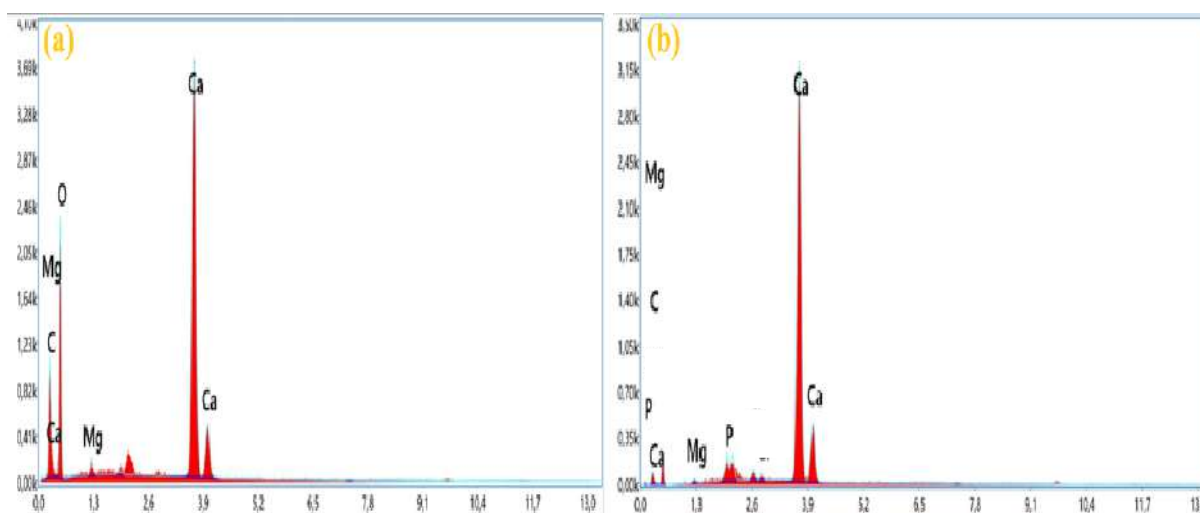


**Figure 37.** Spectre EDX de l'os brut (a) et de PO250°0.2 (b)

**Tableau 16.** Composition élémentaire obtenue par analyse EDX

	Elements	Unn.C [wt%]	Atomique %
<b>POB</b>	Ca	29,47	20,55
	O	40,23	70,28
	P	10,17	9,18
<b>PO 250°0.2</b>	Ca	31,70	21,46
	O	40,07	67,91
	P	12,15	10,64
<b>COB</b>	Ca	37,76	18,80
	O	51,73	64,54
	C	9,55	15,87
	Mg	0,96	0,79
<b>CO 250°0.2</b>	Ca	73,62	53,94
	O	19,76	36,27
	C	2,35	5,74
	Mg	0,53	0,65

En ce qui concerne la composition élémentaire des coquilles des œufs, les résultats montrent que le principal composant est la calcite (carbonate de calcium). Ce résultat est cohérent avec celle obtenue par **Tsai et al.** (Tsai et al., 2006), qui indique que la composition de la poudre de coquille des œufs se composait principalement de carbonate de calcium (94%), de carbonate de magnésium (1%), de phosphate de calcium (1%) et de matière organique (4%). **Agarwal and Gupta** (Agarwal & Gupta, 2014), ont également noté que le composé le plus abondant dans la poudre de coquille d'œuf était le carbonate de calcium.



**Figure 38.** Spectre EDX de la Coquille brut (a) et de CO250°0.2 (b)

### III.5. Surface spécifique, le volume et la taille des pores des adsorbants

Plusieurs études ont montré que la texture de la surface est en fonction de la température de pyrolyse. L'augmentation de la température de pyrolyse jusqu'à une certaine

limite (environ 550 °C) peut augmenter la surface de la matière carbonisée, en raison de la dévolatilisation de certains composants de la biomasse. Les changements dans les caractéristiques de surface sont également liés à d'autres facteurs tels que la source de la matière première, les conditions expérimentales et l'équipement utilisé (Alkurdi et al., 2020).

On note que la température de préparation des adsorbants a eu un léger effet sur la surface, la taille et le volume des pores. En effet, l'augmentation de la température de préparation à 250 °C, sous gaz N<sub>2</sub>, a entraînée une augmentation de la surface spécifique de 5,39 à 8,41 m<sup>2</sup>/g et de 3,76 à 49,86 m<sup>2</sup>/g, pour les deux adsorbants CO250°0.2 et PO250°0.2, respectivement (**Tableau 17**). Cependant ; la taille et le volume total des pores ont diminués de 1,24 à 1,05 nm et de 0,0022 à 0,0016 cm<sup>3</sup>/g, ainsi que de 2,42 à 1,83 nm et de 0,1124 à 0,0073 cm<sup>3</sup>/g pour les deux adsorbants CO250°0.2 et PO250°0.2, respectivement.

On peut affirmer que le développement de la surface et de la porosité des échantillons est modéré, en particulier dans la gamme des microporosités. La texture poreuse des échantillons est principalement constituée de micropores.

Les particules des échantillons étaient recouvertes de matière organique. Ainsi, la diminution de la microporosité pour tous les échantillons peut être expliquée par le début de la dissociation des groupes (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O) causée par le début de la carbonisation des substances organiques et que la matière organique dense a été transformée en charbon poreux lors de la calcination (**Nabila et al., 2014**). Les valeurs décroissantes de la taille des pores indiquent le développement de la surface spécifique et des sites d'adsorption qui mènent à une adsorption efficace des ions fluorures (**Nabila et al., 2014**). En effet, ces observations confirment les résultats de l'analyse MEB/EDX et de l'analyse thermogravimétrique et thermodifférentielle.

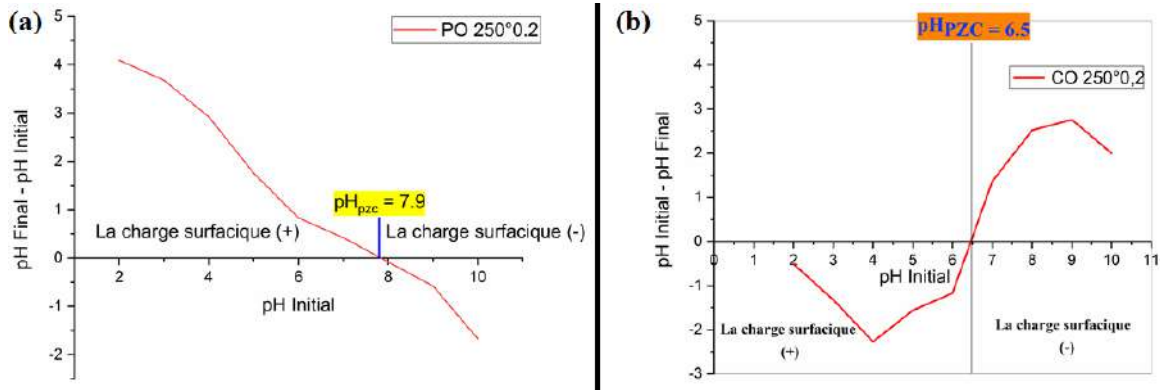
**Tableau 17.** Récapitulatif des résultats de l'analyse BET.

Adsorbants	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Volume des pores (cm <sup>3</sup> /g)	Taille des pores (nm)
COB	5,397	0,0022	1,24060
CO250°0.2	8,415	0.0016	1.0534
POB	3,76	0,1124	2,428
PO 250°0.2	49,86	0,0073	1,83

### III.6. Le pH point zéro charge

Le pH de la solution ainsi que le point de charge zéro du pH (pH<sub>PZC</sub>) ont eu un impact significatif sur l'efficacité de l'élimination des ions F<sup>-</sup>. Le pH du point de charge zéro (pH<sub>PZC</sub>), correspond au pH auquel les charges électriques sur la surface de l'adsorbant sont égales. La charge surfacique est un facteur déterminant dans le processus de sorption de l'adsorbat sur l'adsorbant, car elle est influencée par les interactions entre les ions en solution et les groupes fonctionnels présents sur la surface de l'adsorbant. En dessous du pH<sub>PZC</sub>, la surface de l'adsorbant est chargée positivement, tandis qu'au-dessus du pH<sub>PZC</sub>, elle est chargée négativement. Lorsque le pH est égal au pH<sub>PZC</sub>, la surface de l'adsorbant est neutre (Medellin-Castillo et al., 2007). La sorption des cations et des anions dépend ainsi du pH de la solution. En effet, il est couramment admis que la surface de l'adsorbant favorise

l'adsorption des anions à un pH inférieur, en raison de la présence d'ions  $H^+$  sur la surface de l'adsorbant, tandis qu'elle privilégie l'adsorption des cations à un pH supérieur, grâce à la présence d'ions  $OH^-$  (Bhaumik et al., 2012). La **figure 39** illustre la valeur du  $pH_{PZC}$  de  $PO250^{\circ}0.2$  (a) et de  $CO250^{\circ}0.2$  (b), qui est de 7,9 et de 6,5, respectivement. Étant donné le pH de l'eau souterraine étudiée ( $pH = 7,35$ ), la surface de la  $CO250^{\circ}0.2$  est chargée négativement, tandis que celle du  $PO250^{\circ}0.2$  est chargée positivement, améliorant ainsi l'attraction électrostatique des cations et des anions sur la surface de chaque adsorbant.



**Figure 39.** pH au point zéro charge pour l'adsorbant  $PO250^{\circ}0.2$  (a) et de  $CO250^{\circ}0.2$  (b)

La charge de surface de ces adsorbants découle de l'interaction entre les ions présents dans l'échantillon d'eau souterraine et les groupes fonctionnels de l'hydroxyapatite et de la calcite (Medellin-Castillo et al., 2014). Ainsi, lorsque le pH est inférieur au point de charge nulle ( $pH_{PZC}$ ), la surface du charbon osseux est chargée positivement en raison de la protonation des groupes phosphates ( $\equiv P-OH$ ) et hydroxyles ( $\equiv Ca-OH$ ), qui passent de ( $\equiv P-OH$ ) à ( $\equiv POH^+$ ) et de ( $\equiv Ca-OH$ ) à ( $\equiv Ca-OH^+$ ), respectivement. Cette augmentation est due à la protonation des groupes hydroxyles du phosphate et du calcium de ( $\equiv P-OH$ ) et ( $\equiv Ca-OH$ ) qui passent à ( $\equiv POH^{2+}$ ) et ( $\equiv Ca-OH^{2+}$ ), respectivement. Cette augmentation des charges positives a amélioré la capacité de l'adsorbant à éliminer les fluorures (Medellin-Castillo et al., 2007, 2014). De plus, il a été observé que la taille des particules ainsi que les températures de calcination ont eu un impact significatif sur la capacité d'adsorption des deux adsorbants. En effet, les adsorbants préparés à  $250^{\circ}C$  avaient une meilleure capacité d'adsorption de  $F^-$  en raison de leur faible teneur en matières organiques comparativement aux autres adsorbants. Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés par **Shahid et al** (Shahid et al., 2020), qui ont rapporté que la présence de matière organique sur les adsorbants ou une élimination inadéquate de la matière organique peut être une raison majeure pour une faible efficacité d'adsorption. Par ailleurs, les particules plus fines ont une plus grande surface spécifique, ce qui favorise un taux d'adsorption plus élevé et plus rapide (Chatterjee et al., 2018; Mutchimadilok et al., 2014). Ces résultats sont cohérents avec plusieurs études antérieures, notamment celles menées par **Chatterjee et al.** (Chatterjee et al., 2018) ; **Kaseva** (Kaseva, 2006) ; **Mutchimadilok et al.** (Mutchimadilok et al., 2014) et de **Srimurali et al.** (Srimurali et al., 1998), qui ont conclu que la taille des particules de l'adsorbant affecte le processus d'adsorption. En revanche, lorsque le pH est supérieur au  $pH_{PZC}$ , la surface du charbon osseux est chargée négativement en raison de la déprotonation des groupes phosphate et hydroxyle, qui passent respectivement de ( $\equiv P-OH$ ) à ( $\equiv PO^-$ ) et de ( $\equiv Ca-OH$ ) à ( $\equiv Ca-O^-$ ) [316]. Les mêmes phénomènes sont observés pour les charges de surface de la  $CO250^{\circ}0.2$ . En effet, une

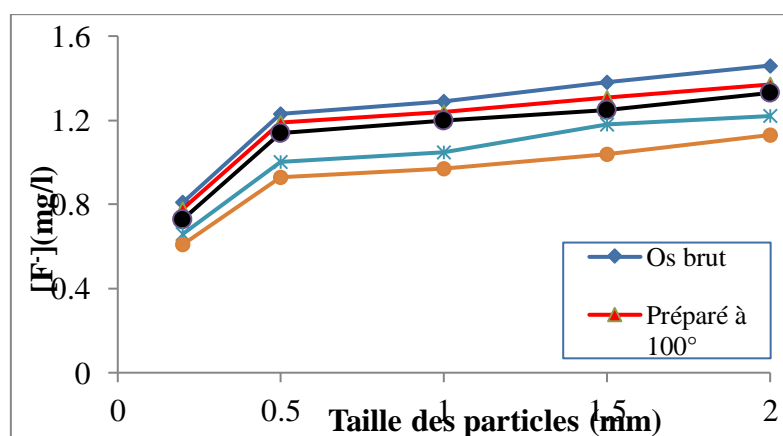


valeur de pH plus faible favorise la protonation des groupes fonctionnels chimiques (acides hydroxyle et carboxylique) présents à la surface de la calcite, tandis qu'une valeur de pH plus élevée favorise la déprotonation de ces groupes fonctionnels.

## IV. Les essais de l'adsorption

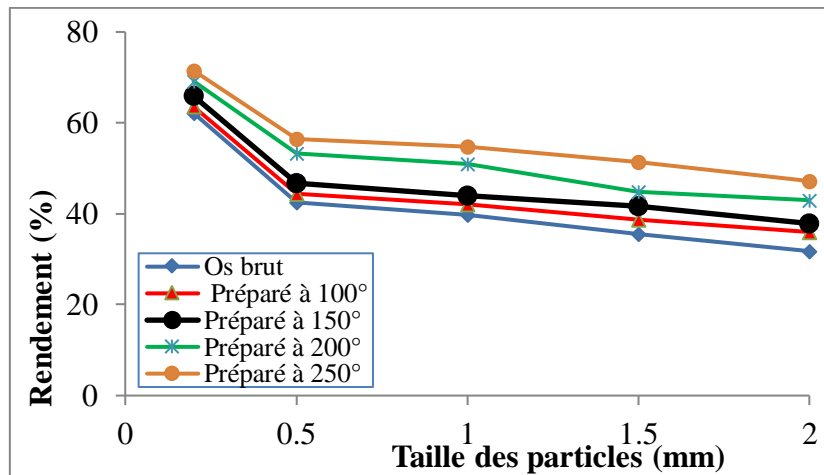
### IV.1. Effet de la taille des particules

Les expériences d'adsorption ont été réalisées en utilisant cinq tailles de particules (0,2, 0,5, 1,0, 1,50 et 2,0 mm), en mélangeant 1 g d'adsorbant (poudre d'os et poudre de coquille d'œuf) avec 50 ml d'eau souterraine à 2,14 mg/l de concentration en  $F^-$ , à température ambiante (25 °C). La **figure 40** montre la concentration de  $F^-$  résiduelle, en mg/l, en fonction de la taille des particules. Toutes les expériences démontrent clairement que les plus petites particules (0,2 mm) sont plus efficaces dans l'adsorption de  $F^-$  par rapport à la plus grande taille (2 mm). Par ailleurs, les meilleurs résultats sont obtenus avec l'adsorbant préparé à 250 °C, quelle que soit la granulométrie. La concentration en  $F^-$  était de 1,13 mg/l pour 2 mm de granulométrie et réduite à 0,61 mg/l pour 0,2 mm de granulométrie. Ce rendement élevé enregistré a été choisi pour d'autres expériences. Par conséquent, l'adsorbant, qu'il soit brut ou préparé à 250 °C, a montré une forte affinité pour les ions  $F^-$ , même en dessous de la recommandation de l'OMS (1,5 mg/l). Ce résultat est attribué à l'augmentation du nombre de sites actifs et à leur disponibilité avec la diminution de la taille des particules (Mjengera & Mkongo, 2003 ; Kaseva, 2006 ; Zhu et al., 2011 ; Mohapatra et al., 2004 ; Mutchimadilok et al., 2014 ; Chatterjee et al., 2018) et à l'amélioration de la porosité du matériau lors de la calcination, due à l'évaporation de l'eau et à la perte partielle de la matière organique (Henmi & Wada, 1974 ; Ayoob & Gupta, 2008 ; Shahid et al., 2020).



**Figure 40.** Effet de la taille des particules (mm) sur l'adsorption des ions  $F^-$  sur l'os brut et de celui préparés à différentes températures à une  $[F^-]$  initiale de 2,14 mg/l, une dose de 1 g/50 ml et un temps de contact = 1h

De plus, le pourcentage d'absorption dépend fortement de la taille des particules. Comme le montre la **figure 41**, l'élimination du  $F^-$  diminue de 72 à 32% en augmentant la taille des particules de 0,2 à 2 mm.



**Figure 41.** Effet de la taille des particules (mm) sur la défluoration des eaux souterraines à une  $[F^-]$  de 2,14 mg/l, une dose d'adsorbant de 1 g/50 ml et un temps de contact = 1h

Selon les résultats obtenus, la capacité d'adsorption (*Tableau 18*) augmenté avec la diminution de la taille des particules et peut être classée, selon la température de préparation de l'adsorbant, comme suit,  $q_{POB} < q_{100^\circ} < q_{150^\circ} < q_{200^\circ} < q_{250^\circ}$ .

**Tableau 18.** Capacités d'adsorption en fonction de la température de séchage et de la taille des particules des os

Adsorbant	$[F^-]$ (mg/l)	qt(mg/g)
0	2,14	0
POB0.2	0,81	0,066
POB0.5	1,23	0,045
POB1	1,29	0,042
PO100°0.2	0,78	0,068
PO100°0.5	1,19	0,047
PO100°1	1,24	0,045
PO150°0.2	0,73	0,070
PO150°0.5	1,14	0,050
PO150°1	1,20	0,047
PO200°0.2	0,66	0,074
PO200°0.5	1,00	0,056
PO200°1	1,05	0,054
PO250°0.2	0,61	0,076
PO250°0.5	0,93	0,060
PO250°1	0,97	0,058

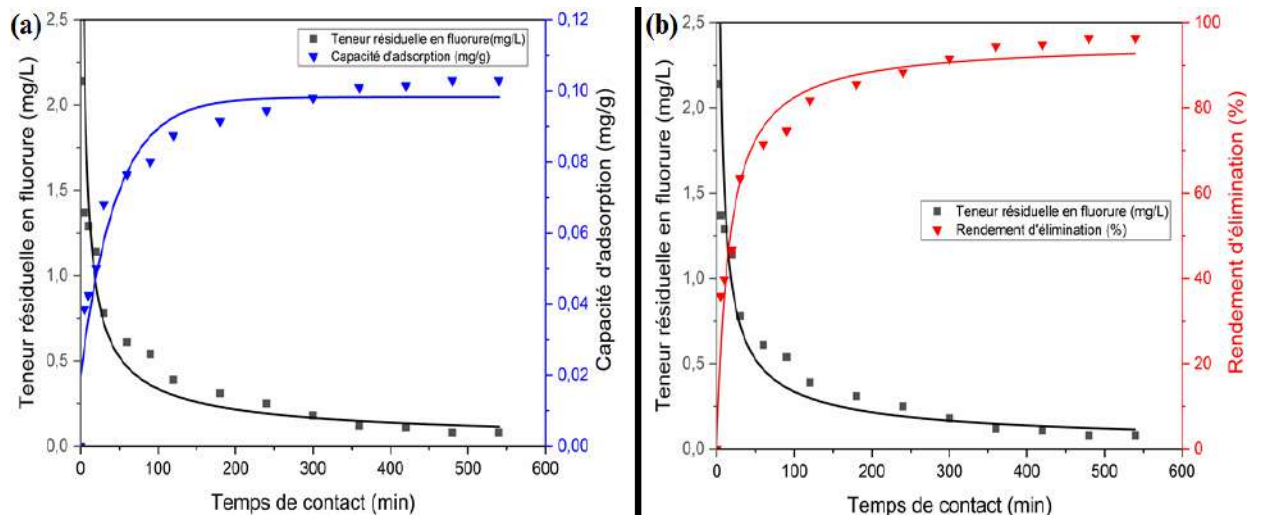
En ce qui concerne l'adsorbant, préparé à partir de la coquille des œufs, bien qu'ils aient montré une efficacité inférieure par rapport aux adsorbants à base d'os, les meilleurs résultats sont obtenus avec l'adsorbant préparé à 250 °C, quelle que soit la granulométrie. La concentration en  $F^-$  était de 2,14 mg/l pour 2 mm de granulométrie et réduite à 1,29 mg/l pour 0,2 mm de granulométrie. Cette faible efficacité d'élimination des ions  $F^-$  par la poudre de coquille d'œuf est attribuée à la calcite  $CaCO_3$  (principal composant de la coquille des d'œufs), connue pour avoir une faible affinité aux ions  $F^-$ . En outre, le pH de la solution ainsi que le pH au point de charge zéro ( $pH_{PZC}$ ) de l'adsorbant ont affecté les charges de surface de la coquille d'œuf et l'adsorption du  $F^-$  sur sa surface. En effet, **la Figure (39.b)** montre que le  $pH_{PZC}$  de l'adsorbant (coquille des d'œufs), préparé à 250 °C était d'environ 6,5. Ainsi, étant

donné que le pH de la solution ( $\text{pH} = 7,35$ ) était supérieur au  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ , la surface de l'adsorbant avait un plus grand nombre de charges négatives déprotonées, ce qui a influencé la capacité d'adsorption des ions  $\text{F}^-$  sur l'adsorbant coquille des d'œufs. En outre, la compétition entre les ions  $\text{OH}^-$  et  $\text{F}^-$  ainsi que les forces de répulsion entre les ions fluorures et les surfaces chargées négativement ont défavorisé la formation et la précipitation du fluorure de calcium (Nigri et al., 2017).

