

TABLE DES MATIERES

Remerciements	I
DEDICACES	III
TABLE DES MATIERES	IV
LISTE DES ABREVIATIONS	VI
LISTE DES FIGURES	VII
LISTE DES TABLEAUX	VIII
CHAPITRE I : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LE FLUOR.....	1
Introduction	1
I- Généralités	2
II- Les sources d'émission du fluor	3
II-1 Sources naturelles	3
II-2 Sources anthropiques	4
III- Impacts du fluor sur la santé publique :	5
IV Techniques de défluoruration.....	9
IV-1 Technique membranaire	10
IV-1-1 Électrodialyse	10
V-1-2 Nanofiltration	11
V-1-3 Osmose inverse.....	12
V-2- Technique électrochimique	12
V-2-1 Électrocoagulation.....	12
V-2-2 Électrosorption	13
V-3 Techniques classiques.....	13
V-3-1 Échange d'ions et précipitation	13
V-3-2 Adsorption	14
Conclusion:.....	18
Références	19
Chapitre II : Synthèse et caractérisation de nanocomposite à base de polyméthylpyrrole et d'argile pour le traitement du fluor contenu dans les eaux de robinet de Kaolack (Sénégal)..	26
Introduction	26
I-Partie expérimentale	27
I-1 Matériels et produits.....	27
I-1-1 Produits	27

II-1-2 Matériels	27
I-2 Synthèse et caractérisation du nanocomposite à base de polyméthylpyrrole et d'argile (PMPy-Arg)	29
I-3 Description des conditions d'adsorption	29
I-4 Méthode de traitement des eaux	31
II Résultats et discussion	31
II-1 Détermination pH du point de zéro charge (PZC)	31
II .2 Caractérisation du nanocomposite.....	32
II.2.1 Par Méthode Spectroscopie IR	32
II-2-2 Par la méthode électrochimique	33
II.3 Optimisation des paramètres de traitement	35
II-3-1 Effet du temps de contact (la cinétique d'adsorption)	35
II-3-2 Cinétique d'adsorption du fluor.....	36
II-3-3 Effet de la masse du nanocomposite.....	38
II-3-4 Effet du pH	39
II-3-5 Étude des paramètres thermodynamiques	41
II-3-6 Variation de la quantité adsorbée q_e en fonction de la concentration initiale en fluor	43
II-3-7 <i>Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption</i>	44
II-3-7-1 Isotherme de Freundlich.....	44
III-3-7-2 Isotherme de Langmuir	45
II-4 Caractérisation des eaux de robinet de la ville Kaolack.....	47
II-5 Application dans les eaux de boissons de la ville de Kaolack	48
Conclusion.....	49
Références	50

LISTE DES ABREVIATIONS

C_e : concentration de fluor à l'équilibre

C_t : concentration de fluor à l'instant t

F : fluor

HCl : chlorure d'hydrogène

NaF : fluorure de sodium

NaOH : hydroxyde de sodium (soude)

pHPZC : pH de point de charge nulle

PMPy: polyméthylpyrrole

PMPy-Arg: polyméthylpyrrole-argile

q_e : quantité de fluor adsorbée à l'équilibre

q_t : quantité de fluor adsorbée à l'instant t

T : température

ΔG^0 : énergie libre

ΔH^0 : enthalpie

ΔS^0 : entropie

LISTE DES FIGURES

Figure 1: Illustration d'une main atteinte de fluorure osseuse au Sénégal [41, 42].	7
Figure 2: gonflement des membres inférieurs	8
Figure 3: déformation de la colonne vertébrale	8
Figure 4: Histogramme des publications sur l'élimination du fluor de 2015 à 2019 sur Sciences direct	10
Figure 5: Principe de l'électrodialyse	11
Figure 6: Courbe de détermination du pHPZC du nanocomposite PMPy-Arg	32
Figure 7: Spectre IR du nanocomposite PMPy-Arg	33
Figure 8: Spectre IR de la Montmorillonite	33
Figure 9: Voltammogrammes de l'électropolymérisation sur platine nue, à $v = 100$ mA/s, de 0,1M de 1-méthylpyrrole en milieu aqueux contenant 0,1N de HCl et 0,2(g) mmt	34
Figure 10: Voltammogramme de l'électropolymérisation sur platine nue, à $v = 100$ mA/s, 0,1M de 1-méthylpyrrole en milieu aqueux contenant 0.1N de HCl	35
Figure 11: Effet du temps de contact de l'adsorption d'une concentration en fluor de 2,9 mg/L, à pH égal 5,28 par le PMPy-Arg	36
Figure 12: Courbe de pseudo-premier ordre	37
Figure 13: Courbe de pseudo-second ordre	38
Figure 14: Effets de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption du fluor	39
Figure 15: Effets du pH sur l'adsorption du fluor par le nanocomposite	41
Figure 16: Effets de la quantité d'adsorption q_e en fonction de la température	42
Figure 17: Tracé de $\log a \times q_e C_e = f(T - 1)$	43
Figure 18: Variations de la concentration initiale en fluor en fonction de q_e	44
Figure 19: courbe de $\log q_e$ en fonction de $\log C_e$	45
Figure 20: Courbe de C_e en fonction C_e/q_e	46

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1: Propriétés physiques du fluor	3
Tableau 2 : Classification de fluorose dentaire selon le diagnostic de Dean	6
Tableau 3: Ensemble d'appareils utilisés et leurs usages techniques.....	27
Tableau 4: Paramètres calculés selon le modèle du premier ordre, modèle du second ordre de l'adsorption de fluor	38
Tableau 5: Paramètres thermodynamiques calculés de l'adsorption du fluor	43
Tableau 6: Constantes des isothermes de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du fluor	46
Tableau 7: caractéristiques des eaux de quelques quartiers de la région de Kaolack	47
Tableau 8: Caractéristiques des eaux après défluoruration	48

CHAPITRE I : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LE FLUOR

Introduction

D'après l'estimation de l'Unicef (2010) plus de 2,5 milliards de personnes dans le monde n'ont pas accès à des installations sanitaires suffisantes, parmi lesquelles une grande partie, en Afrique, n'a pas accès à l'eau potable. Pour ces populations, la seule ressource disponible est souvent une eau de surface polluée par des métaux lourds ou des composés inorganiques (F^- , Cl^- etc.) [1]. Toutefois, la présence de fluorures dans l'eau potable, dans les limites autorisées, est bénéfique pour la santé [2, 3]. Le fluor a une forte affinité avec les tissus calcifiés, en particulier les dents et les tissus osseux [4]. Cependant, l'excès de fluor dans les eaux en approvisionnement est une préoccupation en santé publique [5, 6]. Par exemple, au Sénégal, des maladies liées à la consommation d'un excès de fluor sont majoritairement rencontrées dans la zone du Bassin Arachidier où les fluorures sont naturellement présents en quantités élevées dans les eaux souterraines [7, 8]. D'autres phénomènes naturels et anthropiques sont à l'origine de l'excès du fluor dans les eaux [9]. Pour s'attaquer aux problèmes de santé liés à la consommation des eaux contenant des ions fluorures en quantités très élevées [10, 11], une législation a été fixée par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) dans le but de limiter la concentration maximale en fluor de l'ordre de 1,5 mg/L [12]. Pour cela, il est nécessaire de développer des techniques visant à traiter les eaux fluorées destinées directement à la consommation. A ce titre, des études faites sur la nanofiltration montrent l'effet de ce procédé aussi bien sur l'abaissement de la quantité de fluor que de la salinité [13]. Par ailleurs, il existe des méthodes très prometteuses basées sur la technique électrochimique, et qui ne nécessitent pas d'ajout d'agents chimiques supplémentaires. Parmi elles, l'électrocoagulation, qui permet de pallier considérablement aux inconvénients des techniques d'épuration classiques. Malgré ses multiples atouts, le traitement des eaux résiduaires par cette technique nécessite l'association postérieure d'un autre procédé de séparation (solide/liquide) pour la récupération des boues à la fin de l'électrolyse. On fait appel le plus souvent à la décantation ou à la filtration. Beaucoup de travaux, consacrés à l'étude de la défluoruration par électrocoagulation, ont porté sur l'utilisation des électrodes d'aluminium [14]. Ainsi, compte tenu de l'effort de développement de techniques sélectives de défluoruration, de nouveaux matériaux adsorbants potentiels comme les hydroxydes ou oxydes de métaux des terres rares sont en cours d'expérimentation principalement à cause de leur forte affinité avec le fluorure [15]. Certaines propriétés

physiques de l'ion fluorure favorisent sa forte affinité avec des ions métalliques multivalents, notamment Al (III), Fe (III) et Zr (IV) [16].

Parmi toutes ces méthodes, l'adsorption est celle la plus utilisée car elle est simple, économique et efficace pour produire une eau de haute qualité. Divers adsorbants comme l'alumine activée, le charbon actif, les métaux chargés, les argiles, les composites etc.... ont été identifiés comme agents prometteurs de défluoruration [17].

Dans cette partie bibliographique l'accent est mis particulièrement sur l'atome de fluor : Ses propriétés, ses origines (naturelle, anthropique), ses impacts sur la santé publique, ainsi que des méthodes d'élimination sont proposées. Nous allons nous focaliser le plus sur la méthode d'adsorption.

I- Généralités

Le fluor, de symbole chimique «F», appartient à la famille des halogènes. Il a une masse atomique molaire de 18,998 grammes, un numéro atomique $Z = 9$ et une configuration électronique $1s^2, 2s^2, 2p^5$. Sous sa forme élémentaire, le fluor de valence égale à 1 se présente sous la forme d'un gaz diatomique. Il est le plus électronégatif et le plus réactif des éléments chimiques. Il a un état d'oxydation de -1 et se présente sous forme de composés organiques et inorganiques. C'est le 13^e élément le plus abondant dans croûte terrestre [18].

Le fluor et l'ion fluorure, ont des rayons atomiques plus petits que ceux des autres halogènes et halogénures. Comme pour tous les halogènes, le corps simple correspondant est le difluor (constitué de molécules F_2). C'est le seul élément qui a une électronégativité plus élevée que celle de l'oxygène. Le potentiel normal du couple qu'il forme avec F_2 (F_2 / F^-) est de +2,85 V. Les principales propriétés physiques du fluor sont résumées dans le tableau 1 [19].

Tableau 1: Propriétés physiques du fluor

Point de fusion °C	-218,6
Point d'ébullition °C	-188,1
Masse atomique	18,998
Structure électronique	[He] 2S ² , 2P ⁵
Électronégativité	4,00
Distance F-F (Å°)	1,43
Rayon ionique (Å°)	1,19
Potentiel standard	+2,85 V
État d'oxydation	-1
Numéro atomique	9

II- Les sources d'émission du fluor

II-1 Sources naturelles

Étant l'élément le plus électronégatif et un puissant oxydant de la chimie, le fluor est communément présent dans la fluorine (CaF₂), la cryolithe (Na₃AlF₆), la fluoroapatite (3Ca₃(PO₄)₂.CaF₂). On le trouve sous forme de fluorine dans les roches sédimentaires et la cryolithe dans les roches ignées [21]. Le fluor est libéré naturellement dans l'environnement par différents processus parmi lesquels : la météorisation chimique des roches, le dégazage volcanique et l'émission d'aérosols marins [20, 22, 23].

L'émission de fluor généré par les réactions de dissolution et d'hydrolyse des minéraux fluorés présents dans les roches sédimentaires ignées et volcaniques dépend de certains facteurs tels que le climat, la nature des minéraux fluorés et les conditions physico-chimiques locales, plus particulièrement de l'acidité [24, 25]. La météorisation chimique est favorisée dans les régions chaudes et humides [26].