Il est communément admis que les hydroxydes de calcium ont une forte affinité pour les ions fluorure, et que l'hydroxyde de calcium  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  améliore l'élimination des ions  $\text{F}^-$  en favorisant l'échange d'ions entre les groupes hydroxyle ( $\text{OH}^-$ ) et les ions  $\text{F}^-$ , suivi d'une complexation en surface qui induit la formation et la précipitation des fluorures de calcium (Sternitzke et al., 2012). Les travaux menés par **Bhaumik et al. et Pérez et al** (Bhaumik et al., 2012; Pérez et al., 2021), ont montrés que pour augmenter l'efficacité d'élimination des ions  $\text{F}^-$  et des phosphates sur la poudre de coquille d'œuf, un traitement thermique à une température supérieure à  $800\text{ }^\circ\text{C}$  était nécessaire en raison de la faible capacité d'adsorption des ions  $\text{F}^-$  sur la poudre de coquille d'œuf, en particulier pour les échantillons préparés sans conditions de traitement et ceux soumis à des traitements thermiques de  $100$  à  $500\text{ }^\circ\text{C}$  (Bhaumik et al., 2012). De plus, il a été observé que la capacité d'adsorption des ions  $\text{F}^-$  des coquilles d'œuf augmentait avec la température de calcination en raison de la transformation du  $\text{CaCO}_3$  contenu dans les coquilles d'œuf en  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  par un processus de calcination à haute température (supérieure à  $800\text{ }^\circ\text{C}$ ) (Pérez et al., 2021).

### IV.2. Effet du temps de contact

La sorption de l'ion  $\text{F}^-$  sur l'adsorbant a été réalisée en mélangeant  $1\text{ g}$  d'adsorbant avec  $50\text{ ml}$  d'eau souterraine, contenant  $2,14\text{ mg/l}$  de  $\text{F}^-$ . Le mélange a été agité pendant  $5$  à  $540\text{ min}$  à une vitesse de  $120\text{ tr/min}$  à température ambiante. Comme le montre la **figure 42**, l'adsorption des ions  $\text{F}^-$  sur l'adsorbant, se déroule en deux étapes ; la première étape ( $5$  à  $100\text{ min}$ ) étant plus rapide que la seconde ( $100$  à  $540\text{ min}$ ). Les résultats montrent que l'élimination des ions  $\text{F}^-$  augmente de  $35,98$  à  $71,5\%$  et que le  $\text{F}^-$  résiduel diminue de  $2,14$  à  $0,61\text{ mg/l}$  en augmentant le temps de réaction de  $5$  à  $100\text{ min}$ , après quoi les données atteignent une asymptote à environ  $96\%$  (**Tableau 19**). Ainsi, on peut admettre que le temps d'équilibre pour l'adsorbant préparé à  $250\text{ }^\circ\text{C}$ , est de  $1\text{ h.}40\text{ min}$  ; d'autres ont trouvé  $12\text{ h}$  (Mutchimadilok et al., 2014) pour le charbon d'os. Alors que pour d'autres études, le temps d'équilibre variait d'une heure à  $72\text{ h}$  (Bhatnagar et al., 2011). En effet, le temps de contact sur l'adsorption dépend de nombreux facteurs tels que, la compétition, entre les ions  $\text{F}^-$  et les  $\text{OH}^-$ , sur les sites d'adsorption (Chen et al., 2010), la concentration en  $\text{F}^-$  (Tchomgui-Kamga et al., 2010 ; Suneetha et al., 2015) et la nature de la surface adsorbante (Annan et al., 2021). De plus,  $30\text{ min}$  de temps de contact (soit  $64\%$  d'élimination de  $\text{F}^-$ ) ont été jugés appropriés pour une adsorption maximale pour une teneur optimale recommandée par l'OMS ( $1\text{ mg/l}$ ), pour les climats chauds, et celle établie par l'USPHS, (2015), pour garantir une santé bucco-dentaire optimale ( $0,7\text{ mg/l}$ ).

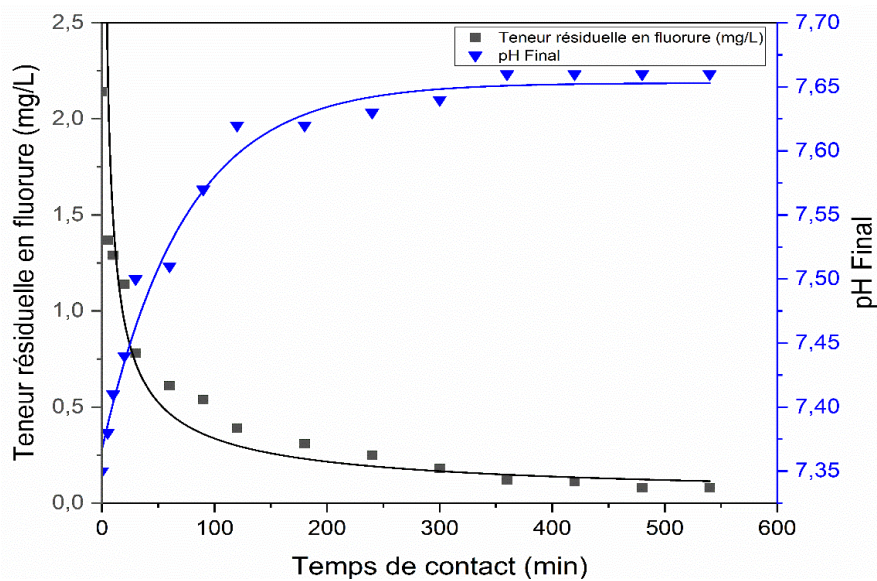
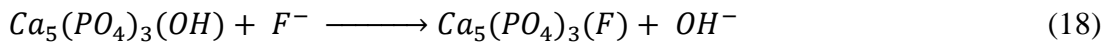


**Figure 42.** Effets du temps de contact sur la défluoruration des eaux souterraines (a) et la capacité d'adsorption de l'adsorbant (PO250°0,2) (b) à une concentration de  $F^-$  2,14 mg/l et un temps de contact = 1h

**Tableau 19.** Effet du temps de contact sur l'adsorption des ions F<sup>-</sup> sur l'adsorbant PO250°0.2

Temps de contact (min)	5	10	20	30	60	90	120	180	240	300	360	420	480	540
pH Final	7,38	7,41	7,44	7,5	7,51	7,57	7,57	7,62	7,63	7,64	7,66	7,66	7,66	7,66
[F <sup>-</sup> ] résiduelle (mg/l)	1,37	1,29	1,14	0,78	0,61	0,54	0,39	0,31	0,25	0,18	0,12	0,11	0,08	0,08
Qt (mg/g)	0,038	0,042	0,05	0,068	0,076	0,08	0,087	0,091	0,094	0,098	0,101	0,101	0,103	0,103
[F <sup>-</sup> ] d'équilibre	<b>0,08</b>													
Qe (mg/g)	<b>0,103</b>													
Temps d'équilibre (min)	<b>480</b>													

Le pH du surnageant a été mesuré en fonction du temps d'agitation (0 à 540 min). Il a été constaté que le pH augmentait de 7,35 à 7,66 (**Fig. 43**), tandis que la concentration résiduelle en F<sup>-</sup> diminuait de 2,14 à 0,08 mg/l. Ce résultat est attribué à la substitution des ions hydroxyle (OH<sup>-</sup>), contenus dans l'hydroxyapatite (Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>), par les ions F<sup>-</sup>, pour former de la fluorapatite insoluble (Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>F<sub>2</sub>) (Medellin-Castillo et al., 2014 ; Saravanan et al., 2014 ; Kanyora et al., 2015 ; Nigri et al., 2017 ; Yami et al., 2017). L'hydroxyapatite contenue dans le charbon osseux échange des groupes OH<sup>-</sup> contre du F<sup>-</sup> (Kaseva, 2006 ; Rao et al., 2009). F<sup>-</sup> remplace l'un ou les deux groupes hydroxyle représentés par les équations 17 et 18 (Kaseva, 2006):

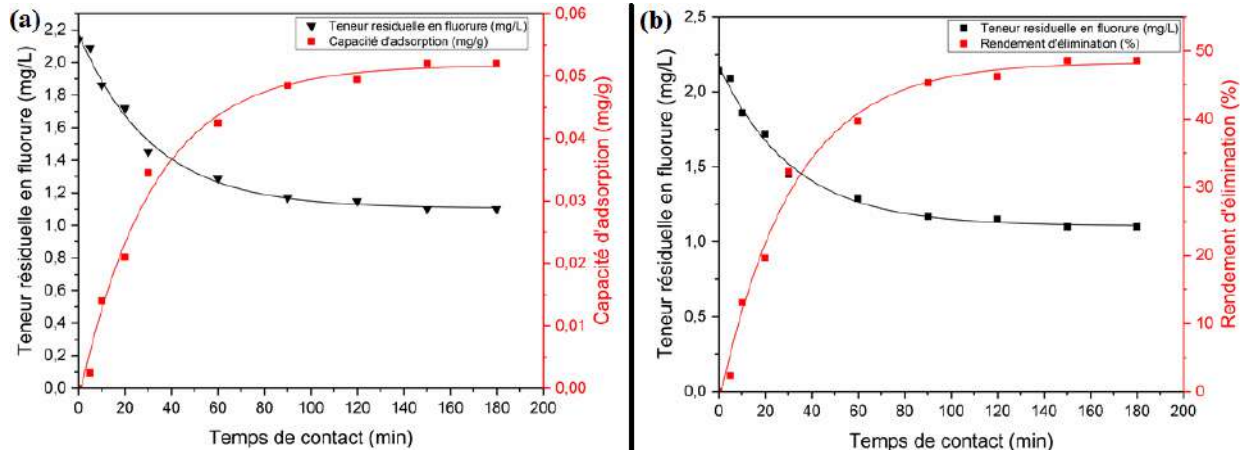


**Figure 43.** Effet du temps de contact sur l'adsorption des ions F<sup>-</sup> sur l'adsorbant et du pH de la solution à concentration constante de F<sup>-</sup> (2,14 mg/l) et de dosage d'adsorbant (1 g/50 ml)

Pour évaluer l'efficacité de l'adsorbant (Cocquille des œufs), une autre série d'expériences en batch a été réalisée. La procédure était similaire aux expériences précédentes où 50 ml d'eau souterraine (2,14 mg/l de F<sup>-</sup>) étaient agités avec 1 g d'adsorbant (0,2 mm). La capacité d'adsorption (Q, mg/g) des ions F<sup>-</sup> évolue rapidement de 0,002 à 0,05 mg/g de cocquille, soit une moyenne de 0,052 mg/g (52 mg/kg), correspondant à un rendement de plus de 96% (**Tableau 20**). La forme de la courbe met en évidence deux zones (**Fig. 44**). Dans la première, de 5 à 30 min, la capacité augmente linéairement de 0,002 à 0,034 mg/g, tandis que la concentration résiduelle en F<sup>-</sup> diminue de 2,09 à 1,45 mg/l. Dans la seconde, entre 30 à 180 min, la capacité évolue lentement, et au-delà l'adsorption reste constante. L'équilibre est atteint à 480 min avec une capacité de 0,052 mg/g (Tableau 21).

Le mécanisme semble dépend du pH du milieu. En effet, en augmentant le pH, le rendement d'élimination des ions fluorures diminue, dû probablement à la compétition entre les ions OH<sup>-</sup> et les ions F<sup>-</sup> pour les sites d'adsorption de surface où à la diminution du taux de dissolution de la calcite contenu dans les coquilles des œufs. Toutefois, l'élimination des ions fluorures pourrait également être due à l'adsorption des ions F<sup>-</sup> sur la surface des

nanoparticules de la calcite et de la fluorite. **Yang et al** (T. Yang et al., 2014), ont indiqué que la dissolution de la calcite permettait de libérer des ions calcium, qui se combinent rapidement pour former de la fluorine. De plus, **Fan et al** (Fan et al., 2003), ont montré que la fluorine est un meilleur substrat pour l'élimination du  $F^-$  que la calcite, car le  $F^-$  s'adsorbe sur les sites exposés de calcium. Il est également possible que la précipitation de la fluorine augmente le nombre de sites d'adsorption des ions  $F^-$ , car ce précipité est toujours chargé positivement dans une large plage de pH allant de 2 à 12 (Budyanto et al., 2015).



**Figure 44.** Effets du temps de contact sur la défluoration des eaux souterraines et de la capacité d'adsorption (a) et le rendement d'élimination de l'adsorbant (CO250°0,2) (b) à une concentration constante de  $F^-$  (2,14 mg/l) et un dosage constant d'adsorbant (1 g/50 ml)

Par ailleurs, il est important de noter que l'augmentation du pH observée lors de l'adsorption des ions  $F^-$  sur la CO250°0.2 était due à la dissolution de la calcite et à la libération des carbonates dans l'eau (**Tableau 20**). Il est donc important d'envisager un traitement d'ajustement ou de neutralisation du pH, étant donné qu'il dépasse largement les normes de potabilité fixées par l'OMS.

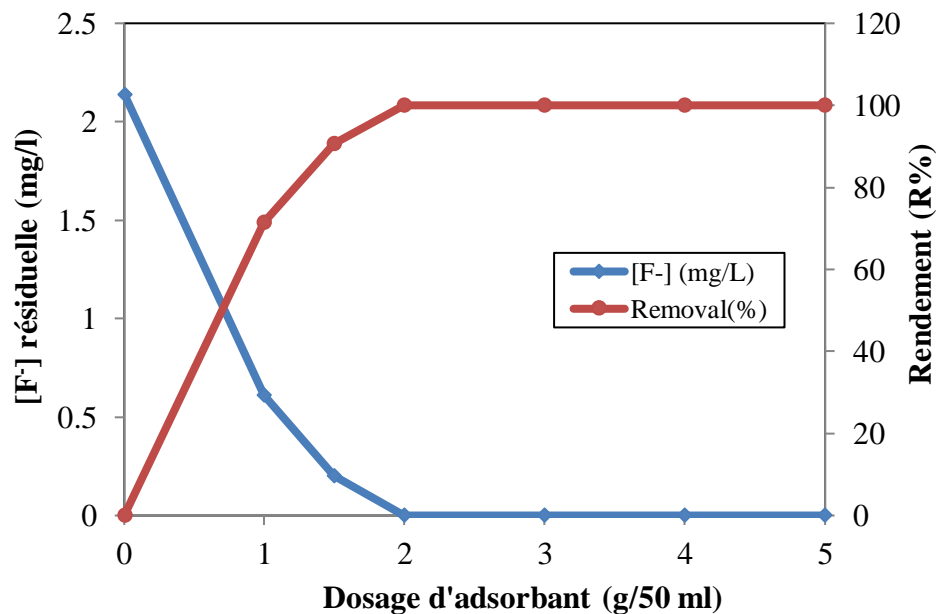
**Tableau 20.** Effet du temps de contact sur l'adsorption des ions  $F^-$  sur l'adsorbant CO250°0.2

Temps de contact (min)	5	10	20	30	60	90	120	150	180
pH Final	7,43	7,56	7,69	7,71	8,3	8,53	8,7	9,12	9,62
[ $F^-$ ] résiduelle (mg/l)	2,09	1,86	1,72	1,45	1,29	1,17	1,15	1,1	1,1
Qt (mg/g)	0,002	0,014	0,021	0,034	0,042	0,048	0,049	0,052	0,052
[ $F^-$ ] d'équilibre (mg/l)	<b>1,1</b>								
Qe (mg/g)	<b>0,052</b>								
Temps d'équilibre (min)	<b>150</b>								



### IV.3. Effet de la dose d'adsorbant

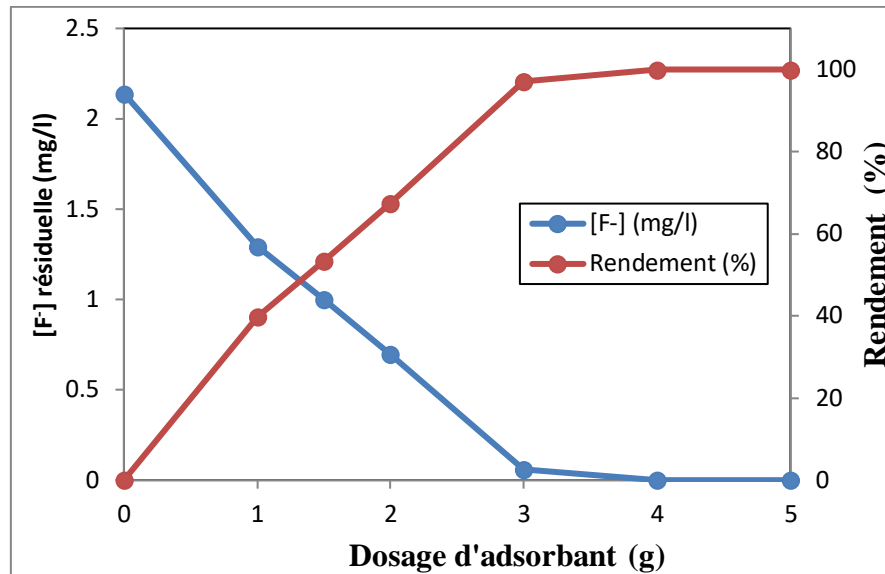
La **figure 45** montre la variation de la concentration en  $F^-$  avec la dose d'adsorbant préparée à 250 °C. L'élimination du  $F^-$  a été évaluée à 60 min d'agitation, 2,14 mg/l de concentration en  $F^-$  à température ambiante. Les doses d'adsorbant ont été variées de 1 à 5 g/50 ml. Le pourcentage d'élimination de  $F^-$  de la solution aqueuse (eau souterraine) a augmenté avec l'augmentation de la dose d'adsorbant. L'efficacité d'élimination du  $F^-$  est passée de 71,49 à 100% et la concentration résiduelle en fluorure a diminué de 2,14 mg/l à 0 mg/l pour 1 à 2 g/50 ml de dose d'adsorbant. L'élimination plus élevée de  $F^-$  est attribuée à l'augmentation du nombre de sites actifs (Aravind & Elango, 2006 ; Thakre et al., 2010 ; Swain et al., 2012), à la disponibilité d'une surface adsorbante et d'un volume de pores plus efficaces à des doses plus élevées (Yadav et al., 2013 ; Masindi et al., 2015). Des résultats similaires ont été rapportés par Zhu et al. (2011), par Chatterjee et al. (2018), par Alkurdi et al. (2019) et par Djousse Kanouo et al. (2020) pour le charbon d'os ; par Kim et al. (2013) pour l'argile pyrophyllite ; par Meenakshi et al. (2008) pour la bentonite ; par Achour et Youcef (2009) pour la kaolinite et par Thakre et al. (2010) pour les bio-adsorbants. Ainsi, il a été noté que le dosage optimal à la défluoration est de 2 g/50 ml d'adsorbant. Ainsi, on pourrait retenir que le dosage optimal d'adsorbant nécessaire pour rendre la concentration de  $F^-$  dans l'eau, à sa teneur recommandée pour les climats chauds, doit être < 1 g/50 ml, soit 20 g/l.



**Figure 45.** Effet du dosage d'adsorbant (PO250°0,2) sur la défluoration des eaux souterraines à une concentration constante de  $F^-$  (2,14 mg/l) et un temps de contact = 1h

Concernant la coquille des oeufs (CO250°0,2), la **figure 46**, montre une élimination beaucoup plus lente avec une concentration résiduelle en  $F^-$  de 1,29 mg/l et 0,7 mg/l lorsqu'il est en contact avec une dose de 1 g et 2 g, respectivement. Il est également important de noter qu'une élimination totale des ions  $F^-$  nécessite une dose importante de CO250°0,2, soit le double de la dose de PO250°0,2 nécessaire pour atteindre une concentration de 0 mg/s de  $F^-$ . Cela s'accompagne d'une augmentation de l'efficacité de traitement, atteignant un rendement d'adsorption de 100% pour la PO250°0,2 et de 67,28% pour la CO250°0,2 lorsque la solution est en contact avec une dose de 2 g.

En conclusion, l'utilisation des deux types d'adsorbants a permis de réduire efficacement la concentration des ions  $F^-$  des eaux souterraines, conformément à la norme recommandée par l'OMS (1,5 mg/l).



**Figure 46.** Effet du dosage d'adsorbant (CO250°0,2) sur la défluoration des eaux souterraines à une concentration constante de  $F^-$  (2,14 mg/l) et un temps de contact = 1h

#### IV.4. Cinétique d'adsorption

Pour décrire la cinétique d'adsorption, les données ont été ajustées à des modèles d'adsorption de pseudo-premier ordre, de pseudo-second ordre et de diffusion intra-particules.

Le modèle de pseudo-premier ordre est exprimé selon l'Eq. 6.1 :

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t \quad (6.1)$$

Le pseudo-second ordre est exprimé par l'Eq. 6.2 (Ho & McKay, 1999) :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (6.2)$$

L'équation de diffusion intraparticulaire est donnée par l'Eq.6.3 (Weber & Morris, 1963) ci-dessous :

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \quad (6.3)$$

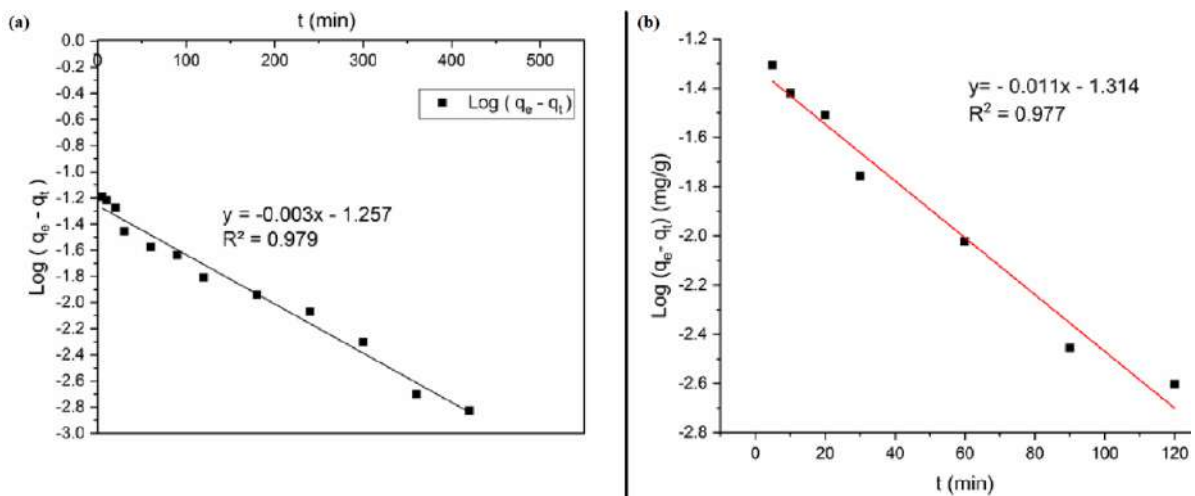
Les données d'équilibre ont été analysées par régression linéaire des modèles de pseudo-premier ordre (**Fig. 47**), de pseudo-second ordre (**Fig. 48**) et de diffusion intra-particules (**Fig. 49**). Le modèle de pseudo-second ordre a donné une meilleure représentation ( $R^2 = 0,998$  et  $0,993$ ) que celle du modèle de pseudo-premier ordre ( $R^2 = 0,979$  et  $0,977$ ), indiquant que l'adsorption de  $F^-$  est contrôlée par échange d'ions (chimisorption) (Lalley et al., 2016 ; Perez et al., 2021 ; Zhang et al., 2009). Ce processus implique l'utilisation de forces de valence qui conduisent à la formation d'un nouveau composé par échange ou partage d'électrons entre l'adsorbant et l'adsorbat (Lalley et al., 2016; Pérez et al., 2021). Les paramètres calculés, selon le modèle du pseudo-second ordre, ont montré qu'il existe une concordance entre la capacité d'adsorption calculée (0,106 mg/g) et expérimentale (0,103

mg/g) (**Tableau 21**). Ces résultats sont cohérents avec d'autres travaux (Leyva-Ramos et al., 2010 (Leyva-Ramos et al., 2010); Rojas-Mayorga et al., 2013 (Rojas-Mayorga et al., 2013); Yao et al., 2016 ; Asgari et al., 2019 (Asgari et al., 2019)), qui montrent que le pseudo-second ordre modèle décrit parfaitement les données expérimentales de l'adsorption de F<sup>-</sup> sur le charbon osseux. Alors que les paramètres du modèle de pseudo-premier ordre ont montré une grande divergence entre les capacités calculées (18,07 mg/g) et expérimentales (0,103 mg/g).

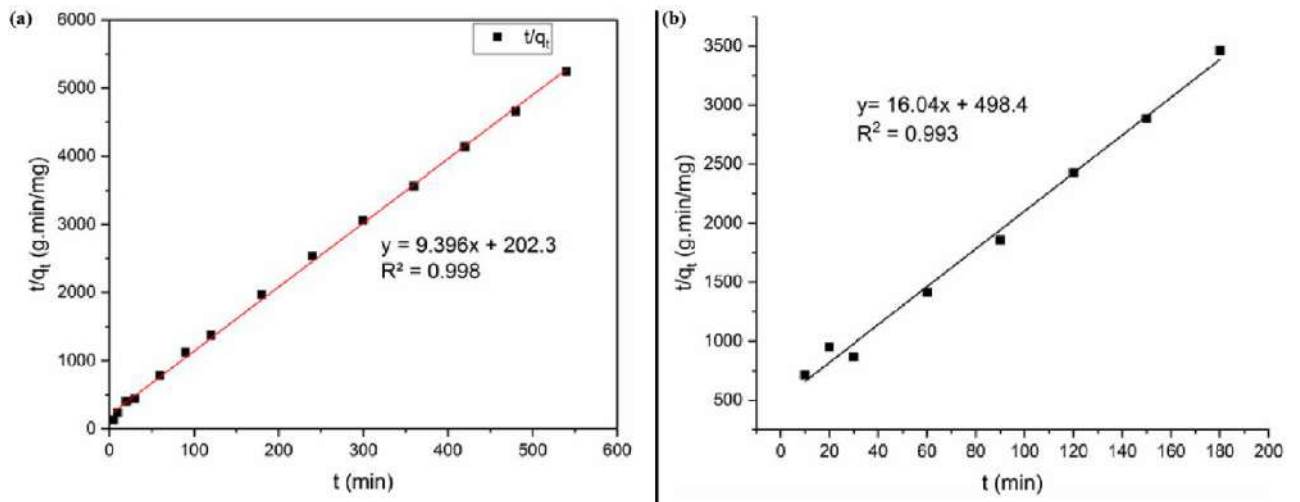
**Tableau 21.** Résumé des paramètres calculés des modèles de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre de la cinétique d'adsorption sur PO 250°0.2

Pseudo-premier-ordre				Pseudo-second-ordre			
q <sub>e</sub> <sup>exp</sup> (mg/g)	K <sub>1</sub> (l/min)	q <sub>e</sub> <sup>cal</sup> (mg/g)	R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub> <sup>exp</sup> (mg/g)	K <sub>1</sub> (l/min)	q <sub>e</sub> <sup>cal</sup> (mg/g)	R <sup>2</sup>
0,103	6,909x10 <sup>-3</sup>	18,07	0,979	0,103	0,436	0,106	0,998

Concernant la cinétique d'adsorption des ions F<sup>-</sup> sur CO250°0.2, les résultats obtenus montrent des observations et des conclusions similaires. Le modèle de pseudo-second ordre a donné une meilleure représentation (R<sup>2</sup> = 0,993) que celle du modèle de pseudo-premier ordre (R<sup>2</sup> = 0,977), indiquant ainsi que l'adsorption de F<sup>-</sup> est par chimisorption. Cependant, une différence a été observée entre la capacité d'adsorption expérimentale et la capacité d'adsorption calculée pour le modèle de pseudo-premier ordre par rapport au modèle de pseudo-second ordre. En effet, le modèle de pseudo-second ordre a montré une concordance entre la capacité d'adsorption calculée et la capacité d'adsorption expérimentale (q<sub>cal</sub> = q<sub>exp</sub> = 0,052) (**Tableau 22**), ce qui indique que ce modèle est le mieux adapté pour les données de la cinétique d'adsorption du F<sup>-</sup> sur CO250°0.2. Ces résultats sont en accord avec les études antérieures de **Bhaumik et al.** (Bhaumik et al., 2012) ; **Lee et al.** (J.-I. Lee et al., 2021) et de **Xia et al.** (Y. Xia et al., 2019) qui ont également conclu que les données expérimentales de l'adsorption du F<sup>-</sup> sur la coquille d'œuf sont bien ajustées avec le modèle de pseudo-second ordre. Cela suggère que l'élimination du F<sup>-</sup> sur l'adsorbant CO250°0.2 s'est faite par chimisorption (Y. S. Ho & McKay, 1999a; Q. Zhang et al., 2009), ce qui implique les forces de valence menant à la formation d'un nouveau composé qui est le fluorure de calcium (CaF<sub>2</sub>) (Lalley et al., 2016; Pérez et al., 2021).



**Figure 47.** Modèle cinétique de pseudo-premier ordre (a) de l'adsorption des ions F<sup>-</sup> sur les adsorbants, PO250°C 0,2 (b) et CO250 °C 0,2 (b) à une concentration constante de F<sup>-</sup> (2,14 mg/l), un temps de contact = 1h et dosage constant (1 g/50 ml)



**Figure 48.** Modèle cinétique de pseudo-second ordre de l'adsorption des ions  $F^-$  sur les adsorbants, PO250°0,2 (a) et CO250°0,2 (b) à une concentration constante de  $F^-$  (2,14 mg/l), un temps de contact = 1h et dosage constant (1 g/50 ml)

**Tableau 22.** Paramètres calculés des modèles de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre de la cinétique d'adsorption sur CO250°0.2

Pseudo-premier-ordre				Pseudo-second-ordre			
Qe exp (mg/g)	K <sub>1</sub> (l/min)	Qe cal (mg/g)	R <sup>2</sup>	Qe exp (mg/g)	K <sub>1</sub> (l/min)	Qe cal (mg/g)	R <sup>2</sup>
0,052	0,025	0,064	0,973	0,052	0,516	0,052	0,993

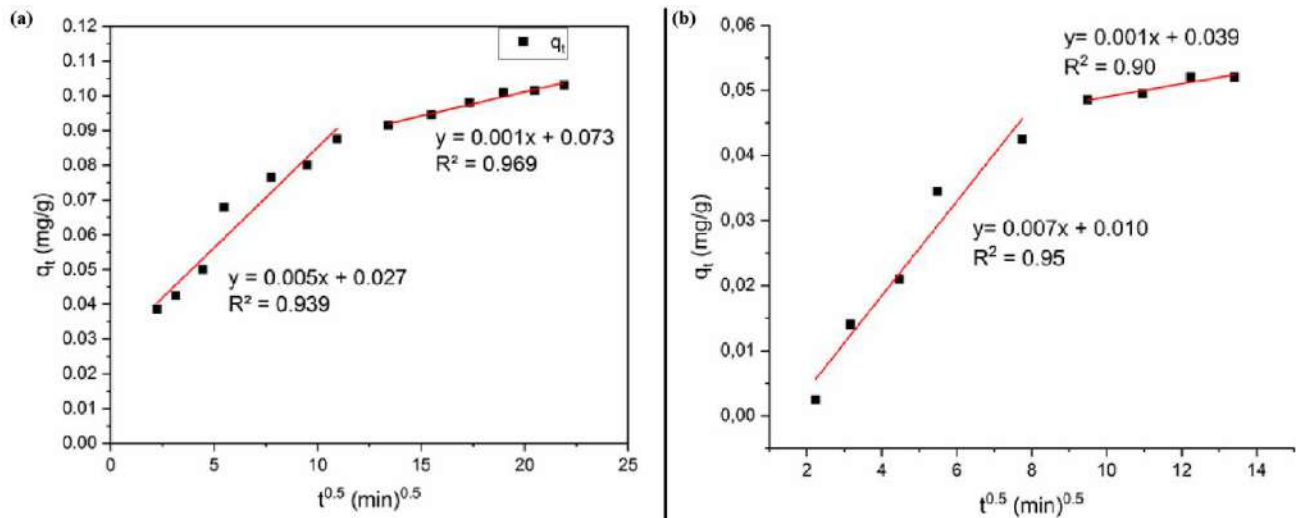
Quant au modèle de diffusion intra-particule (**Fig. 49**), il montre une double linéarité, reflétant ainsi l'existence de deux étapes de diffusion (Weber & Morris, 1963a). Le premier, indique une diffusion rapide du  $F^-$  vers la surface externe de l'adsorbant. La seconde, indique une diffusion des ions  $F^-$  dans les pores internes de l'adsorbant, induisant une vitesse d'adsorption plus lente (Weber & Morris, 1963) (Weber & Morris, 1963a). Tous les paramètres et informations cinétiques obtenus à partir de l'ajustement sont répertoriés dans les **tableaux 23 et 24**, respectivement pour l'adsorbant PO250°0,2 et l'adsorbant CO250°0,2. En basant sur les coefficients de détermination ( $R^2$ ) et les constantes de vitesse de diffusion obtenues ( $K_i$ ), on déduit que ce modèle décrit de manière satisfaisante les points expérimentaux de la cinétique ainsi, que les deux étapes se produisent simultanément pendant l'adsorption et que la diffusion externe est plus rapide que la diffusion interne.

**Tableau 23.** Paramètres calculés du modèle de la diffusion intra-particulaire des ions fluorures à travers la PO250°0.2

Etapes	K <sub>INT</sub> (mg/g/min <sup>1/2</sup> )	Ci (mg/g)	R <sup>2</sup>
Première étape	0,005	0,027	0,939
Deuxième étape	0,001	0,073	0,969

**Tableau 24.** Paramètres calculés du modèle de la diffusion intra-particulaire des ions fluorures à travers la CO250°0.2

Etapes	K <sub>INT</sub> (mg/g/min <sup>1/2</sup> )	Ci (mg/g)	R <sup>2</sup>
Première étape	0,007	0,010	0,95
Deuxième étape	0,001	0,039	0,90



**Figure 49.** Modèle cinétique de diffusion intra-particulaire de l'adsorption des ions F<sup>-</sup> sur les adsorbants, PO250°C 0,2 (a) et CO250 °C 0,2 (b) à une concentration constante de F<sup>-</sup> (2,14 mg/l), un temps de contact = 1h et dosage constant (1 g/50 ml)

#### IV.5. Régénération de l'adsorbant

Après le processus de régénération, la capacité d'adsorption de la PO250°0.2 a diminué de 12.7%, en passant de 0.103 à 0.09 mg/g et en induisant une augmentation de la teneur en F<sup>-</sup> résiduelle qui a atteint 0.34 mg/l. Cependant, l'eau traitée répond toujours aux normes de l'OMS pour la concentration des ions F<sup>-</sup> dans les eaux potables. Par ailleurs, et selon ces résultats, il a été conclu que la PO250°0.2 peut être régénéré et réutilisé pour au moins un cycle sans perte significative de capacité d'adsorption des ions F<sup>-</sup>.

Dans un bécher de 100 ml, 2 g d'adsorbant ont été trempés avec 50 ml d'une solution de NaF à 100 mg/l, pendant 8 heures, à une vitesse d'agitation de 120 tr/min. L'échantillon a d'abord été rincé à l'eau du robinet, puis à l'eau ultra-pure pour éliminer tous les ions F<sup>-</sup> libres puis séché dans une étuve à 50 °C. Le processus de régénération a été réalisé en exposant 2 g de particules saturées en fluorure à une solution de Ca(OH)<sub>2</sub> 0,1 M pendant 24 heures à une vitesse d'agitation de 120 tr/min. L'adsorbant a été lavé avec de l'eau ultra-pure pour réduire le pH et éliminer tous les ions F<sup>-</sup> libres. D'autre part, l'étape de sorption consiste à placer 1 g de l'adsorbant régénéré dans un batch contenant 50 ml d'eau souterraine (2,14 mg/l) à une vitesse d'agitation de 120 tr/min. Après filtration, la concentration en F<sup>-</sup> résiduel a été mesurée. Le résultat a indiqué que plus de 87% de la capacité d'adsorption des particules osseuses pouvait être récupérée, ce qui représente une diminution de 12,7%. Chatterjee et al. (Chatterjee et al., 2018) ont rapporté que l'absorption de fluorure sur la poudre de charbon d'os, régénérée avec du NaOH 0,1 M, a diminué de 18% et 31% au cours des deuxième et troisième cycles, respectivement.

#### V. Conclusion

Ce chapitre présente les résultats d'une étude sur la teneur en F<sup>-</sup> dans l'eau souterraine et les expériences d'adsorption de F<sup>-</sup> sur des adsorbants à base d'os et de coquilles des œufs préparés à différentes températures. Les résultats montrent que 62% des puits ont des concentrations de F<sup>-</sup> <1,5 mg/l, tandis que 38% ont des teneurs supérieures à la limite

recommandée par l'OMS. Les adsorbants préparés à base d'os bovins ont montré une forte affinité pour les ions  $F^-$  même en dessous des directives de l'OMS, avec une température optimale de calcination des os de 250 °C. Les résultats expérimentaux montrent que l'adsorption de  $F^-$  sur le charbon d'os est contrôlée par l'échange d'ions. De plus, l'étude a également montré que la poudre de coquilles d'œufs est une alternative peu coûteuse pour l'adsorption des ions  $F^-$  dans l'eau souterraine, bien que son efficacité soit limitée (51,4%). Les expériences ont montré que la température de chauffage, la taille des particules et le pH<sub>pzc</sub> influencent les résultats en modifiant la teneur en matières organiques sur la surface de l'adsorbant, la vitesse d'adsorption et les charges de surface de l'adsorbant. Néanmoins, la concentration résiduelle en  $F^-$  à l'équilibre, était de 1,1 mg/l pour la poudre de coquilles d'œufs et de 0,08 mg/l pour la poudre d'os chauffées à 250 °C avec une granulométrie de 0,2 mm, ce qui respecte les normes de l'OMS (<1,5 mg/l), prouvant la fiabilité de l'adsorbant CO250°0.2 et de PO250°C0.2 pour fournir une eau potable sûre et fiable à la population.

En vue des travaux portant sur l'utilisation d'adsorbants synthétisés à partir d'os et de coquilles d'œufs, il conviendrait d'étudier l'efficacité de l'élimination des ions  $F^-$  à grande échelle, qui diffère considérablement de l'application à petite échelle. Ainsi, dans des études futures, un essai d'adsorption du  $F^-$  pourrait être réalisé au sein d'une station de traitement des eaux utilisant un filtre à lit en colonne afin d'évaluer l'applicabilité des deux adsorbants et leur réel potentiel lors du traitement d'un grand volume d'eau. L'influence de paramètres tels que la concentration initiale de  $F^-$ , la compétition avec les ions, le taux et le temps de saturation et la régénération de l'adsorbant synthétisé à partir de coquilles d'œufs, ainsi que la libération éventuelle d'oligo-éléments par les os, doit également être étudiée plus en détail.



# *Conclusion générale*

### CONCLUSION GENERALE

La plage de teneur en  $F^-$  dans les eaux souterraines étudiées allant de 0,83 à 2,14 mg/l. Les résultats montrent que 62% des puits d'eau avaient des concentrations de  $F^-$  inférieures à 1,5 mg/l et 38% avaient des teneurs supérieures à la limite recommandée par l'OMS de 1,5 mg/l (OMS, 2006). Les eaux de l'aquifère du Continental Intercalaire ont les niveaux les plus bas ( $< 1$  mg/l), tandis que les eaux de l'aquifère phréatique a le niveau le plus élevé (2,14 mg/l). L'adsorbant, qu'il soit brut ou préparé à 250 °C, a montré une forte affinité pour les ions  $F^-$ , même en dessous de la recommandation de l'OMS. De nos expériences, il ressort que la température optimale de calcination des os, pour un traitement efficace, est de 250 °C. Le phénomène d'adsorption dépend principalement de la granulométrie de l'adsorbant. La taille de 0,2 mm a donné les meilleurs résultats. Après un temps de défluoration de 5 min, le seuil recommandé par l'OMS (1,5 mg/l) est atteint. Notre adsorbant préparé localement s'est avéré efficace pour éliminer la concentration de  $F^-$  de l'eau souterraine. Deux (2) g de particules d'adsorbant (0,2 mm) suffisent pour éliminer 100% des ions  $F^-$  et un (1) g d'adsorbant a pu réduire le  $F^-$  à 0,78 mg/l, soit un rendement de 63,55%, pendant 30 min, soit environ 0,103 mg/g, soit 103 mg/kg, de  $F^-$  a été adsorbé sur 1 g d'adsorbant. Le modèle de pseudo-second ordre, sur les deux types d'adsorbants utilisés, décrit parfaitement les données expérimentales de l'adsorption des ions  $F^-$  avec des coefficients de corrélation de 0,998 et 0,993, pour l'adsorbant à bas d'os et coquilles des œufs, respectivement, indiquant que l'adsorption du  $F^-$  est contrôlée par l'échange d'ions (chimisorption). Ceci implique que l'utilisation d'adsorbant produit localement présente une solution alternative et prometteuse. Cependant, l'influence de paramètres tels que la concentration initiale en  $F^-$ , la compétition avec les ions et la libération éventuelle d'oligo-éléments par les os, doit également être davantage explorée. L'adsorbant épuisé a pu être régénéré à 87,30% de sa capacité initiale en utilisant de la chaux 0,1 M ( $Ca(OH)_2$ ).

Par ailleurs, l'adsorbant préparé à 250 °C à partir de la coquille des œufs et d'une granulométrie de 0,2 mm présente une capacité d'adsorption relativement faible (0,052 mg/g) et une efficacité d'élimination des ions  $F^-$  de 51,4%.

- Les analyses par diffraction des rayons X des échantillons de coquille d'œuf brute (COB) et CO250°0,2 révèlent que les pics observés correspondent à la calcite ( $CaCO_3$ ).
- L'augmentation de la température a légèrement modifié la structure des diagrammes, montrant deux pics de réflexion correspondant aux plans cristallins rhomboédriques de la calcite.
- Les spectres FT-IR des échantillons COB et CO250 °0,2 présentent des bandes caractéristiques de la calcite naturelle ( $CaCO_3$ ). Les deux spectres sont similaires, sans variation d'intensité des pics avec l'augmentation de la température.
- Les spectres FT-IR révèlent des pics attribués aux vibrations des molécules de  $CO_3^{2-}$ , probablement liées au calcium (calcite,  $CaCO_3$ ) et des groupes dioxyde de carbone ( $O=C=O$ ).
- À 250 °C sous gaz  $N_2$ , la surface spécifique du CO250°0,2 augmente de 5,39 à 8,41  $m^2/g$ , tandis que la taille et le volume total des pores diminuent.

## *Conclusion générale*

---

- Le développement de la surface et de la porosité des échantillons est modéré, avec une texture poreuse principalement constituée de microspores.
- La surface du CO250°0,2 est chargée négativement en raison de la déprotonation des groupes fonctionnels chimiques (acides hydroxyle et carboxylique) à la surface de la calcite, ce qui réduit l'efficacité de l'élimination des fluorures

Toutefois, malgré ces limitations, il est considéré comme une option peu coûteuse pour l'adsorption des ions  $F^-$  dans l'eau souterraine de la région étudiée. De plus, une température de calcination plus élevée semble nécessaire pour transformer les  $CaCO_3$  en  $Ca(OH)_2$ , qui a une plus grande affinité pour les ions  $F^-$ .