L'activité volcanique et hydrothermale est une autre source importante d'émission de fluor dans l'environnement, principalement sous forme de gaz l'acide fluorhydrique (HF). Plus de 90% de la libération du fluor se produit pendant le dégazage au repos [27]. Environ 20% de la quantité totale de fluor présent dans le magma peuvent être libérés, lors d'une éruption volcanique. La majeure partie de ce fluor magmatique est piégé dans les minéraux formés lors du refroidissement du magma. Les émissions volcaniques libèrent environ 0,06 à 6 Tg de fluor par an dans l'atmosphère [28].

Environ 12% des volcans actifs ont un lac acide au niveau de leur cratère, qui est très souvent riche en fluor. L'eau provenant de ces lacs peut poser des problèmes car elle contamine les cours d'eau environnants. La combustion domestique de charbon riche en fluor est très utilisée en Chine constitue aussi une source d'émission de fluor [29].

La troisième source naturelle majeure de fluor provient de l'aérosol marin, qui contribue à environ 20.000 kg dans le monde. La teneur en fluor dans l'eau de mer est relativement élevée. Elle est de l'ordre de 1,2 à 1,4 mg L⁻¹ [30].

II-2 Sources anthropiques

Les contributions en fluorures de sources naturelles comme les éruptions volcaniques, la poussière de roche ou le milieu marin sont relativement faibles dans l'atmosphère. La plupart des fluorures dans l'atmosphère proviennent de sources anthropiques, qui comprennent les fonderies d'aluminium, les usines d'engrais et les activités industrielles telles que la production de fer et d'acier, la combustion de combustibles fossiles, les cimenteries et la fabrication de verre [31]. Avant les années 90, l'acide fluorhydrique (HF) était utilisé comme catalyseur dans la production de certains hydrocarbures ramifiés au niveau de l'industrie pétrolière. Il en résultait un important dégagement de ce dernier dans l'atmosphère. Pour des raisons de toxicité et de corrosion causées par la libération de HF, le secteur s'est tourné ainsi vers des catalyseurs solides. Aujourd'hui, ce secteur est ainsi une source marginale de fluor [22, 32].

L'atome de fluor est omniprésent dans les médicaments, par exemple, le Prozac et de nombreuses autres substances telles que les fréons (Chlorofluorocarbure [CFC]), le Téflon [33].

Les chlorofluorocarbures, ainsi que leurs substitués sont impliqués dans l'appauvrissement de la couche d'ozone et font partis des gaz à effet de serre graves et avec d'autres gaz contenant du fluor tels que SF₆ (Hexafluorure de soufre) et NF₃ (Trifluorure d'azote) qui représentent 2% des émissions mondiales de gaz à effet de serre (GIEC, 2014) [34].

La libération du fluor par l'industrie dans l'atmosphère a entraîné une augmentation de sa concentration dans le thé au cours des 20 dernières années. Cette même concentration augmente avec le temps de trempage dans l'eau [35].

III- Impacts du fluor sur la santé publique :

Il est connu que le fluorure est un élément essentiel dans l'eau potable. Cet oligo-élément participe activement à la santé des dents, en particulier dans la prévention des caries dentaires et joue un rôle important dans la solidité osseuse. Cependant, lorsque la concentration de fluorure dans l'eau potable est supérieure à 1,5 mg/L, il peut avoir des effets nocifs sur la santé humaine comme la fluorose (dentaire et osseuse) [36]. La fluorose est l'effet indésirable le plus fréquent du fluor. Il s'agit d'une hyper minéralisation permanente de l'émail de la dent survenant à la suite d'une exposition à une quantité importante du fluor. On n'a pas déterminé avec précision la dose exacte de fluor causant la fluorose, mais on pense qu'elle se situe aux alentours de 0,1 mg/kg par jour [37]. La fluorose dentaire est une perturbation du développement de l'émail dentaire causée par une exposition excessive à des concentrations supérieures à 1,5 mg.L⁻¹ de fluorure pendant le développement des dents. Le risque de fluorose survient entre 3 mois et 8 ans. Dans ses formes légères, la fluorose apparaît souvent sous forme de stries ou taches blanches dans l'émail dentaire. Dans sa forme la plus grave, l'apparence des dents est gâchée par une décoloration ou marques brunes. La gravité de la fluorose dentaire dépend de certains facteurs tels que la concentration du fluorure consommé, de l'âge de l'enfant, du poids, du degré d'activité physique [38]. La fluorose dentaire ne reflète cependant que les effets de leur ingestion excessive au cours des premières années de la vie, et de la période de minéralisation des dents permanentes, avant leur éruption. La prévalence de la fluorose dentaire repose sur un diagnostic basé sur la classification de Dean.

Le diagnostic de la fluorose dentaire (d'intensité variable avec cinq stades évolutifs) repose sur des investigations dentaires basées sur une classification utilisant l'indice de Dean :

- 0 : normal
- 1 : fluorose très légère
- 2 : fluorose tempérée
- 3 : fluorose modérée
- 4 : fluorose sévère

Les différents stades selon le diagnostic de Dean sont représentés dans le tableau 2 [39, 40].

Tableau 2 : Classification de fluorose dentaire selon le diagnostic de Dean

Indice	Description	Illustration
0. NORMAL	Structure normale, translucide, semi-vitreux. Surface lisse, brillante couleur blanc crème pâle.	
1. TRES LEGER	Petites zones opaques blanches dispersées de façon irrégulière à la surface de la dent (<25%)	
2. TEMPERE	Zones opaques blanches plus développées (<50%)	
3. MODERE	Toutes les parties émailées sont atteintes. Existence de taches brunes inesthétiques	
4. SEVERE	Toutes les faces émailées sont atteintes et la forme générale de la dent peut être altérée. Présence de petites cavités isolées ou confluentes, de taches brunes nombreuses. Aspect souvent corrodé	

Lorsque la concentration en ions fluorures dans l'eau dépasse 4 mg/L avec une exposition d'au moins deux années consécutives, elle conduit dans le temps à une **fluorose osseuse**, qui se traduit par des problèmes de santé beaucoup plus graves (gonflement des membres supérieures et/ou inférieures, déformation de la colonne vertébrale, ...). L'exemple d'une personne atteinte de fluorure osseuse est montré sur la figure 1.

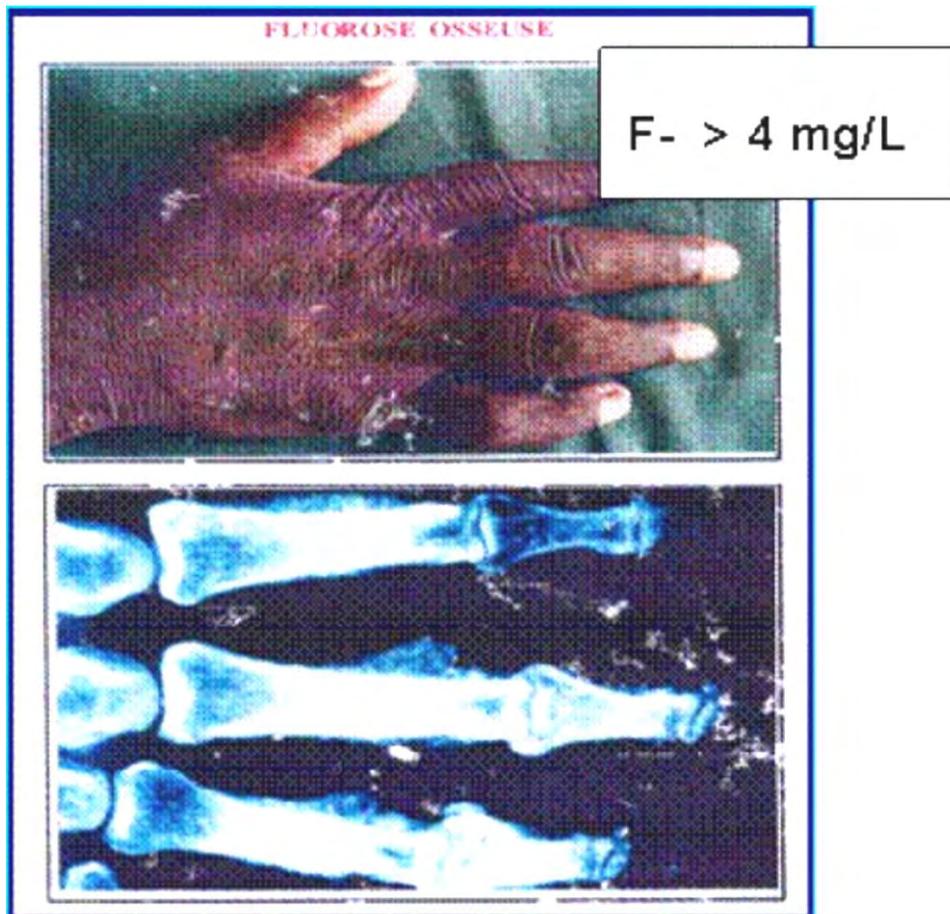


Figure 1: Illustration d'une main atteinte de fluorure osseuse au Sénégal [41, 42].

La fluorose osseuse résulte de l'accumulation excessive de fluor dans les os, entraînant des modifications dans la structure des os et les rend extrêmement fragiles et cassants. Les premiers stades de fluorose osseuse se caractérisent par une masse osseuse accrue qu'on peut détecter par des rayons X. Si l'apport en fluorures reste très élevé pendant de nombreuses années, les changements au niveau de la structure osseuse peuvent conduire à une raideur et des douleurs au niveau des articulations. La plus sévère des fluoroses osseuses est connue sous le nom de "fluorose osseuse invalidante". Elle peut se traduire par une calcification des ligaments, une immobilité des muscles, une perte de muscles ainsi que des problèmes de nerf liés à la compression de la moelle épinière [43]. Les figures 2 et 3 montrent l'exemple de personnes atteintes de fluorose osseuse invalidante.



Figure 2: gonflement des membres inférieurs

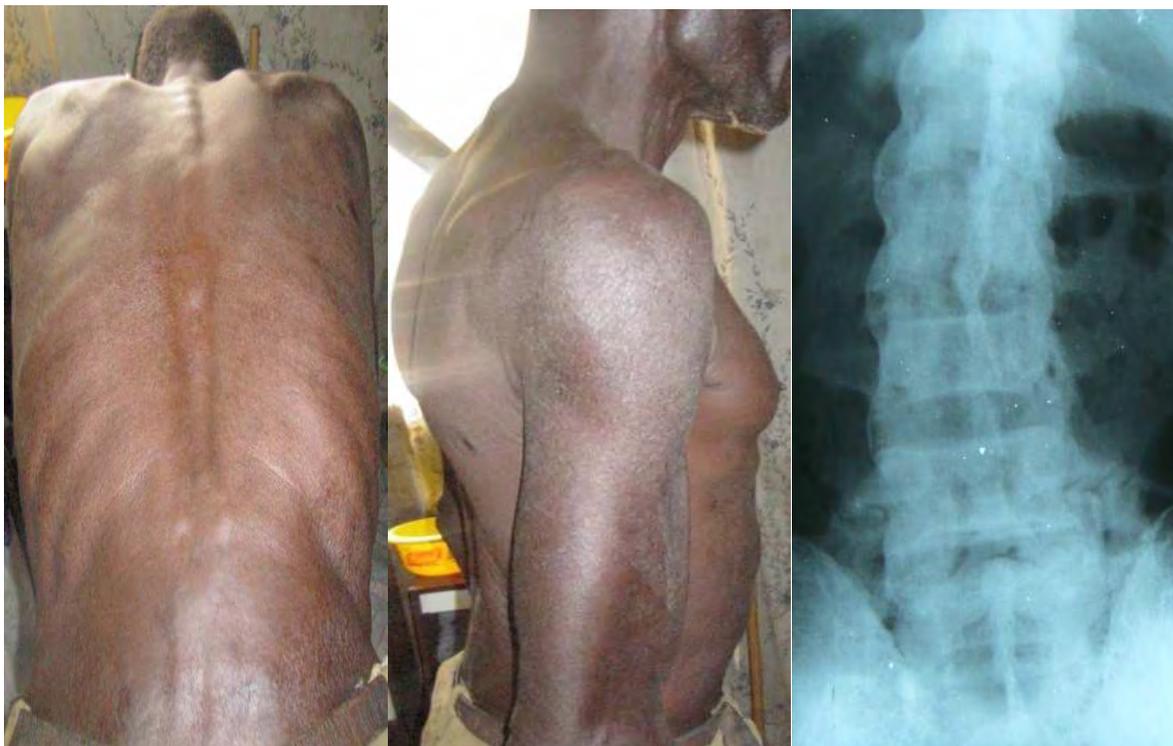


Figure 3: déformation de la colonne vertébrale

Le Fond des Nations Unis pour l'Enfance (UNICEF) estime que la fluorose est endémique au moins dans 25 pays dans le monde.