# *Références bibliographiques*

- Abd El-Salam, M. H. (2003). MEMBRANE TECHNIQUES | Applications of Reverse Osmosis. In B. Caballero (Ed.), *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition* (Second Edition) (pp. 3833–3837). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B0-12-227055-X/00762-8>
- Abdel-Fatah, M. A. (2018). Nanofiltration systems and applications in wastewater treatment: Review article. *Ain Shams Engineering Journal*, 9(4), 3077–3092. <https://doi.org/10.1016/j.asej.2018.08.001>
- Abou Neel, E. A., Aljabo, A., Strange, A., Ibrahim, S., Coathup, M., Young, A. M., Bozec, L., Mudera, V. (2016). Demineralization–remineralization dynamics in teeth and bone. *International Journal of Nanomedicine*, 11, 4743–4763. <https://doi.org/10.2147/IJN.S107624>
- Abtahi, M., Koolivand, A., Dobaradaran, S., Yaghmaeian, K., Mohseni-Bandpei, A., Khaloo, S. S., Jorfi, S., & Saeedi, R. (2017). Defluoridation of synthetic and natural waters by polyaluminum chloride-chitosan (PACl-Ch) composite coagulant. *Water Supply*, 18(1), 259–269. <https://doi.org/10.2166/ws.2017.085>
- Achour, S., & Youcef, L. (2009). Defluoridation of the Algerian north Sahara waters by adsorption onto local bentonites. *International Journal of Environment Studies*, 66(2), 151–165. <https://doi.org/10.1080/00207230902859747>
- Adda, A., Naceur, W. m, & Abbas, M. (2016). Modélisation et optimisation de la consommation d'énergie d'une station de dessalement par procédé d'osmose inverse en Algérie. *Revue des Energies Renouvelables*, 19(2), 157–164.
- Adeleke, O. A., Latiff, A. A. A., Saphira, M. R., Daud, Z., Ismail, N., Ahsan, A., Ab Aziz, N. A., Al-Gheethi, A., Kumar, V., Fadilat, A., & Apandi, N. (2019). 1—Principles and Mechanism of Adsorption for the Effective Treatment of Palm Oil Mill Effluent for Water Reuse. In A. Ahsan & A. F. Ismail (Eds.), *Nanotechnology in Water and Wastewater Treatment* (pp. 1–33). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813902-8.00001-0>
- Agarwal, A., & Gupta, P. K. (2014). Removal of Cu & Fe from aqueous solution by using eggshell powder as low cost adsorbent. *Advances in Applied Science Research*, 5(2), 75–79.
- Agency, I. A. E. (2002). Application of Ion Exchange Processes for Treatment of Radioactive Waste and Management of Spent Ion Exchangers. *Application of Ion Exchange Processes for Treatment of Radioactive Waste and Management of Spent Ion Exchangers*. <https://www.iaea.org/publications/6221/application-of-ion-exchange-processes-for-treatment-of-radioactive-waste-and-management-of-spent-ion-exchangers>
- Ahada, C. P., & Suthar, S. (2017). Assessment of human health risk associated with high groundwater fluoride intake in southern districts of Punjab, India. *Exposure Health*, 11(4), 267–275. <https://doi.org/10.1007/s12403-017-0268-4>

- Aidaoui, S. (1994). Ressource en eau et aménagement hydro-agricole dans la région de Biskra 'Ziban' [Algérie] [These de doctorat, Nancy 2]. <https://www.theses.fr/1994NAN21012>
- Aissa, R. B., & Boutoutaou, D. (2017). Characterization of groundwater in arid zones (case of Ouargla basin). *Energy Procedia*, 119, 556–564. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.07.077>
- Ait Taleb, M., Rachid, M., Benomar, M., Bakka, A., Mouna, A., Taha, M., Abdeljalil, B., Bakiz, B., & Villain, S. (2017). Chemically treated eggshell wastes as a heterogeneous and eco-friendly catalyst for oximes preparation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.02.009>
- Ait-Salem, H. (1990). The estuarine triassic sediments of Oued Mya region (Algerian Sahara). Porosity evolution through surficial and burial dolomitizations, petroleum potentialities [Phdthesis, Université Claude Bernard - Lyon 1]. <https://theses.hal.science/tel-02324062>
- Akindoyo, J. O., Ghazali, S., Beg, M. D. H., Jeyaratnam, N. (2019). Characterization and elemental quantification of natural hydroxyapatite produced from cow bone. *Chemical Engineering & Technology*, 42, 1805-1815. <https://doi.org/10.1002/ceat.201800636>
- Akuno, M. H, Nocella, G., Milia, E. P, Gutierrez, L. (2019). Factors influencing the relationship between fluoride in drinking water and dental fluorosis: a ten-year systematic review and meta-analysis. *Journal of Water & Health*, 17(6), 845-862. <https://doi.org/10.2166/wh.2019.300>
- Al-Asheh, S., & Aidan, A. (2020). A Comprehensive Method of Ion Exchange Resins Regeneration and Its Optimization for Water Treatment. <https://doi.org/10.5772/intechopen.93429>
- Alfredo, K., Lawler, D., & Katz, L. (2014). Fluoride contamination in the Bongo District of Ghana, West Africa: Geogenic contamination and cultural complexities. *Water International*, 39. <https://doi.org/10.1080/02508060.2014.926234>
- Alghoul, M. A., Poovanaesvaran, P., Sopian, K., & Sulaiman, M. Y. (2009). Review of brackish water reverse osmosis (BWRO) system designs. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(9), 2661–2667. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.03.013>
- Ali, S., Fakhri, Y., Golbini, M., Thakur, K. S, Alinejad, A., Parseh, I., Shekhar, S., Bhattacharya, P. (2019). Concentration of fluoride in groundwater of India: A systematic review, meta-analysis and risk assessment. *Groundwater for Sustainable Development*, 9, 100224. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2019.100224>
- Ali, S., Thakur, S. K., Sarkar, A., & Shekhar, S. (2016). Worldwide contamination of water by fluoride. *Environmental Chemistry Letters*, 14(3), 291–315. <https://doi.org/10.1007/s10311-016-0563-5>
- Aliaskari, M., Schäfer, A. I. (2021). Nitrate, arsenic and fluoride removal by electro dialysis from brackish groundwater. *Water Research*, 190, 116683. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116683>



- Aliverti, N., Callegari, A., Capodaglio, A., & Sauvignet, P. (2011). Nom Removal from Freshwater Supplies by Advanced Separation Technology. In NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security (Vol. 106, pp. 49–61). [https://doi.org/10.1007/978-94-007-0280-6\\_5](https://doi.org/10.1007/978-94-007-0280-6_5)
- Alkurdi, S. S. A., Al-Juboori, R. A., Bundschuh, J., Bowtell, L., & McKnight, S. (2020). Effect of pyrolysis conditions on bone char characterization and its ability for arsenic and fluoride removal. *Environmental Pollution*, 262, 114221. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114221>
- Alkurdi, S. S. A., Al-Juboori, R. A., Bundschuh, J., Hamawand, I. (2019). Bone char as a green sorbent for removing health threatening fluoride from drinking water, *Environment International*. 127, 704-719. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.03.065>
- Allen, E. W. (2008). Process water treatment in Canada's oil sands industry: II. A review of emerging technologies. *Journal of Environmental Engineering and Science*, 7(5), 499–524. <https://doi.org/10.1139/S08-020>
- Alphayo, S. M., & Sharma, M.P. (2021). Chapter 26: Removal of fluoride from drinking water supplies, in: Pandey A, Mishra SK, Kansal ML, Singh RD, Singh VP (Eds.). *Climate Impacts on Water Resources in India: Environment and Health*. Series:Water Science and Technology Library. Springer, pp.321-330. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-51427-3\\_26](https://doi.org/10.1007/978-3-030-51427-3_26)
- Annan, E., Nyankson, E., Agyei-Tuffour, B., Armah, S. K., Nkrumah-Buandoh, G., Hodasi, J. A. M., Oteng-Peprah, M. (2021). Synthesis and characterization of modified Kaolin-Bentonite composites for enhanced fluoride removal from drinking water. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2021, 1-12. <https://doi.org/10.1155/2021/6679422>
- Aoun, A., Darwiche, F., Al Hayek, S., Doumit, J. (2018). The fluoride debate: The Pros and Cons of fluoridation. *Preventive Nutrition and Food Science*, 23(3), 171-180. <https://doi.org/10.3746/pnf.2018.23.3.171>
- Apambire, W. B., Boyle, D. R., & Michel, F. A. (1997). Geochemistry, genesis, and health implications of fluoriferous groundwaters in the upper regions of Ghana. *Environmental Geology*, 33(1), 13–24. <https://doi.org/10.1007/s002540050221>
- Arar, O., Yavuz, E., Yuksel, U., & Kabay, N. (2009). Separation of Low Concentration of Fluoride from Water by Electrodialysis (ED) in the Presence of Chloride and Sulfate Ions. *Separation Science and Technology*, 44(7), 1562–1573. <https://doi.org/10.1080/01496390902775943>
- Aravind, V., Elango, K. P. (2006). Adsorption of fluoride onto magnesia-Equilibrium and thermodynamic study. *Indian Journal of Chemical Technology (IJCT)*,13(5), 476-483. <http://nopr.niscpr.res.in/handle/123456789/7064>
- Asgari, G., Dayari, A., Ghasemi, M., Seid-mohammadi, A., Gupta, V. K., Agarwal, S. (2019). Efficient fluoride removal by preparation, characterization of pyrolysis bone: Mixed level

design experiment and Taguchi L8 orthogonal array optimization. *Journal of Molecular Liquids*, 275, 251-264. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.137>

Asgari, G., Dayari, A., Ghasemi, M., Seid-mohammadi, A., Gupta, V. K., & Agarwal, S. (2019). Efficient fluoride removal by preparation, characterization of pyrolysis bone: Mixed level design experiment and Taguchi L8 orthogonal array optimization. *Journal of Molecular Liquids*, 275, 251–264. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.137>

Association, A. W. W. (1995). *Electrodialysis and Electrodialysis Reversal: M38*. American Water Works Association.

Aswini, Y. B., Mohanty, V., Rijhwani, K. (2022). Chapter: Fluoride and other trace elements in dental hard tissue. From the Edited Volume *Human Tooth and Developmental Dental Defects*. Edited by Ana Gil de Bona and Hakan Karaaslan, pp, 1-19. <https://doi.org/10.5772/intechopen.102043>

Ayawei, N., Ebelegi, A. N., & Wankasi, D. (2017). Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. *Journal of Chemistry*, 2017, e3039817. <https://doi.org/10.1155/2017/3039817>

Ayoob, S., & Gupta, A. K. (2008). Insights into isotherm making in the sorptive removal of fluoride from drinking water. *Journal of Hazardous Materials*, 152(3), 976-985. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.072>

Azizian, S. (2004). Kinetic models of sorption: A theoretical analysis. *Journal of Colloid and Interface Science*, 276(1), 47–52. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.03.048>

Azizian, S., Bashiri, H., & Volkov, A. G. (2009). Derivation of Azizian–Volkov (AV)-isotherm based on statistical thermodynamics. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 335(1–3), 28.

Bagastyo, A. Y., Anggrainy, A. D., Nindita, C. S., & Warmadewanthi. (2017). Electrodialytic removal of fluoride and calcium ions to recover phosphate from fertilizer industry wastewater. *Sustainable Environment Research*, 27(5), 230–237. <https://doi.org/10.1016/j.serj.2017.06.002>

Bajpai, J. (2013). Fluoride carcinogenesis: The jury is still out! *South Asian Journal of Cancer*, 2(4), 192. <https://doi.org/10.4103/2278-330X.119881>

Ballais, J.-L. (2010). Des oueds mythiques aux rivières artificielles: L'hydrographie du Bas-Sahara algérien. *Physio-Géo. Géographie physique et environnement*, Volume 4, Article Volume 4. <https://doi.org/10.4000/physio-geo.1173>

Bandosz, T. J. (2006). *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*. Elsevier.

Bansal, R., & Goyal, M. (2005). Activated Carbon Adsorption. In *Activated Carbon Adsorption*. <https://doi.org/10.1201/9781420028812>

- Barakat, M. A. (2011). New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian journal of chemistry*, 4(4), 361-377. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.07.019>
- Barrett, E. P., Joyner, L. G., & Halenda, P. P. (1951). The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *Journal of the American Chemical Society*, 73(1), 373–380. <https://doi.org/10.1021/ja01145a126>
- Bartell, S. M., & Vieira, V. M. (2021). Critical review on PFOA, kidney cancer, and testicular cancer. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 71(6), 663–679. <https://doi.org/10.1080/10962247.2021.1909668>
- Basmadjian, D. (2017). *The Little Adsorption Book: A Practical Guide for Engineers and Scientists*. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9780203736487>
- BAZZINE, M. (2018). *Etat d’environnement des écosystèmes aquatiques dans le Bas Sahara algérien [These de doctorat]*. Université Kasdi Merbah Ouargla.
- BeCloud.com. (n.d.). Séparation par membranes – modules spiraux. Retrieved 12 January 2023, from <https://www.suezwaterhandbook.fr/procedes-et-technologies/separation-par-membranes/les-modules-disponibles-leur-geometrie/modules-spiraux>
- Bellaoueur, A. (2017). Contribution à l’étude des indices de dégradation et de quelques Éléments traces dans les écosystèmes lacustres chotts et sebkhas du Bas Sahara Algérien. <http://dspace.univ-ouargla.dz/jspui/handle/123456789/16366>
- Bellaoueur., A. (2017). Contribution à l’étude des indices de dégradation et de quelques Éléments traces dans les écosystèmes lacustres chotts et sebkhas du Bas Sahara Algérien [These de doctorat, Université Kasdi Merbah Ouargla]. <http://dspace.univ-ouargla.dz/jspui/handle/123456789/16366>
- Bellona, C., Drewes, J. E., Xu, P., & Amy, G. (2004). Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatment—A literature review. *Water Research*, 38(12), 2795–2809. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.03.034>
- Bellona, C., Heil, D., Yu, C., Fu, P., & Drewes, J. (2011). The Pros And Cons Of Using Nanofiltration In Lieu Of Reverse Osmosis For Indirect Potable Reuse Applications. *Separation and Purification Technology - SEP PURIF TECHNOL*, 85. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.09.046>
- Benaoudj, A., Touaibia, B., & Hubert, P. (2014). LES INONDATIONS DANS LA VALLEE DU M’ZAB: GENESE ET PREDICTION FLOODS IN THE M’ ZAB VALLEY (South Algeria) : GENESIS AND PREDICTION. *Le Journal de l’Eau et de l’Environnement*, 13(24), 20–34.
- Beneberu, S., Zewge, F., & Chandravanshi, B. (2006). Removal of excess fluoride from water by aluminum hydroxide. *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, 20. <https://doi.org/10.4314/bcse.v20i1.21140>

- Bensaci, E. (2013). Biodiversité de l'avifaune aquatique des zones humides Sahariennes: Cas de la dépression d'Oued Righ (Algérie). *Géographie Physique et Environnement.*, Vol VII.
- Benvenuti, T., Giacobbo, A., da Trindade, C. de M., Santana Barros, K., & Scarazzato, T. (2022). Chapter 14—Electrodialysis, electrodialysis reversal and capacitive deionization technologies. In S. K. Nayak, K. Dutta, & J. M. Gohil (Eds.), *Advancement in Polymer-Based Membranes for Water Remediation* (pp. 505–539). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-88514-0.00014-0>
- Berzina-Cimdina, L., & Borodajenko, N. (2012). Research of Calcium Phosphates Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy. In *Infrared Spectroscopy—Materials Science, Engineering and Technology*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/36942>
- Besbes, M., Abdous, B., Abidi, B., Ayed, A., Bachta, M., Babasy, M., Ben Baccar, B., El Batti, D., Ben Salah, Y., Biet Charreton, M., Biout, F., Douma, A., Fezzani, C., Gadhi, M., Horriche, F., Kadri, S., Khadraoui, A., Khanfir, R., Kinzelbach, W., ... Zammouri, M. (2003). Système Aquifère du Sahara septentrional Gestion commune d'un bassin transfrontière. *La Houille Blanche*, 89(5), 128–133. <https://doi.org/10.1051/lhb/2003102>
- Bhagavan, S. V. B. K., & Raghu, V. (2005). Utility of check dams in dilution of fluoride concentration in ground water and the resultant analysis of blood serum and urine of villagers, Anantapur District, Andhra Pradesh. *Environmental Geochemistry and Health*, 27(1), 97-108. <https://doi.org/10.1007/s10653-004-0786-4>
- Bhanushali, D., Kloos, S., Kurth, C., & Bhattacharyya, D. (2001). Performance of solvent-resistant membranes for non-aqueous systems: Solvent permeation results and modeling. *Journal of Membrane Science*, 189(1), 1–21. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(01\)00356-8](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(01)00356-8)
- Bharti, V. K., Giri, A., Kumar, K., Bharti, V. K., Giri, A., & Kumar, K. (2017). Fluoride Sources, Toxicity and Its Amelioration: A Review. *Annals of Environmental Science and Toxicology*, 2(1), 021–032. <https://doi.org/10.17352/aest.000009>
- Bhatnagar, A., Kumar, E., Sillanpää, M. (2011). Fluoride removal from water by adsorption-a review. *Chemical Engineering Journal*, 171, 811-840. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.028>
- Bhattacharya, P., & Samal, A. (2018). Fluoride contamination in groundwater, soil and cultivated foodstuffs of India and its associated health risks: A review. 7.
- Bhaumik, R., Mondal, N. K., Das, B., Roy, P., Pal, K. C., Das, C., Baneerjee, A., & Datta, J. kumar. (2012). Eggshell Powder as an Adsorbent for Removal of Fluoride from Aqueous Solution: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies. *E-Journal of Chemistry*, 9(3), Article 3. <https://doi.org/10.1155/2012/790401>
- Bhave, R. (2014). Cross-Flow Filtration. In *Fermentation and Biochemical Engineering Handbook: Principles, Process Design and Equipment: Second Edition* (pp. 149–180). <https://doi.org/10.1016/B978-1-4557-2553-3.00009-X>

- Bläker, C., Muthmann, J., Pasel, C., & Bathen, D. (2019). Characterization of Activated Carbon Adsorbents – State of the Art and Novel Approaches. *ChemBioEng Reviews*, 6(4), 119–138. <https://doi.org/10.1002/cben.201900008>
- Blakey, K., Feltbower, R. G., Parslow, R. C., James, P. W., Pozo, B. G., Stiller, C., Vincent, T. J., Norman, P., McKinney, P. A., Murphy, M. F., Craft, A. W., McNally, R. J. Q. (2014). Is fluoride a risk factor for bone cancer? Small area analysis of osteosarcoma and ewing sarcoma diagnosed among 0–49-year-olds in Great Britain, 1980–2005. *International Journal of Epidemiology*, 43(1), 224–234. <https://doi.org/10.1093/ije/dyt259>
- Borah, L., & Dey, N. (2009). Removal of fluoride from low TDS water using low grade coal. *Indian Journal of Chemical Technology*, 16.
- Boubakri, A., Helali, N., Tlili, M., Amor, M. B. (2014). Fluoride removal from diluted solutions by Donnan dialysis using full factorial design. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 31(3), 461–466. <https://doi.org/10.1007/s11814-013-0263-9>
- Bouchemal, F., Bouchahm, N., & Achour, S. (2015). Quality of Waters of Aquifer Webs of Biskra Region. *Journal of Fundamental and Applied Sciences*, 3, 35. <https://doi.org/10.4314/jfas.v3i1.4>
- Boudjema, A. (1987). Évolution structurale du bassin pétrolier ‘triasique’ du Sahara Nord oriental (Algérie) [These de doctorat, Paris 11]. <https://www.theses.fr/1987PA112071>
- Boumaraf, B. (2015). CARACTERISTIQUES ET FONCTIONNEMENT DES SOLS DANS LA VALLEED’OUED RIGH, SAHARA NORD ORIENTAL , ALGERIE. [http://thesis.univ-biskra.dz/2622/1/Th%C3%A8se\\_11-2015.pdf](http://thesis.univ-biskra.dz/2622/1/Th%C3%A8se_11-2015.pdf)
- Boussaada, N., Houria, K., Kherici, N., & Nabila, H. (2017). Mapping of land-cover from remotely sensed images in the valley of Oued Righ (Algerian southeast). *Journal of Fundamental and Applied Sciences*, 9, 696. <https://doi.org/10.4314/jfas.v9i2.6>
- Boyd, G. E., Adamson, A. W., & Myers, L. S. (1947). The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites; kinetics. *Journal of the American Chemical Society*, 69(11), 2836–2848. <https://doi.org/10.1021/ja01203a066>
- Brandt, M. J., Johnson, K. M., Elphinston, A. J., & Ratnayaka, D. D. (2017). Chapter 10—Specialized and Advanced Water Treatment Processes. In M. J. Brandt, K. M. Johnson, A. J. Elphinston, & D. D. Ratnayaka (Eds.), *Twort’s Water Supply (Seventh Edition)* (pp. 407–473). Butterworth-Heinemann. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100025-0.00010-7>
- Bridwell, R. E., Carius, B. M., Tomich, E. B., Maddry, J. K. (2019). Intentional toxic ingestion of sodium fluoride: A case report. *Cureus*, 11(6), 1–3. <https://doi.org/10.7759/cureus.5025>
- Brown, M. E. (1988). *Introduction to Thermal Analysis*. Springer Netherlands. <https://doi.org/10.1007/978-94-009-1219-9>

Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2), 309–319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>

Budyanto, S., Kuo, Y.-L., & Liu, J. C. (2015). Adsorption and precipitation of fluoride on calcite nanoparticles: A spectroscopic study. *Separation and Purification Technology*, 150, 325–331. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.07.016>

Bunaciu, A. A., UdriŞTioiu, E., & Aboul-Enein, H. (2015). X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. *Critical Reviews in Analytical Chemistry / CRC*, 45. <https://doi.org/10.1080/10408347.2014.949616>

Bungay, P. M., Lonsdale, H. K., & Pinho, M. N. (Eds.). (1986). *Synthetic Membranes: Science, Engineering and Applications*. Springer Netherlands. <https://doi.org/10.1007/978-94-009-4712-2>

Canada, S. (2015). *Recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada: Document technique – fluorure*. <https://www.canada.ca/fr/sante-canada/services/publications/vie-saine/recommandations-pour-qualite-eau-potable-canada-document-technique-fluorure/page-3-recommandations-pour-qualite-eau-potable-canada-document-technique-fluorure.html>

Caprarescu, S., Purcar, V., & Vaireanu, D.-I. (2012). Separation of copper ions from synthetically prepared electroplating wastewater at different operating conditions using electrodialysis. *Separation Science and Technology*, 47(16), 2273–2280.

Carrillo-Rivera, J. J., Cardona, A., Edmunds, W. M. (2002). Use of abstraction regime and knowledge of hydrogeological conditions Environ Geol Environ Geol to control high-fluoride concentration in abstracted groundwater: San Luis Potosi basin, Mexico. *Journal of Hydrology*, 261(1), 24–47. [https://doi.org/10.1016/S0022-1694\(01\)00566-2](https://doi.org/10.1016/S0022-1694(01)00566-2)

Castro, L. da S., Barañano, A. G., Pinheiro, C. J. G., Menini, L., & Pinheiro, P. F. (2019). Biodiesel production from cotton oil using heterogeneous CaO catalysts from eggshells prepared at different calcination temperatures. *Green Processing and Synthesis*, 8(1), Article 1. <https://doi.org/10.1515/gps-2018-0076>

Cecen, F., & Aktaş, Ö. (2011). Ferhan Çeçen, Özgür Aktaş (2011) *Activated Carbon for Water and Wastewater Treatment: Integration of Adsorption and Biological Treatment*, 388 pages, ISBN: 978-3-527-32471-2, Wiley-VCH.

Centre de Recherche Scientifique et Technique sur les régions arides. (2012). *Revue Scientifique Internationale*. 104.

Chaouche Bencherif, M. (2008). TOUGGOURT OU LA DYNAMIQUE D'UNE VILLE AUX SEPT KSOUR. *Sciences & technologie. D, Sciences de la terre*, 28, 9–18.

Chatterjee, S., Mukherjee, M., De, S. (2018). Defluoridation using novel chemically treated carbonized bone meal: batch and dynamic performance with scale-up studies. *Environmental*

Science and Pollution Research, 25(18), 18161-18178. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2025-z>

Chen, J. Y. (Ed.). (2017). Activated Carbon Fiber and Textiles. In *Activated Carbon Fiber and Textiles* (p. iv). Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100660-3.09988-0>

Chen, N., Zhang, Z., Feng, C., Sugiura, N., Li, M., Chen, R. (2010). Fluoride removal from water by granular ceramic adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, 348(2), 579-584. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.04.048>

Chia, W. Y., Khoo, K. S., Chia, S. R., Chew, K. W., Yew, G. Y., Ho, Y.-C., Show, P. L., & Chen, W.-H. (2020). Factors Affecting the Performance of Membrane Osmotic Processes for Bioenergy Development. *Energies*, 13(2), Article 2. <https://doi.org/10.3390/en13020481>

Chien, S. H., & Clayton, W. R. (1980). Application of Elovich Equation to the Kinetics of Phosphate Release and Sorption in Soils. *Soil Science Society of America Journal*, 44(2), 265–268. <https://doi.org/10.2136/sssaj1980.03615995004400020013x>

Chiou, C. (2003). *Fundamentals of the Adsorption Theory* (pp. 39–52). <https://doi.org/10.1002/0471264326.ch4>

Choudhary, R., Koppala, S., & Swamiappan, S. (2015). Bioactivity studies of calcium magnesium silicate prepared from eggshell waste by sol–gel combustion synthesis. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 3(2), Article 2. <https://doi.org/10.1016/j.jascer.2015.01.002>

Chowdhury, Z. K. (2013). *Activated Carbon: Solutions for Improving Water Quality*. American Water Works Association.

Christel CAUSSERAND, Claire ALBASI, & H el ene ROUX de BALMANN. (n.d.). Filtration membranaire (OI, NF, UF, MF). Applications en traitement des eaux. *Proc ed es de Traitement Des Eaux Potables, Industrielles et Urbaines*.

Christophoridis, C., Pasi as, I., Mitsika, E., Veloutsou, S., Fytianos, K. (2015). Fluorides in different types of aquatic systems and their correlation with metals and metalloids. *Heavy metals in water: Presence, removal and safety*, 70 Sharma S (Edit.). The Royal Society of Chemistry, pp, 261-280. <https://doi.org/10.1039/9781782620174-00261>

Chu, K. H. (2021). Revisiting the Temkin Isotherm: Dimensional Inconsistency and Approximate Forms. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 60(35), 13140–13147. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c01788>

Collivignarelli, M. C., Abb a, A., Carnevale Miino, M., Torretta, V., Rada, E. C., Caccamo, F. M., & Sorlini, S. (2020). Adsorption of Fluorides in Drinking Water by Palm Residues. *Sustainability*, 12(9), Article 9. <https://doi.org/10.3390/su12093786>

Cook-Mozaffari, P. (1996). Cancer and fluoridation. *Community Dental Health*, 13 Suppl 2, 56–62.



- Crini, G., Peindy, H. N., Gimbert, F., & Robert, C. (2007). Removal of C.I. Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions by adsorption using cyclodextrin-based adsorbent: Kinetic and equilibrium studies. *Separation and Purification Technology*, 53(1), 97–110. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2006.06.018>
- Dąbrowski, A. (2001). Adsorption—From theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, 93(1), 135–224. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(00\)00082-8](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(00)00082-8)
- Danielle, G. (1992). *L'essentiel de la cinétique et de la thermodynamique chimique: À travers les problèmes de concours*. Ellipses-Marketing.
- Dar, M. A., Sankar, K., Dar, I. A. (2011). Fluorine contamination in groundwater: a major challenge. *Environmental Monitoring and Assessment*, 173, 955–968. <https://doi.org/10.1007/s10661-010-1437-0>
- DARDEL, F. de. (2016). Échange d'ions Mise en œuvre. In *Techniques de l'ingénieur Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique: Vol. base documentaire : TIP452WEB*. (Issue ref. article : j2784). Editions T.I. <https://doi.org/10.51257/a-v2-j2784>
- Das, N., Das, A., Sarma, K. P., & Kumar, M. (2018). Provenance, prevalence and health perspective of co-occurrences of arsenic, fluoride and uranium in the aquifers of the Brahmaputra River floodplain. *Chemosphere*, 194, 755–772. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.12.021>
- De Blasio, C. (2019). Thermogravimetric Analysis (TGA). In C. De Blasio (Ed.), *Fundamentals of Biofuels Engineering and Technology* (pp. 91–102). Springer International Publishing. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-11599-9\\_7](https://doi.org/10.1007/978-3-030-11599-9_7)
- Dimovic, S., Smiciklas, I., Plecas, I., Antonovic, D., Mitric, M. (2009). Comparative study of differently treated animal bones for Co<sup>2+</sup> removal. *Journal of Hazardous Materials*, 164(1), 279–287. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.08.013>
- DiPietro, J. A. (2013). Landscape Evolution in the United States. In *Landscape Evolution in the United States*. <https://doi.org/10.1016/C2011-0-05551-5>
- Directive 98/83/CE du Conseil du 3 novembre 1998 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine, CONSIL, 330 OJ L (1998). <http://data.europa.eu/eli/dir/1998/83/oj/fra>
- Dissanayake, C. B. (1991). The fluoride problem in the ground water of Sri Lanka—Environmental management and health. *International Journal of Environmental Studies*, 38(2–3), 137–155. <https://doi.org/10.1080/00207239108710658>
- Djousse Kanouo, B. M., Fru Fonteh, M., Pindjou Ngambo, S. (2020). Development of a low cost household bone-char defluoridation filter. *International Journal of Biological and Chemical Sciences*, 14(5), 1921–1927. <https://doi.org/10.4314/ijbcs.v14i5.33>

Do, D. D. (1998). Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics: (With CD Containing Computer Matlab Programs) (Vol. 2). PUBLISHED BY IMPERIAL COLLEGE PRESS AND DISTRIBUTED BY WORLD SCIENTIFIC PUBLISHING CO. <https://doi.org/10.1142/p111>

Doley, D., Hill, R., & Riese, R. (2004). Environmental fluoride in Australasia: Ecological effects, regulation and management.

Doornbusch, G. J., Bel, M., Tedesco, M., Post, J. W., Borneman, Z., & Nijmeijer, K. (2020). Effect of membrane area and membrane properties in multistage electro dialysis on seawater desalination performance. *Journal of Membrane Science*, 611, 118303. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118303>

Duan, Q., Jiao, J., Chen, X., Wang, X. (2018). Association between water fluoride and the level of children's intelligence: a dose-response meta-analysis. *Public Health*, 154, 87-97. <https://doi.org/10.1016/j.puhe.2017.08.013>

Dubinin, M. M. (1960). The Potential Theory of Adsorption of Gases and Vapors for Adsorbents with Energetically Nonuniform Surfaces. *Chemical Reviews*, 60(2), 235–241. <https://doi.org/10.1021/cr60204a006>

Dyer, A. (2013). Ion Exchange☆. In *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.04402-4>

Edmunds, W. M., & Smedley, P. L. (2013). Fluoride in natural waters. In: *Essentials of Medical Geology*, 2e Edition. Eds: Selinus, O., Alloway, B., Centeno, J. A., Finkelman, R. B., Fuge, R., Lindh, U. and Smedley, P. L. Springer, pp, 311-336. [https://doi.org/10.1007/978-94-007-4375-5\\_13](https://doi.org/10.1007/978-94-007-4375-5_13)

Ehrlich, G. (1963). Physical adsorption of gases. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 24(9), 1150. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(63\)90031-3](https://doi.org/10.1016/0022-3697(63)90031-3)

El Gamal, M., Mousa, H. A., El-Naas, M. H., Zacharia, R., & Judd, S. (2018). Bio-regeneration of activated carbon: A comprehensive review. *Separation and Purification Technology*, 197, 345–359. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.01.015>

Elovich, S. Yu., & Larionov, O. G. (1962). Theory of adsorption from nonelectrolyte solutions on solid adsorbents. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of Chemical Science*, 11(2), 198–203. <https://doi.org/10.1007/BF00908017>

EIvers, B. (2011). *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry* (7th completely rev. ed). Wiley-VCH.

Engin, B., Demirtaş, H., & Eken, M. (2006). Temperature effects on egg shells investigated by XRD, IR and ESR techniques. *Radiation Physics and Chemistry*, 75(2), Article 2. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2005.09.013>

- Epple, M., Enax, J., Meyer, F. (2022). Prevention of caries and dental erosion by fluorides - A critical discussion based on physico-chemical data and principles. *Dentistry Journal*, 10(6), 1-14. <https://doi.org/10.3390/dj10010006>
- Eriksson, P. (1988). Nanofiltration extends the range of membrane filtration. *Environmental Progress*, 7(1), 58–62. <https://doi.org/10.1002/ep.3300070116>
- Esfahani, M. R., Aktij, S. A., Dabaghian, Z., Firouzjaei, M. D., Rahimpour, A., Eke, J., Escobar, I. C., Abolhassani, M., Greenlee, L. F., Esfahani, A. R., Sadmani, A., & Koutahzadeh, N. (2019). Nanocomposite membranes for water separation and purification: Fabrication, modification, and applications. *Separation and Purification Technology*, 213, 465–499. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.12.050>
- Evans, E., & Glover, F. (2007). Basic principles of reverse osmosis and ultrafiltration. *International Journal of Dairy Technology*, 27, 111–119. <https://doi.org/10.1111/j.1471-0307.1974.tb01683.x>
- Fabre, J. (1925-) A. (1976). Introduction à la géologie du Sahara algérien et des régions voisines. Société Nationale d'Édition et de Diffusion.
- Fan, X., Parker, D. J., & Smith, M. D. (2003). Adsorption kinetics of fluoride on low cost materials. *Water Research*, 37(20), 4929–4937. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2003.08.014>
- Farooqi, A. (2015). Arsenic and Fluoride Pollution in Water and Soils (pp. 1–20). [https://doi.org/10.1007/978-81-322-2298-9\\_1](https://doi.org/10.1007/978-81-322-2298-9_1)
- Faust, S. D., & Aly, O. M. (Eds.). (1987). Adsorption Processes for Water Treatment. In *Adsorption Processes for Water Treatment* (p. iv). Butterworth-Heinemann. <https://doi.org/10.1016/B978-0-409-90000-2.50002-9>
- Fawell, J., Bailey, K., Chilton, J., Dahi, E., Fewtrell, L., Magara, Y., & Organization, W. H. (2006). Fluoride in drinking-water./ J. Fawell ... [Et al.]. World Health Organization. <https://apps.who.int/iris/handle/10665/43514>
- Fayoud, N.-E., Younssi, S., & Albizane, A. A. (2015). Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de bleu de méthylène sur les cendres de bois (Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of methylene blue on wood ashes). 6, 3295–3306.
- Ferrah, R., & Farhi, K. (2017). La tarification actuelle de l'eau potable Appliquée en Algérie et Son efficacité. *Revue d'économie et de statistique appliquée*, 14(2). <https://www.asjp.cerist.dz/en/article/32243>
- Flores-Alsina, X., Kazadi Mbamba, C., Solon, K., Vrecko, D., Tait, S., Batstone, D., Jeppsson, U., & Gernaey, K. (2015). A Plant-Wide Aqueous Phase Chemistry Module Describing pH Variations and Ion Speciation/Pairing in Wastewater Treatment Process Models. *Water Research*, 85, 255–265. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.07.014>

Foo Keng, Y., & B.H., H. (2009). Recent developments in the preparation and regeneration of activated carbons by microwaves. *Advances in Colloid and Interface Science*, 149(1–2), 19–27. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.12.005>

Freni, S. C. (1994). Exposure to high fluoride concentrations in drinking water is associated with decreased birth rates. *Journal of Toxicology and Environmental Health*, 42(1), 109–121. <https://doi.org/10.1080/15287399409531866>

Freund, H.-J. (2008). Principles of Chemisorption. In *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (pp. 1375–1415). John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/9783527610044.hetc0075>

Fu, F., & Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, 92(3), 407–418. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>

Fu, R., Niu R., Zhao, F., Wang, J., Cao, Q., Yu, Y., Liu, C., Zhang, D., Su, Z. (2022). Exercise alleviated intestinal damage and microbial disturbances in mice exposed to fluoride. *Chemosphere*, 288, 132658. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132658>

Fuhong, R., & Shuqin, J. (1988). Distribution and formation of high-fluorine groundwater in China. *Environmental Geology*, 12, 3–10. <https://doi.org/10.1007/BF02574820>

Gabbott, P. (2008). *Principles and Applications of Thermal Analysis*. Wiley.

Gaële GUIMARD. (2002). LA FLUOROSE DENTAIRE : DONNEES ACTUELLES ET EVALUATION (D 104 056441 0). UNIVERSITE HENRI POINCARÉ - NANCY 1.

Gailliez-Degremont, E. (1996). Polyamines adsorbées sur silice: Caractérisation physico-chimique : application au traitement des eaux : étude préliminaire [These de doctorat, Lille 1]. <https://www.theses.fr/1996LIL10083>

Galagan, D. J. (1959). The nature of the fluoridation controversy in the United States. *Australian Dental Journal*, 4, 149–155.

Gazzano, E., Bergandi, L., Riganti, C., Aldieri, E., Doublier, S., Costamagna, C., Bosia, A., & Ghigo, D. (2010). Fluoride Effects: The Two Faces of Janus. *Current Medicinal Chemistry*, 17, 2431–2441. <https://doi.org/10.2174/092986710791698503>

George, A. M., & Tembhurkar, A. R. (2018). Biosorptive removal of fluoride from aqueous solution onto newly developed biosorbent from *Ficus benghalensis* leaf: Evaluation of equilibrium, kinetics, and thermodynamics. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*. <https://10.1016/j.scp.2018.10.007>

Ghorai, S., & Pant, K. K. (2005). Equilibrium, kinetics and breakthrough studies for adsorption of fluoride on activated alumina. *Separation and Purification Technology*, 42, 265–271. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2004.09.001>

- Ghosh, D., & Bhattacharyya, K. G. (2002). Adsorption of methylene blue on kaolinite. *Applied Clay Science*, 20(6), 295–300. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(01\)00081-3](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(01)00081-3)
- Giles, C. H., Smith, D., & Huitson, A. (1974). A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*, 47(3), 755–765. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(74\)90252-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(74)90252-5)
- Gmar, S., Ben Salah Sayadi, I., Helali, N., Tlili, M., & Ben Amor, M. (2015). Desalination and Defluoridation of Tap Water by Electrodialysis. *Environmental Processes*, 2(1), 209–222. <https://doi.org/10.1007/s40710-015-0112-4>
- Gogoi, P. K., & Baruah, R. (2008). Fluoride removal from water by adsorption on acid activated kaolinite clay. *IJCT* Vol.15(5) [September 2008]. <http://nopr.niscpr.res.in/handle/123456789/2845>
- Goldberg, M. (2018). Fluoride: Double-Edged Sword Implicated in Caries Prevention and in Fluorosis. *Journal of Cell and Developmental Biology*, 1. <https://doi.org/10.36959/596/444>
- Goldberg, M. (2018). Fluoride: Double-Edged sword implicated in caries prevention and in fluorosis. *Journal of Cell and Developmental Biology*, 1(1), 10-22. <https://doi.org/10.36959/596/444>
- Goli, J., & Sahu, O. (2018). Development of heterogeneous alkali catalyst from waste chicken eggshell for biodiesel production. *Renewable Energy*, 128, 142–154. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.05.048>
- Gregory, J., & Dhond, R. V. (1972a). Wastewater treatment by ion exchange. *Water Research*, 6, 681–694. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(72\)90183-2](https://doi.org/10.1016/0043-1354(72)90183-2)
- Gregory, J., & Dhond, R. V. (1972b). Wastewater treatment by ion exchange. *Water Research*, 6(6), 681–694. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(72\)90183-2](https://doi.org/10.1016/0043-1354(72)90183-2)
- Griffiths, P. R., & Haseeth, J. A. D. (2007). *Fourier Transform Infrared Spectrometry*. John Wiley & Sons.
- Guendouz, A., Moulla, A. S., Edmunds, W. M., Zouari, K., Shand, P., & Mamou, A. (2003). Hydrogeochemical and isotopic evolution of water in the Complexe Terminal aquifer in the Algerian Sahara. *Hydrogeology Journal*, 4(11), 483–495. <https://doi.org/10.1007/s10040-003-0263-7>
- Guilleux, C., Kochoni, É., Campbell, P. G. C., Blais, J.-F., & Fortin, C. (2015). Géochimie et écotoxicologie des fluorures dans les écosystèmes terrestres et aquatiques et méthodes de traitement: Revue de la littérature scientifique. (No. R1640; Issue R1640). INRS, Centre Eau Terre Environnement. <https://espace.inrs.ca/id/eprint/3283/>
- Guiraud, R. (1990). Evolution post-triasique de l'avant-pays de la chaîne alpine en Algérie: D'après l'étude du Bassin du Hodna et des régions voisines. Office National de la Géologie.

Güler, E., Elizen, R., Vermaas, D. A., Saakes, M., & Nijmeijer, K. (2013). Performance-determining membrane properties in reverse electrodialysis. *Journal of Membrane Science*, 446, 266–276. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.06.045>

Guo, Y., & du, E. (2012). The Effects of Thermal Regeneration Conditions and Inorganic Compounds on the Characteristics of Activated Carbon Used in Power Plant. *Energy Procedia*, 17, 444–449. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2012.02.118>

Gupta, V., & Ali, I. (2013). Chapter 2 – Water Treatment for Inorganic Pollutants by Adsorption Technology. <https://www.semanticscholar.org/paper/Chapter-2-%E2%80%93-Water-Treatment-for-Inorganic-by-Gupta-Ali/25722a53acd21ba1c221d1236429a31223dde977>

Guth, S., Hüser, S., Roth, A., Degen, G., Diel, P., Edlund, K., Eisenbrand, G., Engel, K-H., Epe, B., Grune, T., Heinz, V., Henle, T., Humpf, H-U., Jäger, H., Joost, H-G., Kulling, S. E., Lampen, A., Mally, A., Marchan, R., Marko, D., Mühle, E., Nitsche, M. A., Röhrdanz, E., Stadler, R., Thriel, C. V., Vieths, S., Vogel, R. F., Wascher, E., Watzl, C., Nöthlings, U., Hengstler, J. G. (2020). Toxicity of fluoride: critical evaluation of evidence for human developmental neurotoxicity in epidemiological studies, animal experiments and in vitro analyses. *Archives of Toxicology*, 94, 1375-1415. <https://doi.org/10.1007/s00204-020-02725-2>

haddad, A. (2011). Contribution à l'étude de la répartition spatiale de la végétation spontanée de la région de Biskra. [Masters, Université Mohamed Khider Biskra]. <http://thesis.univ-biskra.dz/1943/>

Hamidi, A. A., Salimi, M. N., & Yusoff, A. H. M. (2017). Synthesis and characterization of eggshell-derived hydroxyapatite via mechanochemical method: A comparative study. *AIP Conference Proceedings*, 1835(1), Article 1. <https://doi.org/10.1063/1.4981867>

Harris, P. J. F., Liu, Z., & Suenaga, K. (2008). Imaging the atomic structure of activated carbon. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(36), 362201. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/36/362201>

Harrison, P. T. C. (2005). Fluoride in water: a UK perspective. *Journal of Fluorine Chemistry*, 126(11), 1448-1456. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2005.09.009>

Haynes, W. M. (2014). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 95th Edition (95th ed). CRC Press.

He, Z., Lan, H., Gong, W., Liu, R., Gao, Y., Liu, H., & Qu, J. (2016). Coagulation behaviors of aluminum salts towards fluoride: Significance of aluminum speciation and transformation. *Separation and Purification Technology*, 165, 137–144. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.01.017>

Hem, J. D. (1985). Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. In *Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water (USGS Numbered*

Series No. 2254; Water Supply Paper, Vol. 2254). U.S. Geological Survey. <https://doi.org/10.3133/wsp2254>

Henmi, T., & Wada, K. (1974). Surface acidity of imogolite and allophane. *Clay Minerals*, 10(4), 231-245. <https://doi.org/10.1180/claymin.1974.010.4.02>

Hichour, M., Persin, F., Sandeaux, J., & Gavach, C. (1999). Fluoride removal from waters by Donnan dialysis. *Separation and Purification Technology*, 18(1), 1–11. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(99\)00042-8](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(99)00042-8)

Ho, Y. S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34, 451–465. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5)

Ho, Y. S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34(5), 451–465. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5)

Ho, Y. S., & McKay, G. (1999a). Comparative sorption kinetic studies of dye and aromatic compounds onto fly ash. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 34(5), 1179–1204. <https://doi.org/10.1080/10934529909376889>

Ho, Y. S., & McKay, G. (1999b). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34(5), 451–465. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5)

Ho, Y. S., & McKay, G. (2000). The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Research*, 34(3), 735–742. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00232-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00232-8)

Ho, Y.-S. (2014). Using of “pseudo-second-order model” in adsorption. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(11), 7234–7235. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2213-9>

Hokkanen, S., & Sillanpää, M. (2020). Chapter 1—Nano- and microcellulose-based adsorption materials in water treatment. In M. Sillanpää (Ed.), *Advanced Water Treatment* (pp. 1–83). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819216-0.00001-1>

Houachine, Abdelhamid. (2010). *Hydrogéologie En Zone Semi Aride Et Aride* [These de doctorat]. Université de Houari Boumedién. Alger.

Houari, I. M., Nezli Imed, E., & Bouregaa, S. (2014). DESCRIPTION GEOLOGIQUE ET GEOMETRIQUE DES FORMATIONS AQUIFERES DE LA CUVETTE DE OUARGLA. *Algerian Journal of Arid Environment “AJAE”*, 4(1), 12–19.

Hsu, M., & Davies, E. (2017). *Activated Carbon: Synthesis, Properties and Uses*. Nova Science Publishers, Incorporated.