Le nombre total de personnes atteintes par cette maladie n'est pas connu, mais on l'estime à des dizaines de millions de cas. Elle peut être aussi causée par l'inhalation de poussières ou de fumées de fluorure par les travailleurs de l'industrie, l'utilisation du charbon (en Chine) et la consommation de fluorure contenu dans l'eau potable [44]. L'indice de Dean était significativement associé au faible poids des nouveaux nés. Toutefois, le risque d'avoir un faible poids augmentait avec la valeur de l'indice. Il était de 2,77 fois plus élevé chez les mères des sujets quand l'indice était de 3. Il passait à 3,2 lorsqu'il était de 4 [45]. Une région géographique peut naturellement avoir du fluor dans ses eaux de boisson. De même, on peut aussi rajouter artificiellement du fluor dans les eaux de boisson d'une région qui en est dépourvue. Dans les deux cas, il y a pour chaque eau de boisson un seuil en fluor à ne pas dépasser, au risque d'être toxique pour la consommation humaine [46].

La réglementation concernant la qualité de l'eau destinée à la consommation pour le fluor tient compte en principe, de la consommation journalière et de la température moyenne du milieu. Des normes ont été adoptées dans beaucoup de pays.

Exemple de quelques normes en vigueur :

- Institut Sénégalais de Normalisation (ISN) : 2 mg/L
- Normes Françaises (décret 2001 – 1220) : 1,5 mg/L
- Recommandation de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) : 1,5 mg/L [38,39].

La pollution au fluorure est un problème présent dans divers pays du monde tels que les États-Unis, le Canada, le Brésil, le Pakistan, l'Inde, le Sri Lanka, la Chine, la Thaïlande, le Japon, la Nouvelle-Zélande [47], le Kenya, le Sénégal et la Tanzanie. La meilleure façon d'éradiquer ce problème à une dimension modérée est la défluoruration. Diverses méthodes sont accessibles pour éliminer l'excès du fluor dans l'eau [48].

IV Techniques de défluoruration

Pour s'attaquer aux problèmes de santé liés à la consommation des eaux contenant des quantités d'ions fluor très élevées, il est nécessaire de les traiter. Les méthodes dites classiques (précipitations, adsorptions) et celles à membranes (résines échangeuses d'ions, électrodialyse, osmose inverse, nanofiltration,...) ont été abordées afin d'étudier leur productivité sur l'élimination de l'excès de fluor dans l'eau de boisson.

Les différentes formes de publication sur l'élimination du fluor de 2015 à 2019 sur Science direct sont présentées sur l'histogramme suivant :

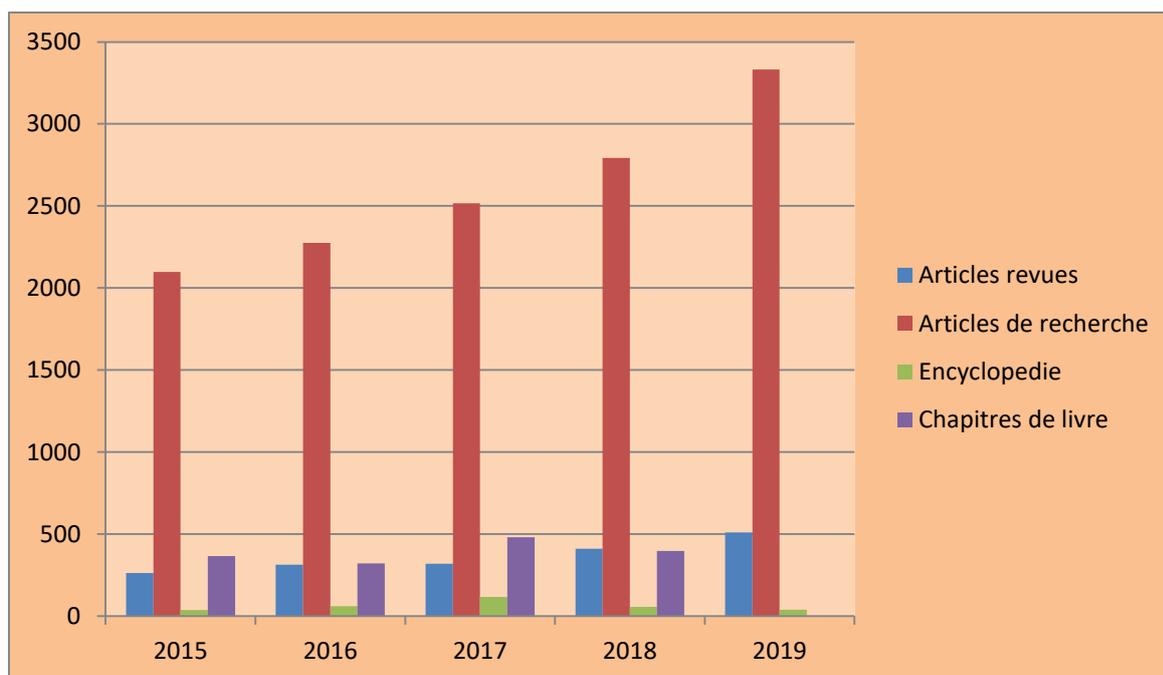


Figure 4: Histogramme des publications sur l'élimination du fluor de 2015 à 2019 sur Sciences direct

IV-1 Technique membranaire

IV-1-1 Électrodialyse

C'est une technique séparatrice dans laquelle des sels dissous sont transportés à travers des membranes ioniques sous l'effet d'un champ électrique (E). Lorsqu'une solution est envoyée dans les compartiments séparant ces membranes, les cations migrent vers la cathode en traversant des membranes cationiques, de même les anions migrent vers l'anode en traversant des membranes anioniques. Grâce à une disposition alternée des membranes échangeuses d'anions et de cations, les ions capables de traverser les membranes de type cationique sont arrêtés par les membranes de type anionique et réciproquement. La concentration dans les compartiments de même parité (C) augmente alors et celle des compartiments adjacents (D) diminue [49]. L'électrodialyse permet le contrôle de la concentration de fluorures dans des conditions de pH et avec des additifs chimiques acceptables pour la santé humaine. Des études ont été menées pour réduire le fluor par électrodialyse de l'eau saumâtre. Il est démontré que l'électrodialyse est un processus raisonnable pour éliminer le fluor de l'eau saumâtre [50]. Le principe de l'électrodialyse est représenté sur la figure suivante.

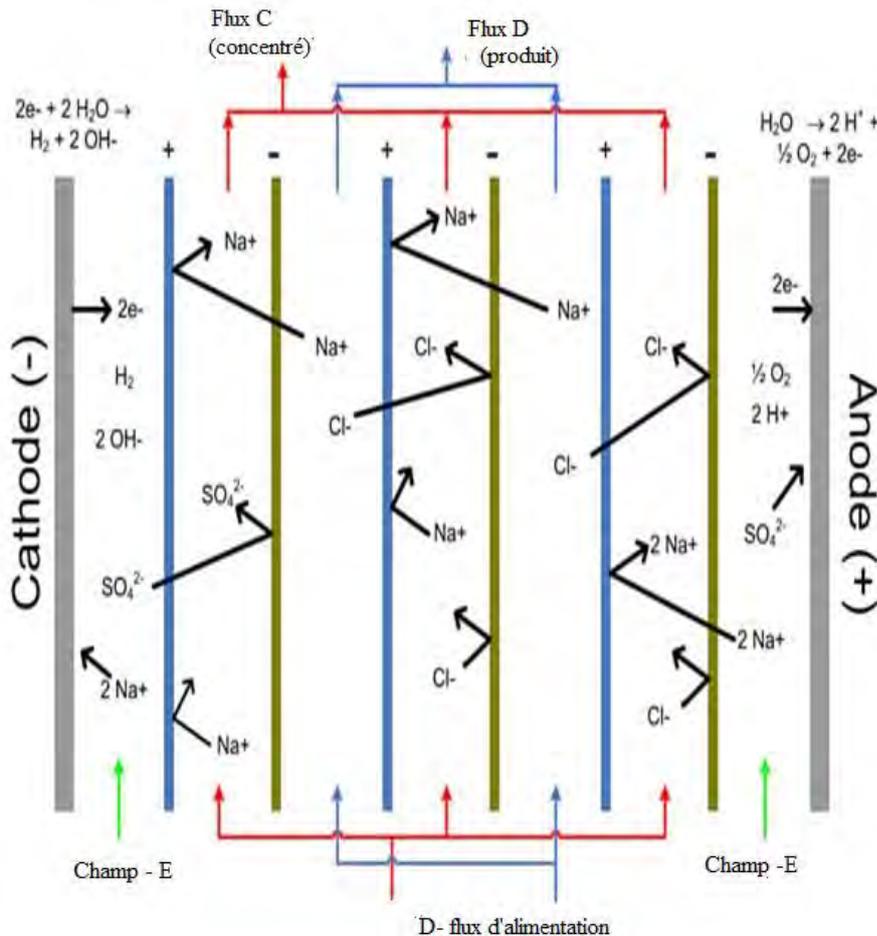


Figure 5: Principe de l'électrodialyse

V-1-2 Nanofiltration

La nanofiltration est un processus dont le mécanisme de transfert est à la fois physique et de solubilisation-diffusion. Elle nécessite l'utilisation d'un gradient de pression [51].

C'est un procédé aux propriétés comprises entre l'osmose inverse (OI) et l'ultrafiltration (UF). Elle requiert des pressions plus faibles que l'osmose inverse car la membrane est plus poreuse et fournit des débits de perméation supérieure. Elle est donc, moins consommatrice d'énergie [52]. La rétention des ions se fait par double mécanisme :

- 1. Convection avec rétention partielle des solutés en fonction de leur taille : plus l'ion est gros mieux il est retenu.
- 2. Solubilisation-diffusion : elle est fonction des énergies de solvation et du coefficient de partage, plus l'ion est gros moins il est retenu [53].

V-1-3 Osmose inverse

Cette technique appelée aussi hyper-filtration est une méthode de purification de l'eau qui nécessite l'utilisation de membranes. Cette méthode a déjà montré son efficacité pour l'élimination des fluorures dans l'eau. En effet, des expériences ont démontré qu'elle est capable d'élimination de plus de 95 % des fluorures de l'eau en une seule étape, indépendamment de la concentration initiale [54]. Il existe différents phénomènes impliqués (osmose, pression osmotique, osmose inverse)

-*Osmose*: on considère un système comportant deux compartiments séparés par une membrane, qui contiennent deux solutions de concentrations différentes. Le phénomène d'osmose va se traduire par un flux d'eau dirigé de la solution diluée vers la solution concentrée jusqu'à atteindre un équilibre de pression appelé pression osmotique.