Hu, Q., & Zhang, Z. (2019). Application of Dubinin–Radushkevich isotherm model at the solid/solution interface: A theoretical analysis. *Journal of Molecular Liquids*, 277, 646–648. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.01.005>



Idir Menad, H., & I, N. (2012). CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'EVOLUTION GEOCHIMIQUE DES EAUX DE LA NAPPE DU COMPLEXE TERMINAL DU SAHARA SEPTENTRIONAL [Thesis]. <http://dspace.univ-ouargla.dz/jspui/handle/123456789/538>

Indika, S., Wei, Y., Hu, D., Ketharani, J., Ritigala, T., Cooray, T., Hansima, M. a. C. K., Makehelwala, M., Jinadasa, K. B. S. N., Weragoda, S. K., & Weerasooriya, R. (2021). Evaluation of Performance of Existing RO Drinking Water Stations in the North Central Province, Sri Lanka. *Membranes*, 11(6), Article 6. <https://doi.org/10.3390/membranes11060383>

International Program on Chemical Safety (Ed.). (1984). Fluorine and fluorides. World Health Organization ; WHO Publications Centre USA [distributor].

Inyinbor, A. A., Adekola, F. A., & Olatunji, G. A. (2016). Kinetics, isotherms and thermodynamic modeling of liquid phase adsorption of Rhodamine B dye onto *Raphia hookerie* fruit epicarp. *Water Resources and Industry*, 15, 14–27. <https://doi.org/10.1016/j.wri.2016.06.001>

Ismail, A. A., van de Voort, F. R., & Sedman, J. (1997). Chapter 4 Fourier transform infrared spectroscopy: Principles and applications. In J. R. J. Paré & J. M. R. Bélanger (Eds.), *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry* (Vol. 18, pp. 93–139). Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S0167-9244\(97\)80013-3](https://doi.org/10.1016/S0167-9244(97)80013-3)

Janardhana, C., Rao, G. N., Sathish, R. S., Kumar, P. S., Kumar, V. A., & Madhav, M. V. (2007). Study on defluoridation of drinking water using zirconium ion impregnated activated charcoals. *IJCT Vol.14(4)* [July 2007]. <http://nopr.niscpr.res.in/handle/123456789/1131>

Jannot, Y., Felix, V., & Degiovanni, A. (2010). A centered hot plate method for measurement of thermal properties of thin insulating materials. *Measurement Science & Technology - MEAS SCI TECHNOL*, 21. <https://doi.org/10.1088/0957-0233/21/3/035106>

Jegal, J., Min, S. G., & Lee, K.-H. (2002). Factors affecting the interfacial polymerization of polyamide active layers for the formation of polyamide composite membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, 86(11), 2781–2787. <https://doi.org/10.1002/app.11257>

Jiang, L., Tu, Y., Li, X., & Li, H. (2018). Application of reverse osmosis in purifying drinking water. *E3S Web of Conferences*, 38, 01037. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20183801037>

Jimenez-Cordova, M. I., Cardenas-Gonzalez, M., Aguilar-Madrid, G., Sanchez-Peñ, L. C., Barrera-Hernández, Á., Domínguez-Guerrero, I. A., González-Horta, C., Barbier, O. C., Del Razo, L. M. (2018). Evaluation of kidney injury biomarkers in an adult Mexican population environmentally exposed to fluoride and low arsenic levels. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 352, 97-106. <https://doi.org/10.1016/j.taap.2018.05.027>

Jin, L. M., Yu, S. L., Shi, W. X., Yi, X. S., Sun, N., Ge, Y. L., & Ma, C. (2012). Synthesis of a novel composite nanofiltration membrane incorporated SiO<sub>2</sub> nanoparticles for oily

wastewater desalination. *Polymer*, 53(23), 5295–5303.  
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2012.09.014>

Journal officiel de la République algérienne no 18, 23 mars 2011. (2011). Décret exécutif n° 11-125 du 17 Rabie Ethani 1432 correspondant au 22 mars 2011 relatif a la qualité de l'eau de consommation humaine.

Juuti, M., & Heinonen, O. P. (1980). Incidence of urolithiasis and composition of household water in southern Finland. *Scandinavian Journal of Urology and Nephrology*, 14(2), 181–187.  
<https://doi.org/10.3109/00365598009179558>

Kaiya, Y., Itoh, Y., Takizawa, S., Fujita, K., & Tagawa, T. (2000). Analysis of organic matter causing membrane fouling in drinking water treatment. *Water Science and Technology*, 41(10–11), 59–67. <https://doi.org/10.2166/wst.2000.0608>

Kamble, S. P., Dixit, P., Rayalu, S. S., & Labhsetwar, N. K. (2009). Defluoridation of drinking water using chemically modified bentonite clay. *Desalination*, 249(2), 687–693.

Kanchi, S., Sabela, M., Bisetty, K., & Ahmed, S. (2017). Adsorption and ion exchange: Basic principles and their application in food processing (pp. 277–298). <https://doi.org/10.21741/9781945291333-10>

Kanyora, A., Kinyanjui, T., Kariuki, S., Njogu, M. (2015). Fluoride removal capacity of regenerated bone char in treatment of drinking water. *Asian Journal of Natural & Applied Sciences*, 4(1), 30-36.

Karge, H. G., & Weitkamp, J. (Eds.). (2008a). *Adsorption and Diffusion* (Vol. 7). Springer Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-73966-1>

Karge, H. G., & Weitkamp, J. (Eds.). (2008b). *Adsorption and Diffusion* (Vol. 7). Springer Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-73966-1>

Karthikeyan, G., Pius, A., & Alagumuthu, G. (2005). Fluoride adsorption studies of montmorillonite clay. *IJCT* Vol.12(3) [May 2005]. <http://nopr.niscpr.res.in/handle/123456789/8640>

Kaseva, M. E. (2006). Optimization of regenerated bone char for fluoride removal in drinking water: a case study in Tanzania. *Journal of Water and Health*, 4(1), 139-147. <https://doi.org/10.2166/WH.2006.0011>

Katz, W. E. (1979). The electrodialysis reversal (EDR) process. *Desalination*, 28(1), 31–40. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(00\)88124-2](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(00)88124-2)

Kechiched, R., Rabah, D., Atif, F., Imed Eddine, N., & Abdennour, H. (2013). Apport de la géostatistique non-paramétrique à la cartographie des concentrations du fluor dans les eaux de la nappe du Complexe Terminal (CT)—Hassi Messaoud (Sud algérien). <https://doi.org/10.13140/2.1.2745.4726>

- Keesari, T., Pant, D., Roy, A., Sinha, U. K., Jaryal, A., Singh, M., & Jain, S. (2021). Fluoride Geochemistry and Exposure Risk Through Groundwater Sources in Northeastern Parts of Rajasthan, India. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 80, 1–14. <https://doi.org/10.1007/s00244-020-00794-z>
- Keller, J. U., & Staudt, R. (Eds.). (2005). Adsorption Isotherms. In *Gas Adsorption Equilibria: Experimental Methods and Adsorptive Isotherms* (pp. 359–413). Springer US. [https://doi.org/10.1007/0-387-23598-1\\_8](https://doi.org/10.1007/0-387-23598-1_8)
- Kharouf, F., Greenberg, A., Liebergall, M., Azraq, Y., Gur, C. (2022). The Osteosclerosis challenge: Toothpaste unveiling secrets. *Arthritis Care & Research*, 74(4), 549-554. <https://doi.org/10.1002/acr.24715>
- Kim, J-H., Lee, C-G., Park, J-A., Kang, J-K., Choi, N-C., Kim, S-B. (2013). Use of pyrophyllite clay for fluoride removal from aqueous solution. *Desalination and Water Treatment*, 51(16-18), 3408-3416. <https://doi.org/10.1080/19443994.2012.749198>
- Kim, K., & Jeong, G. Y. (2005). Factors influencing natural occurrence of fluoride-rich groundwater : a case study in the south eastern part of the Korean Peninsula. *Chemosphere*, 58(10), 1399-1408. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.10.002>
- Kolodynska, D., Wnetrzak, R., Leahy, J. J., Hayes, M. H. B., Kwapinski, W., Hubicki, Z. (2012). Kinetic and adsorptive characterization of biochar in metal ions removal. *Chemical Engineering Journal*, 197, 295-305. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.05.025>
- Kore, S., S, K., & S, K. (2011). A Short Review on Process and Applications of Reverse Osmosis. *Universal Journal of Environmental Research and Technology* 2249 0256, 1, 233–238.
- Korneev, A. V., Frank-Kamenetskaya, O. V., Izatulina, A. R. (2020). About the role of fluorine-bearing apatite in the formation of oxalate kidney stones. *Crystals*, 10(6), 1-12. <https://doi.org/10.3390/cryst10060486>
- Kow, S.-H., Fahmi, M. R., Abidin, C. Z. A., Ong, S.-A., & Ibrahim, N. (2016). Regeneration of spent activated carbon from industrial application by NaOH solution and hot water. *Desalination and Water Treatment*, 57(60), 29137–29142. <https://doi.org/10.1080/19443994.2016.1168133>
- Kress, N. (2019). Chapter 2—Desalination Technologies. In N. Kress (Ed.), *Marine Impacts of Seawater Desalination* (pp. 11–34). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811953-2.00002-5>
- KRISHNAMURTHY, N., VALLINAYAGAM, P., & MADHAVAN, D. (2014). *ENGINEERING CHEMISTRY*. PHI Learning.
- Ku, Y., & Chiou, H.-M. (2002). The Adsorption of Fluoride Ion from Aqueous Solution by Activated Alumina. *Water, Air, and Soil Pollution*, 133(1), 349–361. <https://doi.org/10.1023/A:1012929900113>

- Kumar, J. V., & Moss, M. E. (2008). Fluorides in dental public health programs. *Dental Clinics of North America*, 52(2), 387-401. <https://doi.org/10.1016/j.cden.2007.11.003>
- Kumar, P. S. (2017). Fluoride in Groundwater- Sources, Geochemical Mobilization and Treatment Options. *International Journal of Environmental Sciences & Natural Resources*, 1(4), 106–108.
- Kurdi, M. S. (2016). Chronic fluorosis: The disease and its anaesthetic implications. *Indian Journal of Anaesthesia*, 60(3), 157-162. <https://doi.org/10.4103/0019-5049.177867>
- Kwiatkowski, J. F. (2011). *Activated Carbon: Classifications, Properties and Applications*. Nova Science Publishers.
- Lacson, C. F. Z., Lu, M.-C., & Huang, Y.-H. (2022). Calcium-based seeded precipitation for simultaneous removal of fluoride and phosphate: Its optimization using BBD-RSM and defluoridation mechanism. *Journal of Water Process Engineering*, 47, 102658. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102658>
- Lagaude, A., Kirsche, C., & Travi, Y. (1988). Défluoruration des eaux souterraines au Sénégal travaux préliminaires sur l'eau du forage de Fatick. <https://www.semanticscholar.org/paper/D%C3%A9fluoruration-des-eaux-souterraines-au-S%C3%A9n%C3%A9gal-sur-Lagaude-Kirsche/fb119e9194a9fea11794d5b2191bb933950ed846>
- Lagergren, S. (1898). About the Theory of So-Called Adsorption of Soluble Substances. In *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar* (Vol. 24, pp. 1–39).
- Lagergren, S. (1898a). About the Theory of So-Called Adsorption of Soluble Substances. In *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar* (Vol. 24, pp. 1–39).
- Lalley, J., Han, C., Li, X., Dionysiou, D. D., Nadagouda, M. N. (2016). Phosphate adsorption using modified iron oxide-based sorbents in lake water: kinetics, equilibrium, and column tests. *Chemical Engineering Journal*, 284, 1386-1396. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.114>
- Langmuir, I. (1918). THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM. *Journal of the American Chemical Society*, 40(9), 1361–1403. <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>
- Larasati, A., Fowler, G. D., & Graham, N. J. D. (2020). Chemical regeneration of granular activated carbon: Preliminary evaluation of alternative regenerant solutions. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 6(8), 2043–2056. <https://doi.org/10.1039/D0EW00328J>
- Lau, W. J., Ismail, A. F., Misdan, N., & Kassim, M. A. (2012). A recent progress in thin film composite membrane: A review. *Desalination*, 287, 190–199. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.04.004>

- Lazarides, H. N., & Katsanidis, E. (2003). MEMBRANE TECHNIQUES | Principles of Reverse Osmosis. In B. Caballero (Ed.), *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition* (Second Edition) (pp. 3827–3833). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B0-12-227055-X/00761-6>
- Lazic, P. (2016). Physisorption at surfaces. *Physics of Surface, Interface and Cluster Catalysis*. <https://doi.org/10.1088/978-0-7503-1164-9ch2>
- Ledesma, B., Román Suero, S., Sabio, E., & Álvarez-Murillo, A. (2015). Improvement of spent activated carbon regeneration by wet oxidation processes. *The Journal of Supercritical Fluids*, 104. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2015.05.007>
- Lee, H., Jin, Y., & Hong, S. (2016). Recent transitions in ultrapure water (UPW) technology: Rising role of reverse osmosis (RO). *Desalination*, 399, 185–197. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.09.003>
- Lee, J.-I., Hong, S.-H., Lee, C.-G., & Park, S.-J. (2021). Fluoride removal by thermally treated egg shells with high adsorption capacity, low cost, and easy acquisition. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(27), Article 27. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-13284-z>
- Lee, K. P., Arnot, T. C., & Mattia, D. (2011). A review of reverse osmosis membrane materials for desalination—Development to date and future potential. *Journal of Membrane Science*, 370(1), 1–22. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.12.036>
- Lee, S. (2020). Exploring the Operation Factors that Influence Performance of a Spiral-Wound Forward Osmosis Membrane Process for Scale-up Design. *Membranes*, 10(3), Article 3. <https://doi.org/10.3390/membranes10030053>
- Lee, S., & Elimelech, M. (2007). Salt cleaning of organic-fouled reverse osmosis membranes. *Water Research*, 41, 1134–1142. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.11.043>
- LeVan, M. D. (2012). *Fundamentals of Adsorption: Proceedings of the Fifth International Conference on Fundamentals of Adsorption*. Springer Science & Business Media.
- Lévy, P. (2013). La fluoration de l'eau potable: Révision des plus récentes données scientifiques - Mémoire déposé à la Commission de la santé et des services sociaux dans le cadre de la consultation particulière sur l'étude de la pétition portant sur la fluoration. <https://policycommons.net/artifacts/2061720/la-fluoracion-de-leau-potable/2814811/>
- Leyva-Ramos, R., Rivera-Utrilla, J., Medellín-Castillo, N. A., Sanchez-Polo, M. (2010). Kinetic modeling of fluoride adsorption from aqueous solution onto bone char. *Chemical Engineering Journal*, 158(3), 458-467. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.01.019>
- Li, H., Hammarstrand, S., Midberg, B., Xu, Y., Li, Y., Olsson, D. S., Fletcher, T., Jakobsson, K., & Andersson, E. M. (2022). Cancer incidence in a Swedish cohort with high exposure to

perfluoroalkyl substances in drinking water. *Environmental Research*, 204, 112217. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112217>

Li, L., Zhang, S., & Zhang, X. (2009). Preparation and characterization of poly(piperazineamide) composite nanofiltration membrane by interfacial polymerization of 3,3',5,5'-biphenyl tetraacyl chloride and piperazine. *Journal of Membrane Science*, 335(1), 133–139. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.03.011>

Li, M., Jin, X., Guo, F., Wu, G., Wu, L., Deng, S. (2019). Integrative analyses of key genes and regulatory elements in fluoride-affected osteosarcoma. *Journal of Cellular Biochemistry*, 120(9), 15397-15409. <https://doi.org/10.1002/jcb.28807>

Li, R., Tian, X., Ashraf, I., & Chen, B. (2020). Fluoride removal using a chelating resin containing phosphonic-sulfonic acid bifunctional group. *Journal of Chromatography. A*, 1613, 460697. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.460697>

Li, X., Wu, P., Han, Z., Shi, J. (2016). Sources, distributions of fluoride in waters and its influencing factors from an endemic fluorosis region in central Guizhou, China. *Environmental Earth Sciences*, 75(11), 1-14. <http://dx.doi.org/10.1007/s12665-016-5779-y>

Liu, J., Su, J., Ali, A., Wang, Z., & Zhang, R. (2022). Potential of a novel facultative anaerobic denitrifying *Cupriavidus* sp. W12 to remove fluoride and calcium through calcium bioprecipitation. *Journal of Hazardous Materials*, 423, 126976. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126976>

Liu, Q., Guo, H., & Shan, Y. (2010). Adsorption of fluoride on synthetic siderite from aqueous solution. *Journal of Fluorine Chemistry*, 131(5), 635–641. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2010.02.006>

Liu, Q., Matinlinna, J. P., Chen, Z., Ning, C., Ni, G., Pan, H., Darvel, B. W. (2015). Effect of thermal treatment on carbonated hydroxyapatite: Morphology, composition, crystal characteristics and solubility. *Ceramics International*, 41(5), 6149-6157. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.11.062>

Lowell, S., & Shields, J. E. (1991). *Powder Surface Area and Porosity*. Springer Netherlands. <https://doi.org/10.1007/978-94-015-7955-1>

Lu, Y.-Y., Hu, Y.-D., Zhang, X.-L., Wu, L.-Y., & Liu, Q.-Z. (2007). Optimum design of reverse osmosis system under different feed concentration and product specification. *Journal of Membrane Science*, 287(2), 219–229. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.10.037>

M, M. S. (2020). *Adsorption and its applications*. LAP Lambert Academic Publishing.

Ma, Z., Zhang, Q., Weng, X., Mang, C., Si, L., Guan, Z., Cheng, L. (2018). Fluoride ion adsorption from wastewater using magnesium (II), aluminum (III) and titanium (IV) modified natural zeolite: kinetics, thermodynamics, and mechanistic aspects of adsorption. *Journal of Water Reuse and Desalination*, 8(4), 479-489. <https://doi.org/10.2166/wrd.2017.037>

- Malin, A. J., Lesueur, C., Busgang, S. A., Curtin, P., Wright, R. O., Sanders, A. P. (2019). Fluoride exposure and kidney and liver function among adolescents in the United States: NHANES, 2013-2016. *Environment International*, 132, 105012. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.105012>
- Manipal, S., John, J., Saravanan, S., Arumugham, M. (2013). Levels of fluoride in various sources of drinking water available in Chennai – A household survey. *Journal of Advanced Oral Research*, 4(2), 1-7. <http://doi.org/10.1177/2229411220130203>
- Marsh, H., & Reinoso, F. R. (2006). *Activated Carbon*. Elsevier.
- Martin Hirsch. (2003). Rapport du comité d'experts spécialisé eaux concernant la proposition de fixation d'une valeur limite du fluor dans les eaux minérales naturelles (p. 20). Agence française de Sécurité sanitaire des Aliments. <https://www.vie-publique.fr/rapport/27159-rapport-du-comite-dexperts-specialise-eaux-concernant-la-proposition-d>
- Martínez-Mier, E. A. (2012). Fluoride: Its Metabolism, Toxicity, and role in dental health. *Journal of Evidence-Based Complementary & Alternative Medicine*, 17(1), 28-32. <https://doi.org/10.1177/2156587211428076>
- Masel, R. I. (1996). *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces*. John Wiley & Sons.
- Masindi, V., Gitari, W. M., Ngulube, T. (2018). Kinetics and equilibrium studies for removal of fluoride from underground water using cryptocrystalline magnesite. *Journal of Water Reuse and Desalination*, 5(3), 282-292. <https://doi.org/10.2166/wrd.2015.080>
- Maurya, S. K., Parashuram, K., Singh, P. S., Ray, P., & Reddy, A. V. R. (2012). Preparation of polysulfone–polyamide thin film composite hollow fiber nanofiltration membranes and their performance in the treatment of aqueous dye solutions. *Desalination*, 304, 11–19. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.07.045>
- Mazet, P. (2002). Les eaux souterraines riches en fluor dans le monde (Fonds IRD [F A010031017]). Montpellier USTL.
- McDonagh, M. S., Whiting, P. F., Wilson, P. M., Sutton, A. J., Chestnutt, I., Cooper, J., Misso, K., Bradley, M., Treasure, E., & Kleijnen, J. (2000). Systematic review of water fluoridation. *BMJ : British Medical Journal*, 321(7265), 855–859.
- Medellin-Castillo, N. A., Leyva-Ramos, R., Ocampo-Perez, R., Garcia de la Cruz, R. F., Aragon-Piña, A., Martinez-Rosales, J. M., Guerrero-Coronado, R. M., Fuentes-Rubio, L. (2007a). Adsorption of fluoride from water solution on bone char. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46(26), 9205-9212. <https://doi.org/10.1021/ie070023n>
- Medellin-Castillo, N. A., Leyva-Ramos, R., Padilla-Ortega, E., Perez, R. O., Flores-Cano, J. V., Berber-Mendoza, M. S. (2014). Adsorption capacity of bone char for removing fluoride from water solution. Role of hydroxyapatite content, adsorption mechanism and competing



anions. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(6), 4014-4021. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.12.105>

Medellin-Castillo, N. A., Padilla-Ortega, E., Tovar-García, L. D., Leyva-Ramos, R., Ocampo-Pérez, R., Carrasco-Marín, F., Berber-Mendoza, M. S. (2016). Removal of fluoride from aqueous solution using acid and thermally treated bone char. *Adsorption*, 22, 951-961. <https://doi.org/10.1007/s10450-016-9802-0>

MEDJANI Fethi. (2016). Variation des paramètres physicochimiques des eaux des sebkhas de la région Ouargla-Touggourt (sud-est algérien) [These de doctorat]. UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA.

Meenakshi, S., Sundaram, C. S, Sukumar, R. (2008). Enhanced fluoride sorption by mechanochemically activated kaolinites. *Journal of Hazardous Materials*, 153(1-2), 164-172. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.08.031>

Melouah, O., & Aziez, Z. (2017). Contribution of Gravimetry to the hydrogeological recognition of the area of Wadi Righ –Ouargla. *Journal of Fundamental and Applied Sciences*, 9, 74–88. <https://doi.org/10.4314/jfas.v9i1.6>

Merlet, R. B., Pizzoccaro-Zilamy, M.-A., Nijmeijer, A., & Winnubst, L. (2020). Hybrid ceramic membranes for organic solvent nanofiltration: State-of-the-art and challenges. *Journal of Membrane Science*, 599, 117839. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.117839>

Meshesha Tulu, M., Yimer, A. M., & Jebessa, A. G. (2018). Preparation and Evaluation of Adsorption Effectiveness of Peanut Husk for the Removal of Fluoride Ion from Aqueous Solution. *Modern Chemistry & Applications*, 06(02). <https://doi.org/10.4172/2329-6798.1000261>

Messaïtfa, A. (2008). Fluoride contents in groundwater. and the main consumed foods (dates and tea) in Southern Algeria region. *Environmental Geology*, 55(2), 377-383. <https://doi.org/10.1007/s00254-007-0983-4>

Miretzky, P., & Cirelli, A. (2009). Hg(II) Removal from Water by Chitosan and Chitosan Derivatives: A Review. *Journal of Hazardous Materials*, 167, 10–23. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.01.060>

Mjengera, H., & Mkongo, G. (2003). Appropriate defluoridation technology for use in flouritic areas in Tanzania. *Physics and Chemistry of The Earth*, 28(20-27), 1097-1104. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2003.08.030>

Moges, G., Zewge, F., & Socher, M. (1996). Preliminary investigations on the defluoridation of water using fired clay chips. *Journal of African Earth Sciences*, 22, 479–482. [https://doi.org/10.1016/0899-5362\(96\)00030-9](https://doi.org/10.1016/0899-5362(96)00030-9)

Mohamed, M. A., Jaafar, J., Ismail, A. F., Othman, M. H. D., & Rahman, M. A. (2017). Chapter 1—Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy. In N. Hilal, A. F. Ismail, T.

Matsuura, & D. Oatley-Radcliffe (Eds.), *Membrane Characterization* (pp. 3–29). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63776-5.00001-2>

Mohammad, A. W., Teow, Y. H., Ang, W. L., Chung, Y. T., Oatley-Radcliffe, D. L., & Hilal, N. (2015). Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects. *Desalination*, 356, 226–254. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.10.043>

Mohammadi, E., Daraei, H., Ghanbari, R., Athar, S., Zandsalimi, Y., Ziaee, A., Maleki, A., & Yetilmesoy, K. (2019). Synthesis of carboxylated chitosan modified with ferromagnetic nanoparticles for adsorptive removal of fluoride, nitrate, and phosphate updates anions from aqueous solutions. *JOURNAL OF MOLECULAR LIQUIDS*, 273. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.019>

Mohapatra, D., Mishra, D., Mishra, S. P., Chaudhury, G. R., Das, R. P. (2004b). Use of oxide minerals to abate fluoride from water. *Journal of Colloid and Interface Science*, 275(2), 355-359. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.02.051>

Mohapatra, M., Anand, S., Mishra, B. K., Giles, D. E., Singh, P. (2009a). Review of fluoride removal from drinking water. *Journal of Environmental Management*, 91(1), 67-77. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.08.015>

Mohapatra, M., Rout, K., Gupta, S. K., Singh, P., Anand, S., & Mishra, B. K. (2010). Facile synthesis of additive-assisted nano goethite powder and its application for fluoride remediation. *Journal of Nanoparticle Research*, 12(2), Article 2.

Monjerezi, M. (2011). Hydro-geochemical appraisal of groundwater quality from weathered basement aquifers in Northern Malawi. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*. [https://www.academia.edu/19696226/Hydro\\_geochemical\\_appraisal\\_of\\_groundwater\\_quality\\_from\\_weathered\\_basement\\_aquifers\\_in\\_Northern\\_Malawi](https://www.academia.edu/19696226/Hydro_geochemical_appraisal_of_groundwater_quality_from_weathered_basement_aquifers_in_Northern_Malawi)

Moran Ayala, L. I., Paquet, M., Janowska, K., Jamard, P., Quist-Jensen, C. A., Bosio, G. N., Martire, D. O., Fabbri, D., Bof, V. (2018). Water defluoridation: Nanofiltration vs membrane distillation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57(43), 14740-14748. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b03620>

Mozafari, M., Seyedpour, S. F., Salestan, S. K., Rahimpour, A., Shamsabadi, A. A., Firouzjaei, M. D., Esfahani, M. R., Tiraferri, A., Mohsenian, H., Sangermano, M., & Soroush, M. (2019). Facile Cu-BTC surface modification of thin chitosan film coated polyethersulfone membranes with improved antifouling properties for sustainable removal of manganese. *Journal of Membrane Science*, 588, 117200. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117200>

Mulyanti, R., & Susanto, H. (2018). Wastewater treatment by nanofiltration membranes. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 142(1), 012017. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/142/1/012017>

- Munteanu, A., Holban, A-M., Păuna, M-R., Imre, M., Farcașiu, A-T., Farcașiu, C. (2022). Review of professionally applied fluorides for preventing dental caries in children and adolescents. *Applied Sciences*, 12, 1-11. <https://doi.org/10.3390/app12031054>
- Mutchimadilok, Y., Smittakorn, S., Mongkolnchai-arunya, S., Durnford, D. (2014). Defluoridation with locally produced Thai bone char. *Advances in Environmental Chemistry*, 2014, 1-9. <https://doi.org/10.1155/2014/483609>
- Nabila, S. A., Laghdach, A., Manuel, E., Cuerda-Correa, E. M., Stitou, M., El Yousfi, F., & Jbari, N. (2014). Preparation of bone chars by calcination in traditional furnace. *Journal of Materials and Environmental Science*, 5, 476–483.
- Nair, K. R., Manji, F., & Gitonga, J. N. (1984). The occurrence and distribution of fluoride in groundwaters of Kenya. *East African Medical Journal*, 61(7), 503–512.
- Nakamoto, T., & Rawls, H. R. (2018). Fluoride exposure in early life as the possible root cause of disease in later life. *The Journal of clinical pediatric dentistry*, 42(5), 325-330. <https://doi.org/10.17796/1053-4625-42.5.1>
- Nasr, A. B. (2013). Performances of physico-chemical and membranes processes for the elimination of fluoride ions in drilling waters: Application to tunisian waters [Phdthesis, Université Claude Bernard - Lyon I; University of Sfax]. <https://theses.hal.science/tel-01045117>
- Nasr, A. B., Charcosset, C., Amar, R. B., & Walha, K. (2013). Defluoridation of water by nanofiltration. *Journal of Fluorine Chemistry*, 150, 92–97. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2013.01.021>
- Nigri, E. M., Cechinel, M. Alice. P., Mayer, D. A., Mazur, Luciana. P., Loureiro, J. M., Rocha, S. D. F., & Vilar, V. J. P. (2017). Cow bones char as a green sorbent for fluorides removal from aqueous solutions: Batch and fixed-bed studies. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(3), Article 3. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7816-5>
- Nikolay Voutchkov. (2018). *Desalination Project Cost Estimating and Management (1st Edition)*. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781351242738>
- O'Donnell, T. A. (1973). 1—GENERAL PROPERTIES OF FLUORINE AND FLUORIDES. In T. A. O'Donnell (Ed.), *The Chemistry of Fluorine* (pp. 1010–1038). Pergamon. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-018784-6.50013-9>
- Obotey Ezugbe, E., & Rathilal, S. (2020). Membrane Technologies in Wastewater Treatment: A Review. *Membranes*, 10(5), Article 5. <https://doi.org/10.3390/membranes10050089>
- Observatoire du Sahara et du Sahel OSS. (2008). *Système aquifère du Sahara septentrional*. Observatoire du Sahara et du Sahel OSS.
- Odabaşı, Ç., Dologlu, P., Gülmez, F., Kuşoğlu, G., & Çağlar, Ö. (2022). Investigation of the factors affecting reverse osmosis membrane performance using machine-learning techniques.

Computers & Chemical Engineering, 159, 107669.  
<https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2022.107669>

Olivier, J., Venter, J., & Jonker, N. (2011). Thermal and chemical characteristics of hot water springs in the northern part of the Limpopo Province, South Africa. *Water SA*, 37, 427–436.  
<https://doi.org/10.4314/wsa.v37i4.1>

Onipe, T., Edokpayi, J. N., & Odiyo, J. O. (2020). A review on the potential sources and health implications of fluoride in groundwater of Sub-Saharan Africa. *Journal of Environmental Science and Health. Part A, Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 55(9), 1078–1093. <https://doi.org/10.1080/10934529.2020.1770516>

Ooi, C. Y., Hamdi, M., Ramesh, S. (2007). Properties of hydroxyapatite produced by annealing of bovine bone. *Ceramics International*, 33(7), 1171-1177.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2006.04.001>

Osmari, T., Gallon, R., Schwaab, M., Barbosa-Coutinho, E., Severo, J., & Pinto, J. (2013). Statistical Analysis of Linear and Non-Linear Regression for the Estimation of Adsorption Isotherm Parameters. *Adsorption Science & Technology*, 31, 433–458.  
<https://doi.org/10.1260/0263-6174.31.5.433>

Ouakouak, A. (2017). Elimination du cuivre, des nitrates et des phosphates des eaux par adsorption sur différents matériaux [Doctoral, Université Mohamed Khider - Biskra]. <http://thesis.univ-biskra.dz/2898/>

Oubagaranadin, J., & Murthy, Z. V. P. (2011). Activated carbons: Classifications, properties and applications. *Activated Carbon: Classifications, Properties and Applications*, 239–266.

Owusu-Agyeman, I., Reinwald, M., Jeihanipour, A., Schäfer, A. I. (2019). Removal of fluoride and natural organic matter from natural tropical brackish waters by nanofiltration/reverse osmosis with varying water chemistry. *Chemosphere*, 217, 47-58.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.135>

Oztekin, E., & Altin, S. (2016). WASTEWATER TREATMENT BY ELECTRODIALYSIS SYSTEM AND FOULING PROBLEMS. *TOJSAT*, 6(1), Article 1.

P. Campo, L. Coates, D. Jargot, B. La Rocca, F. Marc, F. Pillière, S. Robert, P. Serre. (2017). Fluorures alcalins et alcalino-terreux. INRS.  
[https://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX\\_191](https://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_191)

Patel, S., Han, J., Qiu, W., & Gao, W. (2015). Synthesis and characterisation of mesoporous bone char obtained by pyrolysis of animal bones, for environmental application. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(4, Part A), Article 4, Part A.  
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.07.031>

Paudyal, H., Inoue, K., Kawakita, H., Ohto, K., Kamata, H., & Alam, S. (2017). Removal of fluoride by effectively using spent cation exchange resin. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 20. <https://doi.org/10.1007/s10163-017-0659-4>

- Paudyal, H., Inoue, K., Kawakita, H., Ohto, K., Kamata, H., Alam, S. (2018). Removal of fluoride by effectively using spent cation exchange resin. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 20, 975-984. <https://doi.org/10.1007/s10163-017-0659-4>
- Paul, M., & Jons, S. D. (2016). Chemistry and fabrication of polymeric nanofiltration membranes: A review. *Polymer*, 103, 417–456. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.07.085>
- Peicher, K., & Maalouf, N. M. (2017). Skeletal fluorosis due to fluorocarbon inhalation from an air dust cleaner. *Calcified Tissue International*, 101, 545-548. <https://doi.org/10.1007/s00223-017-0305-0>
- Pereira, A. P., Silva, M., Jr, É., Paula, A., & Tommasini, F. (2017). Processing and Characterization of PET Composites Reinforced With Geopolymer Concrete Waste. *Materials Research*. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2017-0734>
- Pérez, S., Muñoz-Saldaña, J., Acelas, N., & Flórez, E. (2021). Phosphate removal from aqueous solutions by heat treatment of eggshell and palm fiber. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(1), Article 1. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104684>
- Perez, S., Muñoz-Saldaña, J., Acelas, N., Flórez, E. (2021). Phosphate removal from aqueous solutions by heat treatment of eggshell and palm fiber. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(1), 104684. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104684>
- Permatasari, H. A., Wati, R., Anggraini, R. M., Almukarramah, A., & Yusuf, Y. (2020). Hydroxyapatite Extracted from Fish Bone Wastes by Heat Treatment. *Key Engineering Materials*, 840, 318–323. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.840.318>
- Perrich, J. R. (2018). *Activated Carbon Adsorption For Wastewater Treatment*. CRC Press.
- Petersen, P. E. (2003). World Health Organization. *Organisation Mondiale de la Sante. Community Dentistry and Oral Epidemiology*, 31(6), 471–471. <https://doi.org/10.1046/j.1600-0528.2003.00124.x>
- Phuntsho, S., Sahebi, S., Majeed, T., Lotfi, F., Kim, J. E., & Shon, H. K. (2013). Assessing the major factors affecting the performances of forward osmosis and its implications on the desalination process. *Chemical Engineering Journal*, 231, 484–496. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.07.058>
- Piccin, J., Cadaval, T. R. s, PINTO, L., & Dotto, G. (2017). Adsorption Isotherms in Liquid Phase: Experimental, Modeling, and Interpretations. In *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification* (pp. 19–51). [https://doi.org/10.1007/978-3-319-58136-1\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-319-58136-1_2)
- Plazinski, W., & Rudzinski, W. (2009). Kinetics of Adsorption at Solid/Solution Interfaces Controlled by Intraparticle Diffusion: A Theoretical Analysis. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(28), 12495–12501. <https://doi.org/10.1021/jp902914z>

- Plazinski, W., Dziuba, J., & Rudzinski, W. (2013). Modeling of sorption kinetics: The pseudo-second order equation and the sorbate intraparticle diffusivity. *Adsorption*, 19(5), 1055–1064. <https://doi.org/10.1007/s10450-013-9529-0>
- 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. *European journal of toxicology and environmental hygiene*, 9(3), 179-186.
- Pontié, M., Chasseray, X., Lemordant, D., & Lainé, J. M. (1997). The streaming potential method for the characterization of ultrafiltration organic membranes and the control of cleaning treatments. *Journal of Membrane Science*, 129(1), 125–133. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(96\)00340-7](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(96)00340-7)
- Radke, C. J., & Prausnitz, J. M. (1972). Adsorption of Organic Solutes from Dilute Aqueous Solution of Activated Carbon. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 11(4), 445–451. <https://doi.org/10.1021/i160044a003>
- Rao, S. M., Reddy, B. V. V., Lakshmikanth, S., Ambika, N. S. (2009). Re-use of fluoride contaminated bone char sludge in concrete. *Journal of Hazardous Materials*, 166(2-3), 751-756. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.115>
- Rawat, N., & Patel, V. (2018). Fluoride Remediation from Drinking Water (pp. 211–224). [https://doi.org/10.1007/978-981-10-7551-3\\_12](https://doi.org/10.1007/978-981-10-7551-3_12)
- Rechachi, M. Z. (2017). Impact de la qualité des eaux d’irrigation sur la salinisation des sols en régions arides et semi arides: Cas de la région du Ziban. [Doctoral, Université Mohamed Khider - Biskra]. <http://thesis.univ-biskra.dz/2892/>
- Redlich, O., & Peterson, D. L. (1959). A Useful Adsorption Isotherm. *The Journal of Physical Chemistry*, 63(6), 1024–1024. <https://doi.org/10.1021/j150576a611>
- Reidsma, F. H., van Hoesel, A., van Os, B. J. H., Megens, L., & Braadbaart, F. (2016). Charred bone: Physical and chemical changes during laboratory simulated heating under reducing conditions and its relevance for the study of fire use in archaeology. *Journal of Archaeological Science: Reports*, 10, 282–292. <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2016.10.001>
- Reidsma, F. H., van Hoesel, A., van Os, Bertil, J. H., Megens, L., Braadbaart, F. (2016). Charred bone: Physical and chemical changes during laboratory simulated heating under reducing conditions and its relevance for the study of fire use in archaeology. *Journal of Archaeological Science: Reports*, 10, 282-292. <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2016.10.001>
- Ribera, G., Llenas, L., Martínez, X., Rovira, M., & de Pablo, J. (2013). Comparison of nanofiltration membranes’ performance in flat sheet and spiral wound configurations: A scale-up study. *Desalination and Water Treatment*, 51(1–3), 458–468. <https://doi.org/10.1080/19443994.2012.714527>

Rodríguez-Reinoso, F., & Molina-Sabio, M. (1998). Textural and chemical characterization of microporous carbons. *Advances in Colloid and Interface Science*, 76–77, 271–294. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(98\)00049-9](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(98)00049-9)

Rojas-Mayorga, C. K., Bonilla-Petriciolet, A., Aguayo-Villarreal, I. A., Hernández-Montoya, V., Moreno-Virgen, M. R., Tovar-Gómez, R., Montes-Morán, M. A. (2013). Optimization of pyrolysis conditions and adsorption properties of bone char for fluoride removal from water. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 104, 10–18. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.09.018>

Rojas-Mayorga, C. K., Bonilla-Petriciolet, A., Aguayo-Villarreal, I. A., Hernández-Montoya, V., Moreno-Virgen, M. R., Tovar-Gómez, R., & Montes-Morán, M. A. (2013). Optimization of pyrolysis conditions and adsorption properties of bone char for fluoride removal from water. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 104, 10–18. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.09.018>

Ron Jenkins & Robert L. Snyder. (1996). Diffraction Theory. In *Introduction to X-ray Powder Diffractometry* (pp. 47–95). John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/9781118520994.ch3>

Rouquerol, F., Rouquerol, J., & Sing, K. (Eds.). (1999). Adsorption by Powders and Porous Solids. In *Adsorption by Powders and Porous Solids* (p. iv). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-598920-6.50018-X>

Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K. S. W., Llewellyn, P., & Maurin, G. (Eds.). (2014). Adsorption by Powders and Porous Solids (Second Edition). Principles, Methodology and Applications. In *Adsorption by Powders and Porous Solids (Second Edition)* (p. iv). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-097035-6.09995-2>

Ruthven, D. M. (1984). *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. Wiley.

Sahoo, T. R., & Prelot, B. (2020). Chapter 7 - Adsorption processes for the removal of contaminants from wastewater: The perspective role of nanomaterials and nanotechnology. In B. Bonelli, F. S. Freyria, I. Rossetti, & R. Sethi (Eds.), *Nanomaterials for the Detection and Removal of Wastewater Pollutants* (pp. 161–222). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818489-9.00007-4>

Sairam, M., Loh, X. X., Bhole, Y., Sereewatthanawut, I., Li, K., Bismarck, A., Steinke, J. H. G., & Livingston, A. G. (2010). Spiral-wound polyaniline membrane modules for organic solvent nanofiltration (OSN). *Journal of Membrane Science*, 349(1), 123–129. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.11.039>

Salhi, A. (2017). Transformations spatiales et dynamiques socio-environnementales de l'oasis de Ouargla (Sahara algérien): Une analyse des perspectives de développement [These de doctorat, Aix-Marseille]. <https://www.theses.fr/2017AIXM0382>



- Salvador, F., Martin-Sanchez, N., Sanchez Hernandez, R., Sanchez-Montero, M., & M. Carmen, I. (2015). Regeneration of carbonaceous adsorbents. Part II: Chemical, Microbiological and Vacuum Regeneration. *Microporous and Mesoporous Materials*, 202, 277–296. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.08.019>
- Sandoval, M. A., Fuentes, R., Thiam, A., Salazar, R. (2021). Arsenic and fluoride removal by electrocoagulation process: A general review. *Science of The Total Environment*, 753, 142108. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142108>
- Sarathchandran, C., Devika, M. R., Prakash, S., Sujatha, S., & Ilangovan, S. A. (2021). Chapter 19 - Activated carbon: Synthesis, properties, and applications. In S. Thomas, C. Sarathchandran, S. A. Ilangovan, & J. C. Moreno-Piraján (Eds.), *Handbook of Carbon-Based Nanomaterials* (pp. 783–827). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821996-6.00008-7>
- Saravanan, R., Gupta, V. K., Mosquera, E., Gracia, F., Palma Behnke, R. (2014). Preparation and characterization of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZnO nanocomposite system for photocatalytic application. *Journal of Molecular Liquids*, 198, 409–412. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2014.07.030>
- Sarkar, M., Banerjee, A., Pramanick, P. P., & Sarkar, A. R. (2006). Use of laterite for the removal of fluoride from contaminated drinking water. *Journal of Colloid and Interface Science*, 302(2), 432–441. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.07.001>
- Sawangjang, B., Induvesa, P., Wongrueng, A., Pumas, C., Wattanachira, S., Rakruam, P., Punyapalakul, P., Takizawa, S., Khan, E. (2021). Evaluation of fluoride adsorption mechanism and capacity of different types of bone char. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 18, 6878. <https://doi.org/10.3390/ijerph18136878>
- Sayah Lembarek, M. (2020). L'Oued Righ: Importance dégradation et perspectives [Thesis]. <http://dspace.univ-ouargla.dz/jspui/handle/123456789/25704>
- Sayanthooran, S., Gunerathne, L., Abeysekera, T. D .J., Magana-Arachchi, D. N. (2018). Transcriptome analysis supports viral infection and fluoride toxicity as contributors to chronic kidney disease of unknown etiology (CKDu) in Sri Lanka. *International Urology and Nephrology*, 50, 1667–1677. <https://doi.org/10.1007/s11255-018-1892-z>
- Schlosser, S. (2014). *Membrane Filtration* (pp. 145–181). <https://doi.org/10.1201/b15426-9>
- Sellami, M., Riahi, H., Maatallah, K., Ferjani, H., Bouaziz, M. C., Ladeb, M. F. (2020). Skeletal fluorosis: don't miss the diagnosis. *Skeletal Radiology*, 49, 345–357. <https://doi.org/10.1007/s00256-019-03302-0>
- Shahab, S., Mustafa, G., Khan, I., Zahid, M., Yasinzi, M., Ameer, N., Asghar, N., Ullah, I., Nadhman, A., Ahmed, A., Munir, I., Mujahid, A., Hussain, T., Ahmad, M. N., & Ahmad, S. S. (2017). EFFECTS OF FLUORIDE ION TOXICITY ON ANIMALS, PLANTS, AND SOIL HEALTH: A REVIEW.