-*Osmose inverse* : une augmentation de la pression au-delà de la pression osmotique conduira à un flux d'eau dirigé en sens inverse du flux osmotique, c'est-à-dire de la solution concentrée vers la solution diluée: c'est le phénomène d'osmose inverse [55].

V-2- Technique électrochimique

V-2-1 Électrocoagulation

L'électrocoagulation est un procédé électrochimique qui permet l'élimination de polluants dans l'eau par neutralisation des charges. Dans le cas de l'élimination du fluorure par ce procédé des électrodes d'aluminium ont été utilisés suivant les réactions :

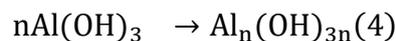
- À la cathode :



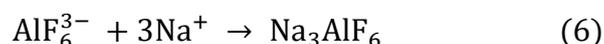
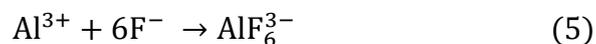
- À l'anode :



Dans l'électrolyte :



De plus, les ions Al^{3+} sous les concentrations élevées de fluorures rencontrés près de l'anode peuvent former l'ion AlF_6^{3-} , qui pourrait être transformé en sel insoluble (Na_3AlF_6) par des ions sodium présent dans l'électrolyte, suivant les réactions :



Généralement dans un procédé d'électrocoagulation un courant continu (DC) est utilisé [56].

V-2-2 Électrosorption

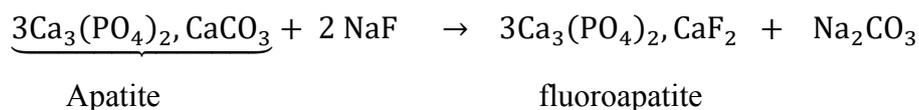
C'est un phénomène surfacique caractérisé par une adsorption en solution dans laquelle, la qualité des produits adsorbés dépend du potentiel électrochimique appliqué à l'adsorbant. On étudie cette technique basée sur la combinaison de la colonne à l'aluminium activée et d'un système électrochimique qui crée un champ électrique dans la colonne. Le pH, la température, la concentration initiale de fluorures et la dureté de l'eau ont un effet important sur l'efficacité du procédé.

Appliquée à la défluoruration des eaux souterraines l'électrosorption permet de réduire une concentration moyenne de 3mg/L à une concentration de 0,4mg/L [57].

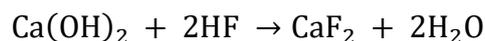
V-3 Techniques classiques

V-3-1 Échange d'ions et précipitation

L'échange d'ions est un procédé qui peut être utilisé pour l'élimination de fluorures par lequel l'eau ou toute solution aqueuse est mise en présence d'échangeurs d'ions. Ces échangeurs d'ions, possèdent des anions ou des cations mobiles. Ces ions sont susceptibles d'être échangés réversiblement avec des anions de même nature. L'efficacité est influencée par la présence d'autres ions dans l'eau tels que les sulfates, les carbonates, les phosphates etc. [58]. L'échange d'ions sur du phosphate tricalcique semble se réaliser entre un ion carbonate de l'apatite et un ion fluorure, formant ainsi de la fluoroapatite insoluble, donc décantable.



Il est aussi possible d'éliminer les fluorures par précipitation à la chaux. Ce système est basé sur la formation de composés insolubles à partir des ions fluorures contenus dans l'eau à traiter. Ce traitement est utilisé pour diminuer en même temps la dureté de l'eau. Les fluorures précipitent sous forme de fluorures de calcium :



Cependant, un deuxième phénomène intervient lors du traitement à la chaux [59].

V-3-2 Adsorption

L'adsorption est bien adaptée à l'élimination spécifique du fluor. Cependant, il est nécessaire de maîtriser le pH du milieu avec ce procédé. Des recherches approfondies menées sur l'utilisation d'adsorbant local dans certains pays en développement pourraient baisser les coûts économiques de manière significative et rendre le procédé plus attirant [60].

Des isothermes d'adsorption ont été réalisées pour mieux comprendre le phénomène d'adsorption. L'équilibre de l'adsorption des ions fluorures a été appliqué aux équations linéaires de Langmuir et de Freundlich. La cinétique de cette adsorption a été analysée en utilisant deux modèles cinétiques de réaction, à savoir le premier et le pseudo second ordre de Lagergren [61, 62].

Les adsorbants les plus connus sont :

✓ Le charbon actif qui est un produit relativement coûteux, mais il présente l'avantage d'être régénéré par voies thermique et chimique avec un pH très élevé, son utilisation est généralement efficace. Néanmoins, il présente des limites, car le matériau s'applique en milieu très acide, mais pas en milieu basique, raison pour laquelle il est très peu utilisé. Avec un pH de 3, le fluor peut être ramené de 8 à 1 mg.L⁻¹[63].

✓ L'alumine activée qui est une matière poreuse, est utilisée comme adsorbant pour réduire la quantité de fluor dans l'eau [64]. Elle a une grande capacité d'adsorption de fluorures [65]. La quantité de substrat convertie en complexes AlF_x dans les milieux acides augmente avec la diminution du pH et l'augmentation de la concentration initiale de fluorures [66]. L'élimination de l'ion fluorure par l'alumine activée est très fiable (> 80%), de même que celle du fer présent en solution qui est quasi-totale, avec une sélectivité pour l'élimination des ions fluorures selon les réactions suivantes :



C'est dans ce contexte que Maliyekkal et al. (2008) ont développé l'alumine activée améliorée à la magnésie (AAAM) par combustion de l'hydroxyde de magnésium alumine imprégnée à 450°C. Une étude réalisée à pH neutre, a montré que le composé AAAM a un taux d'adsorption du fluor de plus de 95% pour une durée de 3 heures de contact et une concentration initiale de (10 mg/L). La capacité d'adsorption maximale d'AAAM est de

l'ordre de 10,12 mg/g. L'élimination du fluorure la plus favorable a été détectée à une échelle de pH de 5,0 à 7,5 [68]. Rafique et al. [69] ont étudié la défluoruration d'eau potable en utilisant l'alumine activée immobilisée (AAIM) préparée en ajoutant les quantités d'alun (sulfate d'acide alumine et de potasse) pendant la synthèse via la méthode Sol-gel. L'élimination du fluorure jusqu'à 95% à 20 ± 1 °C a été atteinte par AAIM dans les 60 minutes suivant le temps de contact. La capacité d'adsorption du fluorure par AAIM était supérieure à 0,76 mg/g par rapport au charbon de bois activé qui était de 0,47 mg/g à la même concentration [69]. D'autre part, la capacité d'adsorption d'alumine imprégnée de lanthane d'hydroxyde a été évaluée avec des valeurs comprises entre 0,340-0,365 mM/g, alors que celle de l'alumine d'origine est entre 0,170-0,190 mM/g. En terme, un adsorbant est jugé efficace lorsque la concentration en fluorures passe de 7 mM à 0,003 mM (millimolaire) dans la plage de pH comprises entre 5,7 et 8,0 où la capacité d'adsorption de Langmuir est de 0,82 mM(F⁻)/g de l'adsorbant [70].

✓ La bauxite activée est constituée essentiellement par un mélange de composés Al-O-OH (Oxyhydroxy d'aluminium) et Fe-O-OH (Oxyhydroxyde de fer (III)). Le procédé de défluoruration par la bauxite est similaire à celui utilisant l'alumine activée, mais moins efficace. Cependant, la défluoruration par la bauxite activée est largement plus efficace que celle du charbon actif. L'abaissement des fluorures est important lorsque le pH de l'eau à traiter est compris entre 5,5 et 7,0 [71].

L'application d'argile et de minéraux argileux dans l'élimination du fluorure dans l'eau est bien prise en charge dans la littérature. En réalité, la présence de quantités considérables de montmorillonite, de kaolinite ou de l'argile pyrophyllite présente un énorme potentiel d'adsorption de fluorure [72].

La bentonite contient généralement du dioxyde de sodium SiO₂, de l'oxyde d'aluminium ou alumine Al₂O₃ et des oxydes de Mg, Ca et K, qui peuvent contribuer à l'adsorption du fluorure. Srimurali *et al* ont montré que la bentonite a une capacité d'élimination maximale de 46% de fluorures pour une concentration initiale en fluorures de 5 mg.L⁻¹ à pH de 2,8 [73].

Des nanoparticules de bentonite et de montmorillonite ont été utilisées pour l'adsorption de fluorure en solution aqueuse. Un processus d'adsorption maximum se produit à un pH égal à 3. L'augmentation de la température a conduit à réduire la capacité d'adsorption, ce qui est révélatrice d'une réaction d'adsorption exothermique. Par ailleurs, l'adsorption de fluorures par la bentonite et la montmorillonite à des concentrations plus élevées ont suivi une cinétique de pseudo-secondaire ordre [74].

Généralement l'étape déterminante dans le processus d'adsorption peut être considérée par un mécanisme d'échange d'ions entre les ions F^- et les groupements OH^- inclus dans la structure de l'argile [75]. En raison de leur faible coût, de leurs propriétés d'adsorption élevées et de leur potentiel d'échange d'ions, les matériaux argileux sont considérés comme des adsorbants robustes. Avec des quantités substantielles de gibbsite ou oxydes d'aluminium, les argiles présentent un immense potentiel d'adsorption de fluorures. La charge positive à la surface des minéraux argileux est favorable à l'adsorption des anions à pH presque neutre. La capacité d'élimination du fluorure par l'argile et les minéraux argileux est influencée par de nombreux facteurs tels que le pH, la force ionique, la masse de l'adsorbant et les conditions thermodynamiques du milieu [76].

Le nanocomposite tri-métal Fe-Mg-La, très performant pour la défluoruration, a été produit avec succès grâce à la méthode de coprécipitation. L'ion Fe(III) et le Mg(II) susnommés ont été dissous dans de l'eau déionisée, dans laquelle une solution de $LaM(NO_3)_3$ a été ajoutée pour obtenir ainsi une solution mixte [77]. Sa capacité d'adsorption en fluorures est de 13,2 mg/L à la concentration d'équilibre de 1 mg/L. Par comparaison aux autres adsorbants, on peut constater que le nanocomposite Fe-Mg-La est plus efficace que la plupart des autres adsorbants [78].

Alumine + polymère: Karthikeyan et al. (2009) [79] ont étudié la composite polyaniline / alumine (PANi-AIO) et polypyrrole / alumine (PPy-AIO) pour la défluoruration. La capacité maximale adsorbée était de 6,6 mg/g et 8 mg/g pour PANi-AIO et PPy-AIO respectivement. L'étude de l'adsorption en fonction du pH a été entreprise dans un intervalle de pH compris entre 3 et 9 et il a été remarqué que la capacité d'adsorption d'ions fluorures dans cette gamme de pH varie de 3,96 à 2,64 mg/L pour PANi-AIO et de 4,7 à 3,16 mg/L pour PPy-AIO. En milieu acide, l'adsorption était élevée en raison de la disponibilité d'un polymère avec plus de charges positives, le composite d'alumine peut attirer les ions fluorures par voie électrostatique alors que dans la gamme alcaline, l'ion hydroxyde pourrait concurrencer efficacement les ions fluorures menant à une baisse de la défluoruration [79].

Les composites conducteurs polymère / montmorillonite ont montré un potentiel considérable pour l'élimination des ions fluorures de la solution aqueuse. Ces travaux ont été bien décrits par les isothermes de Langmuir et Freundlich [80]

- Isotherme de Langmuir

Langmuir a développé une isotherme, modèle basé sur la couverture monocouche de surfaces homogènes d'un adsorbant, qui peut être exprimé par l'équation ci-dessous :

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e}$$

Où q_e et C_e sont, respectivement, la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg.L^{-1}) et la concentration d'adsorbat à l'équilibre (mg.dm^{-3}), q_m est la capacité monocouche (mg.g^{-1}) et b constante d'équilibre d'adsorption ($\text{dm}^3.\text{mg}^{-1}$)

- Isotherme de Freundlich

H. M. F. Freundlich a développé un modèle d'isotherme basé sur l'adsorption multicouche d'un adsorbat sur les surfaces hétérogènes d'un adsorbant, qui peut être exprimé ci-dessous

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$$

Où q_e et C_e ont les mêmes significations que celles indiquées ci-dessus. K_F et n sont des constantes empiriques et dépendent de plusieurs facteurs [81].

Les modèles cinétiques de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre ont été utilisés pour mieux comprendre la cinétique d'adsorption. Le modèle de pseudo-premier ordre peut être exprimé comme suit:

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

Où q_e et q_t sont les quantités d'adsorption à l'équilibre et au temps t , et k_1 est la constante de vitesse pour le modèle pseudo-premier ordre (min^{-1})

Le modèle de pseudo-second ordre à la forme:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2$$

Où k_2 est la constante de vitesse du modèle de pseudo-second ordre ($\text{g} / \text{mg.mn}$) [82].

Conclusion:

L'eau est indispensable à la vie humaine grâce à son utilisation quotidienne. Ainsi la présence d'éléments comme le fluor à de faibles concentrations dans l'eau est indispensable à la minéralisation des dents, par contre lorsque la concentration est élevée, elle peut entraîner de graves maladies. Pour lutter contre ce problème d'excès de fluor dans les eaux naturelles, plusieurs techniques d'élimination ont été adoptées par les scientifiques, parmi lesquelles l'adsorption sort du lot grâce à ses remarquables résultats. L'utilisation d'une argile comme adsorbant permet de diminuer considérablement la quantité excessive de fluor dans les eaux, pour qu'il puisse respecter les normes.

Références

- [1]Gnon TANOUAYI, Kissao GNANDI, Kamilou OURO-SAMA, Housséni AHOUDI, HodabaloDhéoulabaSOLITOKÉ, Tchaa Ezzo-Essinam BADASSAN, A.YawoviNYAMETSO et Aduayi-AkuéAdotéAGBEKO. «Défluoruration des eaux à l'aide des résidus du traitement des phosphates naturels et des argilites feuilletées», Déchets Sciences et Techniques - N°73 - Mai (2017).
- [2] Kamble, S. P., Dixit, P., Rayalu, S. S., &Labhsetwar, N. K. Defluoridation of drinking water using chemically modified bentonite clay. *Desalination*, 249(2), (2009), 687–693
- [3] Dehbandi, R., Moore, F., &Keshavarz. «Geochemical sources, hydrogeochemical behavior, and health risk assessment of fluoride in an endemic fluorosis area, central Iran. *Chemosphere*», 193(2018), 763–776.
- [4] Achour, S., &Youcef, L. «Défluoridation of the Algerian north Sahara waters by adsorption onto local bentonites. *International Journal of Environmental Studies*, 66(2),(2009), 151–165».
- [5] Petersen, P. E. The World Oral Health Report 2003: continuous improvement of oral health in the 21st century - the approach of the WHO Global Oral Health Programme. *Community Dentistry and Oral Epidemiology*, 31(s1), (2003), 3–24.
- [6] Watt, R. G. Social determinants of oral health inequalities: implications for action. *Community Dentistry and Oral Epidemiology*, 40, (2012), 44–48.
- [7] Rabier, C., Somé, N.A, Faye, A, Sy M.H, Yam, A.A, Biagui, E.P, ThiamB. Epidemiological study: impact of fluorides ingestion from drinking water on the health of 5rural community district's inhabitants of Senegal, *Journal des Sciences et Technologie (7) 2* , (2008), 7 – 12
- [8] Mohammad KashifUddina,b,,Sameh S. Ahmedc,d,, Mu. Naushade. A mini update on fluoride adsorption from aqueous medium using clay materials. *Desalination and Water Treatment*, 145 (2019) 232–248
- [9]Tor, A. Élimination du fluorure d'une solution aqueuse à l'aide de la montmorillonite. *Desalination*, 201 (1-3),(2006), 267-276.

- [10] Karthikeyan, M., Satheesh Kumar, K. K., & Elango, K. P. Conducting polymer/alumina composites as viable adsorbents for the removal of fluoride ions from aqueous solution. *Journal of Fluorine Chemistry*, 130(10), (2009), 894–901.
- [11] Kamyaparashar, Niladri Ballav, Sushanta Debnath, Kriveshini Pillay, Arjun Maity. –Rapid and efficient removal of fluoride ions from aqueous solution using a polypyrrole coated hydrous tin oxide nanocomposite.”476 (2016) 103–118
- [12] Hernández-Montoya, V., Ramírez-Montoya, L. A., Bonilla-Petriciolet, A., & Montes-Morán, M. A. « Optimizing the removal of fluoride from water using new carbons obtained by modification of nut shell with a calcium solution from *egg shell*. *Biochemical Engineering Journal*, 62, (2012), 1–7.
- [13] Diawara C. K., Paugam L., Pontié M., Schlumpf J. P., Jaouen P. et Quémeneur F. *Separation Science and Technology*; 400:(2005), 3339-3347.
- [14] Hu, C.-Y., Lo, S.-L., & Kuan, W.-H. –Simulation the kinetics of fluoride removal by electrocoagulation (EC) process using aluminum electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, 145(1-2), (2007), 180–185
- [15] Wu, H.-X., Wang, T.-J., Chen, L., Jin, Y., Zhang, Y., & Dou, X.-M. –The Roles of the Surface Charge and Hydroxyl Group on a Fe–Al–Ce Adsorbent in Fluoride Adsorption. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(9), (2009), 4530–4534.
- [16] Meenakshi, S.; Viswanathan, N. Identification of selective ion exchangers in for fluoride sorption. *J. Colloid Interface Sci.*308,(2007),438–450.
- [17] Viswanathan, N., & Meenakshi, S. Role of metal ion incorporation in ion exchange resin on the selectivity of fluoride. *Journal of Hazardous Materials*, 162(2-3),(2009), 920–930.
- [18] Brindha, K. and Elango, L. –Fluoride in Groundwater: Causes, Implications and Mitigation Measures. In: Monroy, S.D. (Ed.), *Fluoride Properties, Applications and Environmental Management*, (2011), 111-136.
- [19] Ghosh, A., Mukherjee, K., Ghosh, S. K., & Saha, B. Sources and toxicity of fluoride in the environment. *Research on Chemical Intermediates*, 39(7), (2012), 2881–
- [20] Camargo, J. A. Fluoride toxicity to aquatic organisms: a review. *Chemosphere*, 50(3), (2003), 251–264.
- [21] Mohapatra, M., Anand, S., Mishra, B. K., Giles, D. E., & Singh, P. Review of fluoride removal from drinking water. *Journal of Environmental Management*, 91(1), (2009), 67–77
- [22] L. H. Weinstein, A. Davison, *Fluorides in the Environment: Effects on Plants and Animals*, First edition. Wallingford, Oxon, UK; Cambridge, MA, USA: CABI, (2003).
- [23] R. Liteplo, *Fluorides*. Geneva: World Health Organization, (2002).

- [24] Sujatha, D. Fluoride levels in the groundwater of the south-eastern part of Ranga Reddy district, Andhra Pradesh, India. *Environmental Geology*, 44(5), (2003), 587–
- [25] Mukherjee, I., & Singh, U. K. Groundwater fluoride contamination, probable release, and containment mechanisms: a review on Indian context. *Environmental Geochemistry and Health*. (2018)
- [26] Pope, G. A. Weathering in the Tropics, and Related Extratropical Processes. *Treatise on Geomorphology*, 4.11, (2013), 179–196
- [27] Fuge, R. Fluorine in the environment, a review of its sources and geochemistry. *Applied Geochemistry*, 100,(2019), 393–406
- [28] W. D'Alessandro, « Human fluorosis related to volcanic activity: a review », in *Environmental toxicology*, Kungolos A.G., Brebbia C.A., Samaras C.P., WIT Press Southampton, UK, (2006), 21-30.
- [29] Heikens, A., Sumarti, S., van Bergen, M., Widianarko, B., Fokkert, L., van Leeuwen, K., & Seinen, W. The impact of the hyperacid Ijen Crater Lake: risks of excess fluoride to human health. *Science of The Total Environment*, 346(1-3),(2005), 56–69.
- [30] Singh, G., Kumari, B., Sinam, G., Kriti, Kumar, N., & Mallick, S. Fluoride distribution and contamination in the water, soil and plants continuum and its remedial technologies, an Indian perspective– a review. *Environmental Pollution*, 239,(2018), 95–108
- [31] M. G. García et L. Borgnino, « Chapitre 1: Fluoride in the Context of the Environment », in *Fluorine*, (2015), 3-21.
- [32] Weitkamp, J., & Traa, Y. Isobutane/butene alkylation on solid catalysts. Where do we stand? *Catalysis Today*, 49(1-3),(1999), 193–199.
- [33] Murphy, C. D. Biodegradation and biotransformation of organofluorine compounds. *Biotechnology Letters*, 32(3),(2009).
- [34] Boutonnet, J.C., Bingham, P., Calamari, D., Rooij, C.de, Franklin, J., Kawano, T., Libre, J.-M., McCulloch, A., Malinverno, G., Odom, J.M., Rusch, G.M., Smythe, K., Sobolev, I., Thompson, R., Tiedje, J.M., .Environmental risk assessment of trifluoroacetic acid. *Human Ecol. Risk Assess.* 5, (1999), 59-124.
- [35] Andreas Schuld PFPC. Fluoride: propaganda & Reality: A translated summary of the main arguments against fluoridation , with all documented datas and references , written by Andreas Schuld , President of parents of Fluoride Poisoned Children (PFPC).(2000)
- [36] Diémé, M. M., Hervy, M., Diop, S. N., Gérente, C., Villot, A., Andres, Y., & Diawara, C. K. Sustainable Conversion of Agriculture and Food Waste into Activated Carbons Devoted to

Fluoride Removal from Drinking Water in Senegal. *International Journal of Chemistry*, 8(1),(2015), 8.

[37] Swan E. Dietary fluoride supplement protocol for the millennium. *J Can Dent Assoc*, 66,(2000), 362-3.

[38] Amalraj, A., & Pius, A. Health risk from fluoride exposure of a population in selected areas of Tamil Nadu South India. *Food Science and Human Wellness*, 2(2),(2013)

[39] A .A Yam, C RABIER, N A SOME, E Paul BIAGUI) Secrétariat National BP 439 Dakar Enquête Epidémiologique Impact du fluor ingéré via les eaux de boisson sur la santé des populations de 5 Communautés Rurales des départements de Fatick, Mbour Validation - Mai (2009)-

[40] Viswanathan G., Jaswanth A., Gopalakrishnan S., Siva ilango S., AdityaG. Determining the optimal fluoride concentration in drinking water for fluoride endemic regions in South India. *Science of the Total Environment* 407, (2009), 5298–5307.

[41] Pontie, M., Dach, H., Lhassani, A., & Diawara, C. K. Water defluoridation using nanofiltration vs. reverse osmosis: the first world unit, Thiadiaye (Senegal). *Desalination and Water Treatment*, 51(1-3),(2013), 164–168

[42] Farcy M., Doucouré A., Diawara C.K., Perrier L.M. Systèmes membranaires de potabilisation de l'eau dans les villages et centres non viabilisés: Résultats obtenus en Thaïlande sur système Pall Aria TM AX, au Sénégal sur module Disc Tube TM par nanofiltration et autres opportunités pour l'Afrique. *Journal des Sciences et Technologies* (7 - 2), (2008), 51 – 56

[43] Memotec, l'élimination du fluor dans l'eau destinée à la consommation humaine, révision 1,(5), (2006),1-2,

[44] D. Raja Reddy, Neurology of endemic skeletal fluorosis. *Neurol. India* 57,(2009), 7–12

[45] Diouf, M., Cisse, D., Lo, C. M. M., Ly, M., Faye, D., & Ndiaye, O. Femme enceinte vivant en zone de fluorose endémique au Sénégal et faible poids du nouveau-né à la naissance : étude cas-témoins. *Revue d'Épidémiologie et de Santé Publique*, 60(2),(2012), 103–108.