- Shahid, M. K., Kim, J. Y., & Choi, Y.-G. (2019). Synthesis of bone char from cattle bones and its application for fluoride removal from the contaminated water. *Groundwater for Sustainable Development*, 8, 324–331. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2018.12.003>
- Shahid, M. K., Kim, J. Y., Shin, G., & Choi, Y. (2020). Effect of pyrolysis conditions on characteristics and fluoride adsorptive performance of bone char derived from bone residue. *Journal of Water Process Engineering*, 37, 101499. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101499>
- Shen, J., & Schäfer, A. I. (2015). Factors affecting fluoride and natural organic matter (NOM) removal from natural waters in Tanzania by nanofiltration/reverse osmosis. *The Science of the Total Environment*, 527–528, 520–529. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.04.037>
- Shen, J., Richards, B. S., & Schäfer, A. I. (2016). Renewable energy powered membrane technology: Case study of St. Dorcas borehole in Tanzania demonstrating fluoride removal via nanofiltration/reverse osmosis. *Separation and Purification Technology*, 170, 445–452. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.06.042>
- Shon, H. K., Phuntsho, S., Chaudhary, D., Vigneswaran, S., & Cho, J. (2013). Nanofiltration for water and wastewater treatment—A mini review. *Drinking Water Engineering and Science*, 6, 47–53. <https://doi.org/10.5194/dwes-6-47-2013>
- Singh, A., & Singh, J. (2021). Chapter 1 - Effects on Human Health due to Fluoride. In *Green Technologies for the Defluoridation of Water*, pp. 1-16. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85768-0.00006-3>
- Singh, S., German, M., Chaudhari, S., & Sengupta, A. K. (2020). Fluoride removal from groundwater using Zirconium Impregnated Anion Exchange Resin. *Journal of Environmental Management*, 263, 110415. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110415>
- singh, V., Das, A., Das, C., Pugazhenth, G., Mekapati, S., & Senthilmurugan, S. (2015). Fouling and Cleaning Characteristics of Reverse Osmosis (RO) Membranes. *Journal of Chemical Engineering & Process Technology*, 06. <https://doi.org/10.4172/2157-7048.1000244>
- Sinke, G. C., Thompson, C. J., Jostad, R. E., Walker, L. C., Swanson, A. C., & Stull, D. R. (1967). Enthalpies of formation and bond energies of some fluoramines. 47, 1852–1854.
- Sivasamy, A., Singh, K., Mohan, D., & Maruthamuthu, M. (2001). Studies on Defluoridation of Water by Coal-Based Sorbents. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 76, 717–722. <https://doi.org/10.1002/jctb.440>
- Sivasankar, V., Darchen, A., Omine, K., & Rathinagiri, S. (2016). Fluoride: A World Ubiquitous Compound, Its Chemistry, and Ways of Contamination (pp. 5–32). [https://doi.org/10.1007/978-3-319-40686-2\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-319-40686-2_2)
- Slimani, R. (2006). Contribution à l'évaluation d'indicateurs de pollution environnementaux dans la région de Ouargla: Cas des eaux de rejets (agricoles et urbaines) [Thesis,

UNIVERSITE KASDI MERBAH - OUARGLA -]. <http://dspace.univ-ouargla.dz/jspui/handle/123456789/626>

Slooff, W., Eerens, H., Janus, J. A., Janssen, P. J. C. M., & Knaap, A. G. A. C. (1989). Integrated criteria document: Fluorides.

Smith, B. C. (2011). *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (2nd ed.). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/b10777>

Smith, J. R. (Ed.). (1980). *Theory of Chemisorption* (Vol. 19). Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-81431-0>

Solangi, I. B., Memon, S., & Bhangar, M. I. (2009). Removal of fluoride from aqueous environment by modified Amberlite resin. *Journal of Hazardous Materials*, 171(1–3), Article 1–3. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.072>

Solanki, Y. S., Agarwal, M., Gupta, A., Gupta, S., & Shukla, P. (2021). Fluoride occurrences, health problems, detection, and remediation methods for drinking water: A comprehensive review. *Science of The Total Environment*, 807, 150601. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150601>

Spittle, Bruce. (1998). Changing one's mind: An examination of evidence from both sides of the fluoridation debate. *Fluoride*, 31(4), 235–244.

Srimurali, M., Pragathi, A., & Karthikeyan, J. (1998). A study on removal of fluorides from drinking water by adsorption onto low-cost materials. *Environmental Pollution*, 99(2), Article 2. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(97\)00129-2](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(97)00129-2)

Srivastava, S. K., & Tyagi, R. (1995). Organic Desorption and Chemical Regeneration of Spent Carbon Developed from Fertilizer Waste Slurry. *Journal of Environmental Engineering*, 121(2), 186–193. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(1995\)121:2\(186\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(1995)121:2(186))

Srivastava, S., & Flora, S. J. S. (2020). Fluoride in Drinking Water and skeletal fluorosis: a review of the global impact. *Current Environmental Health Reports*, 7, 140–146. <https://doi.org/10.1007/s40572-020-00270-9>

Stangvaltaite-Mouhat, L., Puriene, A., Stankeviciene, I., Aleksejuniene, J. (2021). Fluoride in the drinking water and dental caries experience by tooth surface susceptibility among adults. *BMC Oral Health*, 21(1), 1–9. <https://doi.org/10.1186/s12903-021-01598-w>

Sternitzke, V., Kaegi, R., Audinot, J.-N., Lewin, E., Hering, J. G., & Johnson, C. A. (2012). Uptake of fluoride from aqueous solution on nano-sized hydroxyapatite: Examination of a fluoridated surface layer. *Environmental Science and Technology*, 802–809. <https://doi.org/10.1021/es202750t>

Stover, R., Swaminathan, J., Tow, E., Warsinger, D., & Lienhard, J. (2017). EFFECT OF PRACTICAL LOSSES ON OPTIMAL DESIGN OF BATCH RO SYSTEMS.

Su, J., Yang, Q., Teo, J. F., & Chung, T.-S. (2010). Cellulose acetate nanofiltration hollow fiber membranes for forward osmosis processes. Scopus. <https://scholarbank.nus.edu.sg/handle/10635/88628>

Subramanian, R., Murugan, P., Chinnadurai, G., Ponmurugan, K., Al-Dhabi, N. A. (2020). Experimental studies on caffeine mediated synthesis of hydroxyapatite nanorods and their characterization. *Materials Research Express*, 7, 015022. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab619a>

Sun, L.-M., Meunier, F., Brodu, N., & Manero, M.-H. (2016). Adsorption—Aspects théoriques. *Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique*. <https://doi.org/10.51257/a-v2-j2730>

Suneetha, M., Sundar, B. S., Ravindhranath, K. (2015). Removal of fluoride from polluted waters using active carbon derived from barks of *Vitex negundo* plant. *Journal of Analytical Science & Technology*, 6(1), 1-19. <https://doi.org/10.1186/s40543-014-0042-1>

Swain, S. K., Mishra, S., Patnaik, T., Patel, R. K., Jha, U., Dey, R. K. (2012). Fluoride removal performance of a new hybrid sorbent of Zr(IV)-ethylenediamine. *Chemical Engineering Journal*, 184, 72-81. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.12.091>

Tahaikt, M., El Habbani, R., Ait Haddou, A., Achary, I., Amor, Z., Taky, M., Alami, A., Boughriba, A., Hafsi, M., & Elmidaoui, A. (2007). Fluoride removal from groundwater by nanofiltration. *Desalination*, 212(1), 46–53. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.10.003>

Tahaikt, M., Haddou, A., El Habbani, R., Amor, Z., Elhannouni, F., Taky, M., Kharif, M., Boughriba, A., Hafsi, M., & Elmidaoui, A. (2008). Comparison of the performances of three commercial membranes in fluoride removal by nanofiltration. *Continuous operations. Desalination*, 225, 209–219. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.07.007>

Takabatake, H., Taniguchi, M., & Kurihara, M. (2021). Advanced Technologies for Stabilization and High Performance of Seawater RO Membrane Desalination Plants. *Membranes*, 11, 138. <https://doi.org/10.3390/membranes11020138>

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. Journal of Epidemiology*, 11(4), 170–179. <https://doi.org/10.2188/jea.11.170>

Tatangelo, A. (2006). Precipitation of heavy metals in mixture optimization and obtained hydroxide sludge valorisation: Application to the effluents of surface treatment [Phdthesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne]. <https://theses.hal.science/tel-00784807>

Tchomgui-Kamga, E., Ngameni, E., Darchen, A. (2010). Evaluation of removal efficiency of fluoride from aqueous solution using new charcoals that contain calcium compounds. *Journal of Colloid and Interface Science*, 346(2), 494-499. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.01.088>

- Tekle-Haimanot, R., Melaku, Z., Kloos, H., Reimann, C., Fantaye, W., Zerihun, L., Bjorvatn, K. (2006). The geographic distribution of fluoride in surface and groundwater in Ethiopia with an emphasis on the Rift Valley. *Science of The Total Environment*, 367(1), 182-190. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.11.003>
- Thakre, D., Rayalu, S., Kawade, R., Meshram, S., Subrt, J., Labhsetwar, N. (2010). Magnesium incorporated bentonite clay for defluoridation of drinking water. *Journal of Hazardous Materials*, 180(1-3), 122-130. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.04.001>
- Thippeswamy, H. M., Devananda, D., Nanditha Kumar, M., Wormald, M. M., Prashanth, S. N. (2021). The association of fluoride in drinking water with serum calcium, vitamin D and parathyroid hormone in pregnant women and newborn infants. *European Journal of Clinical Nutrition*, 75, 151-159. <https://doi.org/10.1038/s41430-020-00707-2>
- Thole, B., & Thole, B. (2013). Ground Water Contamination with Fluoride and Potential Fluoride Removal Technologies for East and Southern Africa. In *Perspectives in Water Pollution*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/54985>
- Tian, J., Zhao, X., Gao, S., Wang, X., & Zhang, R. (2021). Progress in Research and Application of Nanofiltration (NF) Technology for Brackish Water Treatment. *Membranes*, 11(9), 662. <https://doi.org/10.3390/membranes11090662>
- Tien, C. (Ed.). (2019). Introduction to Adsorption. In *Introduction to Adsorption* (p. iv). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816446-4.09994-2>
- Tirkey, P., Bhattacharya, T., Chakraborty, S. (2018). Optimization of fluoride removal from aqueous solution using Jamun (*Syzygium cumini*) leaf ash. *Process Safety and Environmental Protection*, 115, 125-138. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.10.022>
- Torres-Mansilla, A., & Delgado-Me, E. (2017). Influence of Separation Techniques with Acid Solutions on the Composition of Eggshell Membrane. *International Journal of Poultry Science*, 16, 451–456. <https://doi.org/10.3923/ijps.2017.451.456>
- Toumba, K. J., Twetman, S., Splieth, C., Parnell, C., Loveren, C. van, Lygidakis, N. A. (2019). Guidelines on the use of fluoride for caries prevention in children: an updated EAPD policy document. *European Archives of Paediatric Dentistry*, 20, 507-516. <https://doi.org/10.1007/s40368-019-00464-2>
- Tsai, W. T., Yang, J. M., Lai, C. W., Cheng, Y. H., Lin, C. C., & Yeh, C. W. (2006). Characterization and adsorption properties of eggshells and eggshell membrane. *Bioresource Technology*, 97(3), Article 3. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.02.050>
- Turner, B. D., Binning, P., & Stipp, S. L. S. (2005). Fluoride Removal by Calcite: Evidence for Fluorite Precipitation and Surface Adsorption. *Environmental Science & Technology*, 39(24), 9561–9568. <https://doi.org/10.1021/es0505090>

Tylenda, C. A. (2011). *Toxicological Profile for Fluorides, Hydrogen Fluoride, and Fluorine (Update)*. DIANE Publishing.

U.S. Department of Health and Human Services Federal Panel on Community Water Fluoridation. (2015). U.S. Public Health Service Recommendation for Fluoride Concentration in Drinking Water for the Prevention of Dental Caries. *Public Health Reports*, 130(4), 318–331. <https://doi.org/10.1177/003335491513000408>

Ullah, R., Zafar, M. S., Shahani, N. (2017). Potential fluoride toxicity from oral medicaments: A review. *Iranian Journal of Basic Medical Sciences*, 20(8), 841–848. <https://doi:10.22038/IJBMS.2017.9104>

United States Public Health Service (USPHS), (2015). Recommendation for fluoride concentration in drinking water for prevention of dental caries. *Public Health Reports*, 130(4), 318–331. <https://doi:10.1177/003335491513000408>

Uppin, M., & Karro, E. (2012). Geological sources of boron and fluoride anomalies in Silurian–Ordovician aquifer system, Estonia. *Environmental Earth Sciences*, 65, 1147–1156. <https://doi.org/10.1007/s12665-011-1363-7>

Valero, F., Barceló, A., Arbós, R., Valero, F., Barceló, A., & Arbós, R. (2011). Electrodialysis Technology—Theory and Applications. In *Desalination, Trends and Technologies*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/14297>

Valtcheva, I. B., Kumbharkar, S. C., Kim, J. F., Bhole, Y., & Livingston, A. G. (2014). Beyond polyimide: Crosslinked polybenzimidazole membranes for organic solvent nanofiltration (OSN) in harsh environments. *Journal of Membrane Science*, Complete(457), 62–72. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.12.069>

Van der Bruggen, B. (2015). Freundlich Isotherm. In E. Drioli & L. Giorno (Eds.), *Encyclopedia of Membranes* (pp. 1–2). Springer. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-40872-4\\_254-3](https://doi.org/10.1007/978-3-642-40872-4_254-3)

Vithanage, M., & Bhattacharya, P. (2015). Fluoride in the environment: Sources, distribution and defluoridation. *Environmental Chemistry Letters*, 13. <https://doi.org/10.1007/s10311-015-0496-4>

Wachinski, A. (2016). Environmental Ion Exchange: Principles and Design, Second Edition. In *Environmental Ion Exchange: Principles and Design, Second Edition* (p. 144). <https://doi.org/10.1201/9781315368542>

Wang, K., Wang, X., Januszewski, B., Liu, Y., Li, D., Fu, R., Elimelech, M., & Huang, X. (2022). Tailored design of nanofiltration membranes for water treatment based on synthesis–property–performance relationships. *Chemical Society Reviews*, 51(2), 672–719. <https://doi.org/10.1039/D0CS01599G>

- Wang, L., Zhang, Y., Sun, N., Sun, W., Hu, Y., Tang, H. (2019). Precipitation methods using calcium-containing ores for fluoride removal in wastewater. *Minerals*, 9(9), 1-12. <https://doi.org/10.3390/min9090511>
- Wang, M., Liu, Y., Yao, Y., Han, L., & Liu, X. (2020). Comparative evaluation of bone chars derived from bovine parts: Physicochemical properties and copper sorption behavior. *Science of The Total Environment*, 700, 134470. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134470>
- Wang, Y., & Reardon, E. J. (2001). Activation and regeneration of a soil sorbent for defluoridation of drinking water. *Applied Geochemistry*, 16(5), 531-539. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(00\)00050-0](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(00)00050-0)
- Wang, Z., Su, J., Ali, A., Zhang, R., Yang, W., Xu, L., & Zhao, T. (2021). Microbially induced calcium precipitation based simultaneous removal of fluoride, nitrate, and calcium by *Pseudomonas* sp. WZ39: Mechanisms and nucleation pathways. *Journal of Hazardous Materials*, 416, 125914. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125914>
- Warren, J. J., & Levy, S. M. (2003). Current and future role of fluoride in nutrition. *Dental Clinics of North America*, 47(2), 225-243. [https://doi.org/10.1016/S0011-8532\(02\)00098-8](https://doi.org/10.1016/S0011-8532(02)00098-8)
- Waseda, Y., Matsubara, E., & Shinoda, K. (2011). *X-Ray Diffraction Crystallography: Introduction, Examples and Solved Problems*. Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-16635-8>
- Weber, W. J., & Morris, J. C. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 89(2), 31-59. <https://doi.org/10.1061/JSEDAI.0000430>
- Weber, W. J., & Morris, J. C. (1963). Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 89(2), Article 2. <https://doi.org/10.1061/JSEDAI.0000430>
- Weber, W. J., & Morris, J. C. (1963a). Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 89(2), Article 2. <https://doi.org/10.1061/JSEDAI.0000430>
- Weber, W. J., & Morris, J. C. (1963b). Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 89(2), 31-59. <https://doi.org/10.1061/JSEDAI.0000430>
- Weber, W. J., McGinley, P. M., & Katz, L. E. (1991). Sorption phenomena in subsurface systems: Concepts, models and effects on contaminant fate and transport. *Water Research*, 25(5), 499-528. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(91\)90125-A](https://doi.org/10.1016/0043-1354(91)90125-A)
- Whitford, G. M. (2011). Acute toxicity of ingested fluoride. *Monographs in oral science*, 22, 66-80. <https://doi.org/10.1159/000325146>
- WHO Expert Committee on Oral Health Status and Fluoride Use, & Organization, W. H. (1994). *Fluorides and oral health: Report of a WHO Expert Committee on Oral Health Status*



and Fluoride Use [meeting held in Geneva from 22 to 28 November 1993]. World Health Organization. <https://apps.who.int/iris/handle/10665/39746>

WHO. (2022). Guidelines for drinking-water quality: Fourth edition incorporating the first and second addenda (fourth edition incorporating the first and second addenda). World Health Organization. <https://www.who.int/publications-detail-redirect/9789240045064>

Williams, M. (2013). The Merck Index: An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals, 15th Edition Edited by M.J. O'Neil, Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK ISBN 9781849736701; 2708 pages. April 2013, \$150 with 1-year free access to The Merck Index Online. Drug Development Research, 74(5), 339–339. <https://doi.org/10.1002/ddr.21085>

Wong, Y. C., Szeto, Y. S., Cheung, W. H., & McKay, G. (2004). Adsorption of acid dyes on chitosan—Equilibrium isotherm analyses. Process Biochemistry, 39(6), 695–704. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(03\)00152-3](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(03)00152-3)

Worch, E. (2012a). Adsorption Technology in Water Treatment: Fundamentals, Processes, and Modeling. In Adsorption Technology in Water Treatment. De Gruyter. <https://doi.org/10.1515/9783110240238>

Worch, E. (2012b). Adsorption Technology in Water Treatment: Fundamentals, Processes, and Modeling. In Adsorption Technology in Water Treatment. De Gruyter. <https://doi.org/10.1515/9783110240238>

World Health Organization (WHO), (2006). Guidelines for drinking-water quality: Volume 1 Recommendation, Geneva, Switzerland.

World Health Organization. (2011). Guidelines for drinking-water quality. <https://apps.who.int/iris/handle/10665/44584>

World Health Organization. (2019). Preventing disease through healthy environments: Inadequate or excess fluoride: a major public health concern (WHO/CED/PHE/EPE/19.4.5). World Health Organization. <https://apps.who.int/iris/handle/10665/329484>

World Health Organization. Regional Office for Europe. (2000). Air quality guidelines for Europe. World Health Organization. Regional Office for Europe. <https://apps.who.int/iris/handle/10665/107335>

Xia, L., Zhang, W., Che, J., Chen, J., Wen, P., Ma, B., & Wang, C. (2021). Stepwise removal and recovery of phosphate and fluoride from wastewater via pH-dependent precipitation: Thermodynamics, experiment and mechanism investigation. Journal of Cleaner Production, 320, 128872. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128872>

Xia, Y., Huang, X., Li, W., Zhang, Y., & Li, Z. (2019). Facile defluoridation of drinking water by forming shell@fluorapatite nanoarray during boiling egg shell. Journal of Hazardous Materials, 361, 321–328. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.09.007>

- Yadav, A. K., Abbassi, R., Gupta, A., Dadashzadeh, M. (2013). Removal of fluoride from aqueous solution and groundwater by wheat straw saw dust and activated carbon of sugarcane. *Ecological Engineering*, 52, 211-218. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2012.12.069>
- Yami, T. L., Chamberlain, J. F., Butler, E. C., Sabatini, D. A. (2017a). Using a high-capacity chemically activated cow bone to remove fluoride: field-scale column tests and laboratory regeneration studies. *Journal of Environmental Engineering*, 143(2), 04016083. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EE.1943-7870.0001169](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0001169)
- Yami, T. L., Du, J., Brunson, L. R., Chamberlain, J. F., Sabatini, D. A., Butler, E. C. (2015b). Life cycle assessment of adsorbents for fluoride removal from drinking water in East Africa. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 20(9), 1277-1286. <https://doi.org/10.1007/s11367-015-0920-9>
- Yang, J.-Y., Yong-Sheng, L., & Huang, B. (2013). Research on refurbishing of the used RO membrane through chemical cleaning and repairing with a new system. *Desalination*, 320, 49–55. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.04.008>
- Yang, T., Huh, W., Jho, J. Y., & Kim, I. W. (2014). Effects of fluoride and polymeric additives on the dissolution of calcite and the subsequent formation of fluorite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 451, 75–84. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.03.040>
- Yang, W., Tian, S., Tang, Q., Chai, L., & Wang, H. (2017). Fungus hyphae-supported alumina: An efficient and reclaimable adsorbent for fluoride removal from water. *Journal of Colloid and Interface Science*, 496, 496–504. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.02.015>
- Yao, S., Zhang, J., Shen, D., Xiao, R., Gu, S., Zhao, M., Liang, J. (2016). Removal of Pb(II) from water by the activated carbon modified by nitric acid under microwave heating. *Journal of Colloid and Interface Science*, 463, 118-127. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.10.047>
- YOUCEF, L., & ACHOUR, S. (2001). Defluoruration des eaux souterraines du sud algérien par la chaux et le sulfate d'aluminium.
- Zangwill, A. (Ed.). (1988). Physisorption. In *Physics at Surfaces* (pp. 185–203). Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511622564.010>
- Zargar, M., Hartanto, Y., Jin, B., & Dai, S. (2017). Polyethylenimine modified silica nanoparticles enhance interfacial interactions and desalination performance of thin film nanocomposite membranes. *Journal of Membrane Science*, 541, 19–28. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.06.085>
- Zhang, J., Huang, S., Guo, H., Fane, A. G., & Tang, C. Y. (2022). Effects of crossflow filtration cell configuration on membrane separation performance and fouling behaviour. *Desalination*, 525, 115505. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2021.115505>

Zhang, Q., Lv, L., Pan, B., Zhang, Q., Zhang, W., & Qiu, H. (2009). Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University-SCIENCE A*. <https://doi.org/10.1631/jzus.A0820524>

Zhang, Q., Xu, P., Qian, H., Yang, F. (2020). Hydrogeochemistry and fluoride contamination in Jiaokou Irrigation District, Central China: Assessment based on multivariate statistical approach and human health risk. *Science of The Total Environment*, 741, 140460. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140460>

Zhu, H., Wang, H., Wang, G., Zhang, K. (2011). Removal of fluorine from water by the aluminum-modified bone char. In: *International Conference on Biology, Environment and Chemistry IPCBEE*, 1, 455-457. <https://doi.org/10.1109/ICETCE.2011.5774229>