[46] Lounici .H ,Adour.L , Ghrib H, Belhocine.D, Mameri.N, Le fluor dans l'eaux potable et la fluorose, (2000) 20000605

[47] Imran Ali , , Zeid A. ALOthman , Mohd Marsin Sanagi Green Synthesis of Iron Nano-Impregnated Adsorbent for Fast Removal of Fluoride from Water 211 (2015) 457–465

[48] Sanghratna S. Waghmare and Tanvir Arfin. Fluoride Removal from Water by various techniques: Review. 2(9),(2015)

- [49] Kabay, N., Arar, Ö., Samatya, S., Yüksel, Ü., & Yüksel, M. Separation of fluoride from aqueous solution by electrodialysis: Effect of process parameters and other ionic species. *Journal of Hazardous Materials*, 153(1-2), (2008), 107–113
- [50] Zeni, M., Riveros, R., Melo, K., Primieri, R., & Lorenzini, S. Study on fluoride reduction in artesian well—water from electrodialysis process. *Desalination*, 185(1-3), (2005), 241–244.
- [51] Kéba Diawara, C., Paugam, L., Pontié, M., Pierre Schlumpf, J., Jaouen, P., & Quéméneur, F. Influence of Chloride, Nitrate, and Sulphate on the Removal of Fluoride Ions by Using Nanofiltration Membranes. *Separation Science and Technology*, 40(16), (2005), 3339–
- [52] Tahaikta M., El Habbania R., AitHaddoua A., Acharya I., Amora Z., Takya M., Alamib A., Boughribab A., Hafsib M., Elmidaouia A. Fluoride removal from groundwater by nanofiltration. *Desalination* 212, (2007), 46–53.
- [53] Bannoud A.H. Elimination de la dureté et des sulfates contenus dans les eaux par nanofiltration. *Desalination* 137 (2001), 133-139.
- [54] Ndiaye, P. I., Moulin, P., Dominguez, L., Millet, J. C., & Charbit, F. Removal of fluoride from electronic industrial effluent by RO membrane separation. *Desalination*, 173(1), (2005), 25–32.
- [55] Sunil J. Wimalawansa, MD, PhD, MBA, FACE, FACP, FRCP, FRCPath, DSc. Purification of Contaminated Water with Reverse Osmosis: Effective Solution of Providing Clean Water for Human Needs in Developing Countries 3(12), (2013)
- [56] Vasudevan, S., Kannan, B. S., Lakshmi, J., Mohanraj, S., & Sozhan, G. Effects of alternating and direct current in electrocoagulation process on the removal of fluoride from water. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 86(3), (2010), 428–
- [57] Desjardins Raymond: Le traitement des eaux, Edition de l'école polytechnique de Montréal, (1997), 182- 188-189-238
- [58] Martyna Grzegorzek, Katarzyna Majewska-Nowak, Arif Eftekhar Ahmed. Removal of fluoride from multicomponent water solutions with the use of monovalent selective ion-exchange membranes, (2020), 722
- [59] Bannoud, A. H., & Darwich, Y. Elimination des ions fluorures et manganèses contenus dans les eaux par nanofiltration. *Desalination*, 206(1-3), (2007), 449–456
- [60] Y. Xu, A. Ning and J. Zhao, *Journal of Colloid and Interface Science*, 235, (2001), 66-
- [61] Zhu, X., Li, J., Luo, J., Jin, Y., & Zheng, D. Removal of cadmium (II) from aqueous solution by a new adsorbent of fluor-hydroxyapatite composites. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 70, (2017), 200–208.

- [62] Lv, L., He, J., Wei, M., & Duan, X. Kinetic Studies on Fluoride Removal by Calcined Layered Double Hydroxides. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45(25), (2006), 8623–8628.
- [63] K.W. Stephen, Différentes méthodes de fluoruration (sels, lait, comprimés, bains de bouche et gels), *LQ.O.S*, N°19, (1980) 53.
- [64] Thakre, D., Jagtap, S., Bansiwala, A., Labhsetwar, N., & Rayalu, S. Synthesis of La-incorporated chitosan beads for fluoride removal from water. *Journal of Fluorine Chemistry*, 131(3), (2010), 373–377.
- [65] Tripathy, S. S., Bersillon, J.-L., & Gopal, K. Removal of fluoride from drinking water by adsorption onto alum-impregnated activated alumina. *Separation and Purification Technology*, 50(3), (2006), 310–317
- [66] Bhatnagar, A., Kumar, E., & Sillanpää, M. Fluoride removal from water by adsorption—A review. *Chemical Engineering Journal*, 171(3), (2011), 811–840.
- [67] Lounici H., Addour L., Belhocine D., Grib H., Nicolas S., Bariou B., Mameri N. Study of a new technique for fluoride removal from water. *Journal of Desalination* 114 (1997) 241–251.
- [68] Alhassan, S. I., Huang, L., He, Y., Yan, L., Wu, B., & Wang, H. Fluoride removal from water using alumina and aluminum-based composites: A comprehensive review of progress. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, (2020), 1–35
- [69] Rafique, A., Awan, M. A., Wasti, A., Qazi, I. A., & Arshad, M. Removal of fluoride from drinking water using modified immobilized activated alumina. *Journal of Chemistry*, (386476), (2013), 1-7.
- [70] Puri, B. K., & Balani, S. Trace determination of fluoride using lanthanum hydroxide supported on alumina. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 35(1), (2000), 109–121
- [71] Adour L. Amélioration de la capacité d'adsorption des ions fluorures sur alumina active par application du potentiel électrique. *Memoire de Magistère. Ecole Nationale Polytechnique d'Alger*, (1996).
- [72] Sami Guiza, Houda Hajji, Mohamed Bagane. External mass transport process during the adsorption of fluoride from aqueous solution by activated clay, 22, (2019), 161-168
- [73] Thakre, D., Rayalu, S., Kawade, R., Meshram, S., Subrt, J., & Labhsetwar, N. Magnesium incorporated bentonite clay for defluoridation of drinking water. *Journal of Hazardous Materials*, 180(1-3), (2010), 122–130.

- [74] Naghizadeh, A., &Gholami, K. Bentonite and montmorillonite nanoparticles effectiveness in removal of fluoride from water solutions. *Journal of Water and Health*, 15(4),(2017), 555–565.
- [75] Kau, P.M.H., Smith, D.W. and Binning, P., Experimental sorption of fluoride by kaolinite and bentonite. *Geoderma*, **84**, (1998),89–108.
- [76] Vinati, A., Mahanty, B., &Behera, S. K. Clay and clay minerals for fluoride removal from water: A state-of-the-art review. *Applied Clay Science*, 114, (2015), 340–
- [77] Wang, W. Xu, L. Chen, Y. jia, L. Wang, X. Huang and J. Liu, Excellent fluoride removal performance by CeO₂–ZrO₂ nanocages, *Chem. Eng. J.*, , 231, (2013),198–205
- [78] Chen, P., Wang, T., Xiao, Y., Tian, E., Wang, W., Zhao, Y., ... Luo, X. Efficient fluoride removal from aqueous solution by synthetic Fe Mg La tri-metal nanocomposite and the analysis of its adsorption mechanism. *Journal of Alloys and Compounds*, 738, (2018),118–129.
- [79] Yang C.L., Dluhy R., Electrochemical generation of aluminium sorbent for fluoride adsorption, *J. of Hazardous Materials*, 94(3), (2002), 239.
- [80] Karthikeyan, M., Satheesh Kumar, K. K., &Elango, K. P. Studies on the defluoridation of water using conducting polymer/montmorillonite composites. *Environmental Technology*, 33(7), (2012),733–
- [81] Yu, X., Tong, S., Ge, M., &Zuo, J. Removal of fluoride from drinking water by cellulose@hydroxyapatitenanocomposites. *Carbohydrate Polymers*, 92(1), (2013), 269–275.
- [82] R.L. Tseng, F.C. Wu, R.S. Juang, Characteristics and applications of the Lagergren's first-order equation for adsorption kinetics, *J. Taiwan Instit.Chem. Eng.* 41 (2010), 661–669.

CHAPITRE II : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE NANOCOMPOSITE À BASE DE POLYMETHYLPYRROLE ET D'ARGILE POUR LE TRAITEMENT DU FLUOR CONTENU DANS LES EAUX DE ROBINET DE KAOLACK (SENEGAL)

Introduction

Le fluor est un élément fréquemment présent dans les eaux souterraines. Cependant, son excès dans les eaux en approvisionnement engendre des effets néfastes tels que la destruction de l'émail des dents, le développement de maladies telles que l'ostéoporose, des troubles cardiaques et psychiques, des cancers de la peau et même des effets génétiques. De ce fait, pour éviter ces effets toxiques, différentes normes ont été fixées par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) dans le but de limiter la concentration maximale en fluor de l'ordre de 1,5 mg/L. Pour faire face aux problèmes de santé liés à la consommation des eaux excessivement fluorées, il est nécessaire de développer des techniques de traitement de ces eaux. Par ailleurs, la technique par adsorption est largement étudiée dans la littérature, et de nombreux matériaux sont évalués en tant qu'adsorbants. Le choix d'une technique basée sur la sélection d'adsorbants issus de matériaux nanocomposites est primordial en raison de leur grande stabilité chimique, leur non toxicité, leurs propriétés électriques, électroniques, optiques, une conductivité électrique modifiable et à leur large capacité d'adsorption.

La taille de leurs particules fines, leur structure en feuillets et leur grande surface spécifique sont les principales propriétés qui leur confèrent une importante capacité d'adsorption.

Notre étude porte sur le développement d'un processus simple, non coûteux et rapide via la fabrication de polymères nanocomposites à base de polyméthylpyrrole et d'argile en vue de leur application aux traitements des eaux contenant du fluor. Dans ce présent travail, nous allons déterminer les conditions optimales d'utilisation de ces nanocomposites sur des solutions synthétiques de fluorure dans le but d'une application dans les eaux de robinet de quelques quartiers de la ville de Kaolack.

I- Partie expérimentale

I-1 Matériels et produits

I-1-1 Produit

Nous avons utilisé comme produit une argile, la montmorillonite K-10(poudre blanche), le methyl-pyrrole (99%), du chlorure d'hydrogène (HCl) à 99% pur, de l'hydroxyde de sodium (NaOH) (solide), du fluorure de sodium NaF, le réactif SPADNS, réactif pour fluorure. Tous ces produits ont été fournis par Sigma Aldrich et utilisés comme reçus.

II-1-2 Matériels

Le Tableau 3 décrit les différents appareils utilisés et leurs fonctionnalités selon les objectifs proposés.

Tableau 3: Ensemble d'appareils utilisés et leurs usages techniques

Nom	Appareil
pH-mètre pH/mV/°C eutech pH700. Cet appareil est équipé d'une électrode vitreuse, d'un écran LCD donnant les valeurs du pH. Il permet de connaître le pH des différentes solutions étudiées	
Conductimètre de paillasse CON700EUTECH qui est équipé d'un écran numérique, d'une cellule de conductivité, d'un statif porte-électrode. Il permet de déterminer la conductivité du milieu analytique	
Balance électronique comprend un écran de lecture, un plateau. Elle permet d'avoir une meilleure précision sur les mesures obtenues en particulier pour les petites pesées et une lecture directe.	

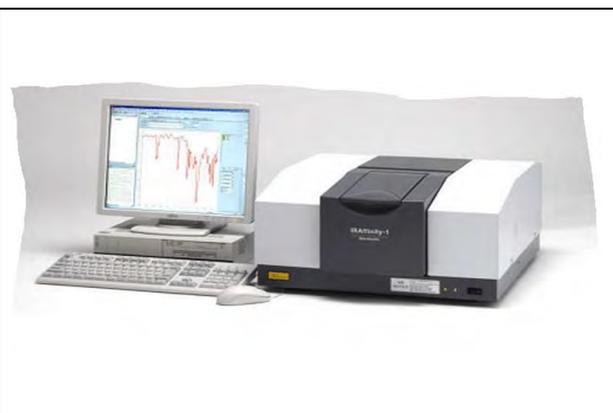
Agitateur magnétique chauffant appelé IKA plate (RCT digital) comprenant une plaque chauffante circulaire en alliage d'aluminium, Appareil permettant d'homogénéiser par agitation et de chauffer les solutions.



Spectrophotomètre d'adsorption dénommé MultiDirect. Cet appareil est équipé d'un écran numérique, de cuves, chambre. Pour la mesure du fluorure on sélectionne le code 170. La gamme de mesure varie de 0,05 à 2mg/L de F, ce qui nécessite une dilution de l'échantillon à mesurer si la concentration est supérieure à 2mg/L.



La spectroscopie infrarouge mesure l'excitation vibrationnelle des atomes autour des liaisons qui les unissent. Cette technique permet de déterminer les groupements fonctionnels présents dans la structure d'un composé. Chaque liaison présente des vibrations caractéristiques de fréquence bien déterminée.



I-2 Synthèse et caractérisation du nanocomposite à base de polyméthylpyrrole et d'argile (PMPy-Arg)

La synthèse du nanocomposite à base de polyméthylpyrrole et d'argile est réalisée en effectuant une prise de 10mL de notre milieu électrolytique contenant une masse de l'argile montmorillonite K-10, de HCl (0,1N) dans lequel on ajoute le méthylpyrrole, à une concentration finale de 10^{-1} M. L'ensemble est mis dans un bécher placé sur un agitateur magnétique (300 tours) pendant 15 minutes. Après agitation la solution est filtrée à l'aide d'un papier filtre puis séchée pendant 16 heures.

L'étude des caractéristiques électrochimiques du nanocomposite PMPy-Arg et du polymère polyméthylpyrrole ne contenant pas de l'argile, électrodéposé sur platine se fait par voltammétrie cyclique entre -0,6 et 1 V/Ag/AgCl à une vitesse de balayage de 100 mV/s pendant 10 cycles

I-3 Description des conditions d'adsorption

Des solutions synthétiques de différentes concentration: 1 mg/L, 2 mg/L, 2,9 mg/L, 3 mg/L, 4 mg/L en fluor sont préparées à l'aide d'une solution mère de 10 g/L de NaF. Ces solutions nous permettront de faire une étude détaillée pour évaluer les performances du nanocomposite PMPy-Arg.

La cinétique d'adsorption de l'adsorbat sur l'adsorbant permet de déterminer le temps de contact adsorbant-adsorbat nécessaire pour obtenir l'équilibre d'adsorption. Pour cela on verse dans chaque bécher 1g de l'adsorbant dans 50 mL d'une solution de concentration en fluor égal à 2,9 mg/L, à pH égal à 5,28; l'ensemble est agité pendant des intervalles de temps bien définis, à la température ambiante. Les solutions sont ensuite récupérées puis filtrées avant d'être étudiées par un spectrophotomètre pour connaître la concentration finale en fluor.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \times V \quad \text{Equation 1}$$

Avec :

q_e : la quantité de polluant adsorbée (mg/g),

C_0 : la concentration initiale (mg/L),

C_e : la concentration d'équilibre du polluant dans la phase aqueuse (mg/L),

m : la masse de l'adsorbant (g),

V : le volume de la solution (L).

Le pourcentage d'adsorption R est obtenu suivant l'équation:

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100$$

C₀ : la concentration initiale (mg/L),

C_e : la concentration d'équilibre du polluant dans la phase aqueuse (mg/L)

Deux modèles cinétiques ont été utilisés pour étudier le comportement cinétique des fluorures à la surface de l'adsorbant, à savoir le modèle cinétique de pseudo premier ordre et le modèle cinétique de pseudo-second ordre.

Le modèle de pseudo-premier ordre

Ce modèle a été proposé par Lagergren (1898) selon l'équation suivante:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k_1}{2,303}\right) t$$

q_t est la quantité de soluté adsorbé au temps t, q_e (mg/g) la quantité de soluté adsorbé à l'équilibre et k₁ (min⁻¹) une constante cinétique.

Le modèle de pseudo-second ordre

Ce modèle a été développé par Ho et Mckay et suit la capacité d'adsorption sur toute la gamme du processus d'adsorption. La forme linéaire du pseudo-second ordre peut être exprimée par :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

Où k₂ (g.mg⁻¹.min⁻¹) représente la constante de vitesse à l'équilibre.

La détermination des paramètres thermodynamiques est très importante pour mieux comprendre l'effet de la température sur l'adsorption. Les variations de l'énergie libre de Gibbs (ΔG⁰), de l'enthalpie (ΔH⁰), et de l'entropie (ΔS⁰) pour le processus d'adsorption sont obtenues par les équations suivantes:

$$\ln k_0 = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT}$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln k_0$$

Avec

$$k_0 = a \cdot \frac{Q_e}{C_e}$$

R : la constante de gaz parfait ($8,314 \cdot 10^{-3}$ kJ /mol.K).

T : la température (K)

a : masse de l'adsorbant (g/L)

Le tracé de la courbe $\log(k_0)$ en fonction de $1/T$ nous a permis de déterminer les valeurs de ΔG^0 , ΔH^0 et ΔS^0 .

I-4 Méthode de traitement des eaux

A travers les solutions synthétiques préparées nous avons réalisé différentes expériences à savoir :

-La détermination du taux de fluor en introduisant dans une cuvette de 10mL à l'aide d'une seringue normalisée, 4 mL de l'eau à analyser puis 6 mL d'eau distillée. On place la cuve dans la chambre de mesure en y ajoutant 2 mL de réactif SPADNS.

- L'optimisation des paramètres d'adsorption du fluor par le nanocomposite (Équation 1) revient à déterminer la cinétique de la réaction en variant des paramètres tels que le pH en utilisant du NaOH (0,1N) et HCl (0,1N), la température (25, 50 et 55°C), la masse de l'adsorbant (nanocomposite), la concentration initiale du fluor.

Enfin, nous avons utilisé des eaux de robinet destinées directement à la consommation prises dans différents quartiers de la ville de Kaolack en vue de leur traitement.

II Résultats et discussion

II-1 Détermination pH du point de zéro charge (PZC)

Le pHPZC ou pH de point de charge nulle correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface du solide est nulle. Cette méthode (Zahaf 2017) [1], consiste à ajuster le pH des solutions aqueuses à différentes valeurs en ajoutant de l'acide chlorhydrique HCl et de l'hydroxyde de sodium NaOH (0,1N). On ajoute 1 g de l'adsorbant à chaque solution de volume 50mL. L'ensemble est laissé sous agitation pendant 3 heures et le pH final est alors noté. On trace d'abord la courbe du pH final en fonction du pH initial et en second lieu la droite d'équation pH final égal pH initial. Le point d'intersection entre les deux courbes correspond au pHPZC de notre matériau (Figure 6).

Le nanocomposite a un point isoélectrique égal à 5,8.

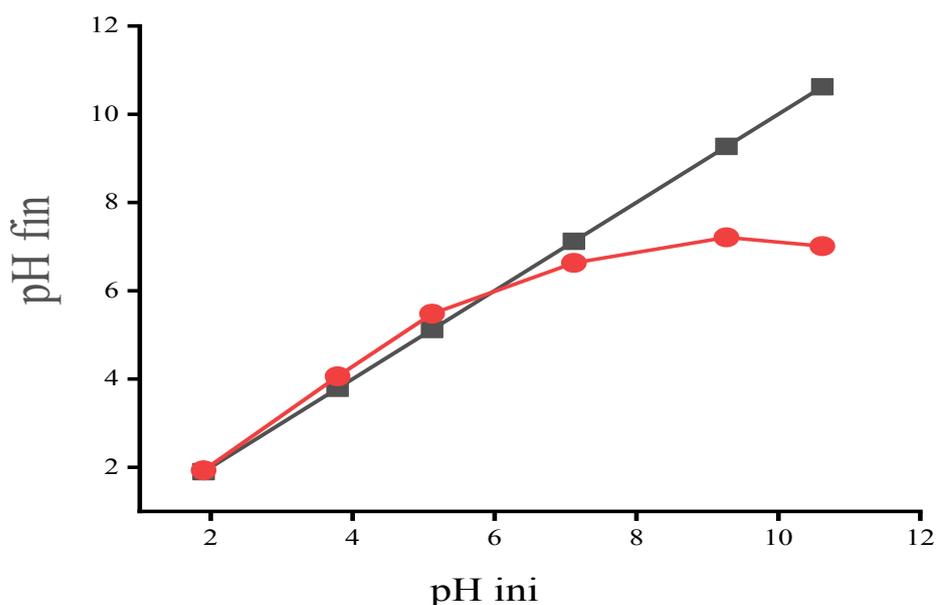


Figure 6: Courbe de détermination du pHPZC du nanocomposite PMPy-Arg

II.2 Caractérisation du nanocomposite

II.2.1 Par Méthode Spectroscopie IR

Les figures 7 et 8 représentent la spectroscopie infrarouge respectivement du PMPy-Arg et du PMPy. Dans la figure 7, la bande qui sort vers 1500cm^{-1} est attribuée à la vibration C-N-pyr [2], tandis que les bandes de Si-O-Si, Al-OH-Al qui se situent entre 1000 et 500cm^{-1} sont caractéristiques de la molécule de montmorillonite.

Dans la figure 7, la bande qui apparaît vers 3400cm^{-1} ($3400 - 3500\text{cm}^{-1}$) correspond à la vibration du groupement NH-pyrrole [3]. Elle est plus intense dans le cas de l'argile modifiée. Ces résultats montrent l'insertion du PMPy dans la structure de l'argile et indiquent que le PMPy a une longueur conjuguée plus courte que PMPy-Arg.

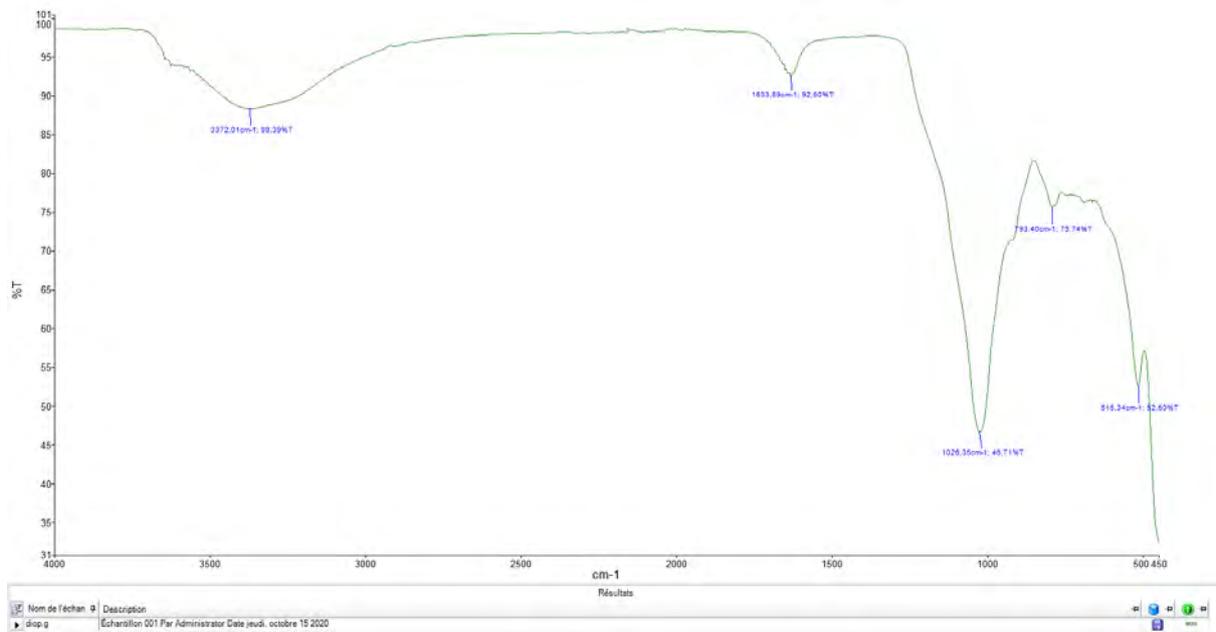


Figure 7: Spectre IR du nanocomposite PMPy-Arg

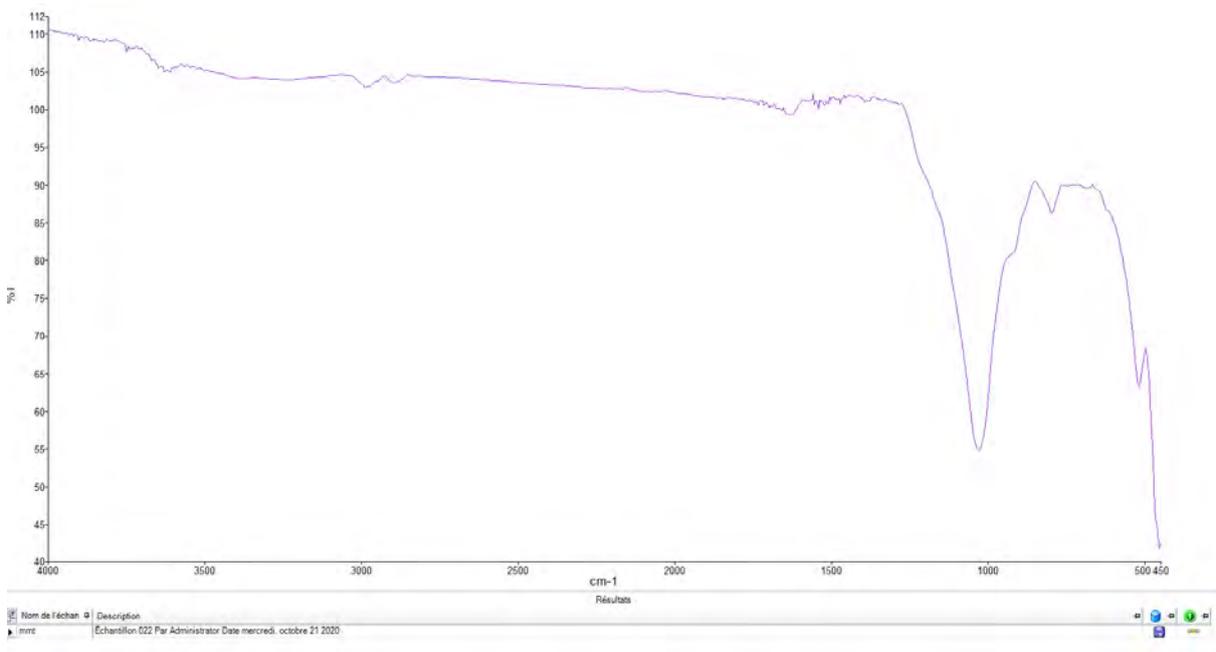


Figure 8: Spectre IR de la Montmorillonite

II-2-2 Par la méthode électrochimique

Les figures 9 et 10 présentent respectivement des films de polymères très homogènes de PMPy-Arg et PMPy. Ces films sont obtenus par voltammétrie cyclique, sur l'électrode de platine nue dans 10 mL de la solution électrolytique précédemment décrite. En effet, en

effectuant un balayage cyclique du potentiel entre $-0,6$ et 1 V/Ag/AgCl à la vitesse de balayage de 100 mV/s, nous observons la croissance de deux vagues d'oxydation et de réduction correspondant à l'obtention du film électroactif de couleur noire sur la surface de l'électrode de travail. L'étude de la courbe voltammétrique montre une augmentation des intensités du courant en fonction du nombre de cycles, indiquant la croissance régulière d'un film électroactif de polyméthylpyrrole sur l'électrode de platine nue. La figure 9 montre des valeurs d'intensités du film PMPy plus élevées que celles du film PMPy-Arg et que le film PMPy-Arg est moins conducteur que le PMPy. Ces résultats sont en corrélation avec la littérature [4] et confirment l'insertion de la chaîne de PMPy dans l'architecture de l'argile. L'insertion du PMPy dans la structure de l'argile entraîne une augmentation de la surface spécifique de l'adsorbant (PMPy-Arg).

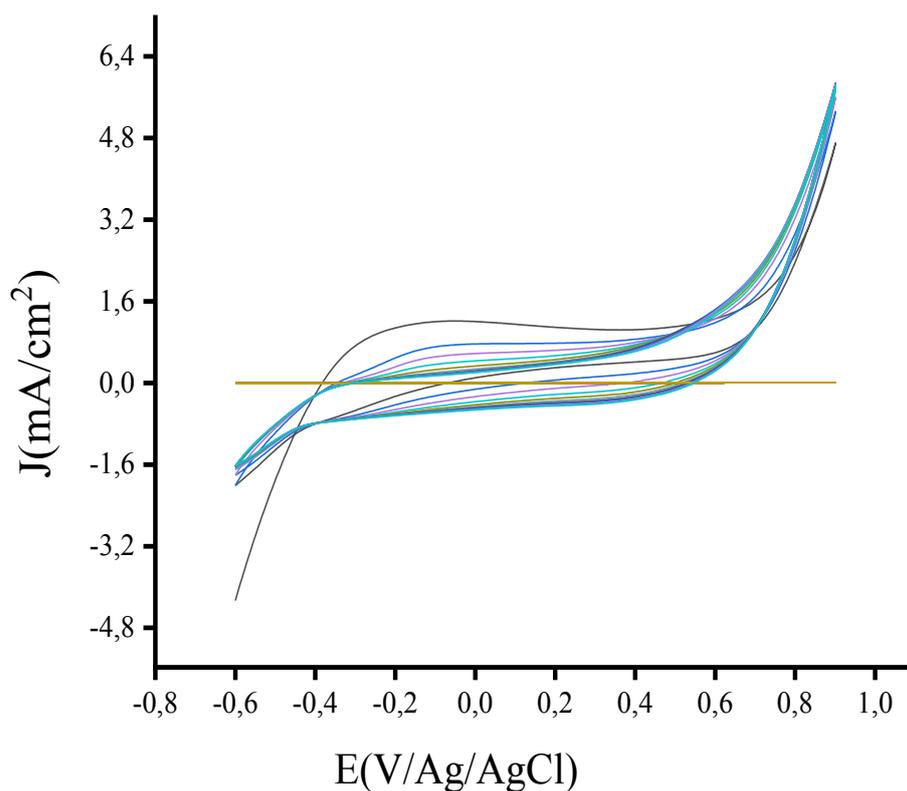


Figure 9: Voltammogrammes de l'électropolymérisation sur platine nue, à $v = 100$ mA/s, de $0,1$ M de 1-méthylpyrrole en milieu aqueux contenant $0,1$ N de HCl et $0,2$ (g) mmt

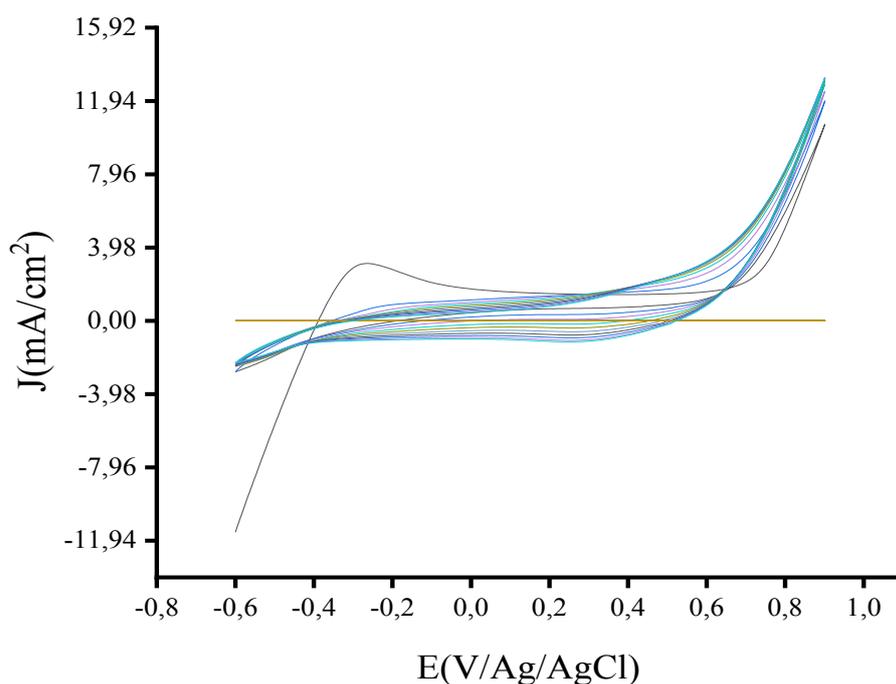


Figure 10: Voltammogrammes de l'électropolymérisation sur platine nue, à $v = 100\text{mA/s}$, $0,1\text{M}$ de 1-méthylpyrrole en milieu aqueux contenant $0,1\text{N}$ de HCl

II.3 Optimisation des paramètres de traitement

II-3-1 Effet du temps de contact (la cinétique d'adsorption)

La cinétique d'adsorption de l'adsorbant sur l'adsorbant permet de déterminer le temps de contact adsorbant-adsorbant nécessaire pour obtenir l'équilibre d'adsorption. Pour cela, 1g de l'adsorbant est versé dans un bécher contenant 50 mL d'une solution de fluor de concentration égale à $2,9\text{ mg/L}$ et de pH égal $5,28$.

La figure 11 montre la quantité de fluor adsorbée par PMPy-Arg en fonction du temps de contact. On observe sur cette figure une augmentation rapide de la quantité d'adsorption q_e qui tend ensuite vers une valeur constante. On constate qu'il y'a trois phases lors de la réaction d'adsorption. Une phase initiale, dans laquelle la quantité adsorbée augmente rapidement pendant 10 minutes. Ceci montre que la réaction d'adsorption est très rapide à la surface de l'adsorbant. Par contre dans la deuxième phase, on assiste à une migration des ions fluorures à partir de la surface vers les sites internes de l'adsorbant. Dans la dernière phase au de-là de 50 minutes on constate que la quantité adsorbée reste constante, indiquant le niveau d'équilibre c'est-à-dire la saturation des sites d'adsorption. Des résultats similaires ont été

obtenus par Goswami et Purkait, (2011) [5] et Danbature Wilson Lamayi et al (2018) [6], et montrent que le PMPy-Arg peut éliminer le fluor avec une quantité maximale de l'ordre de $0,105 \text{ mg.g}^{-1}$ au bout de 50 minutes.

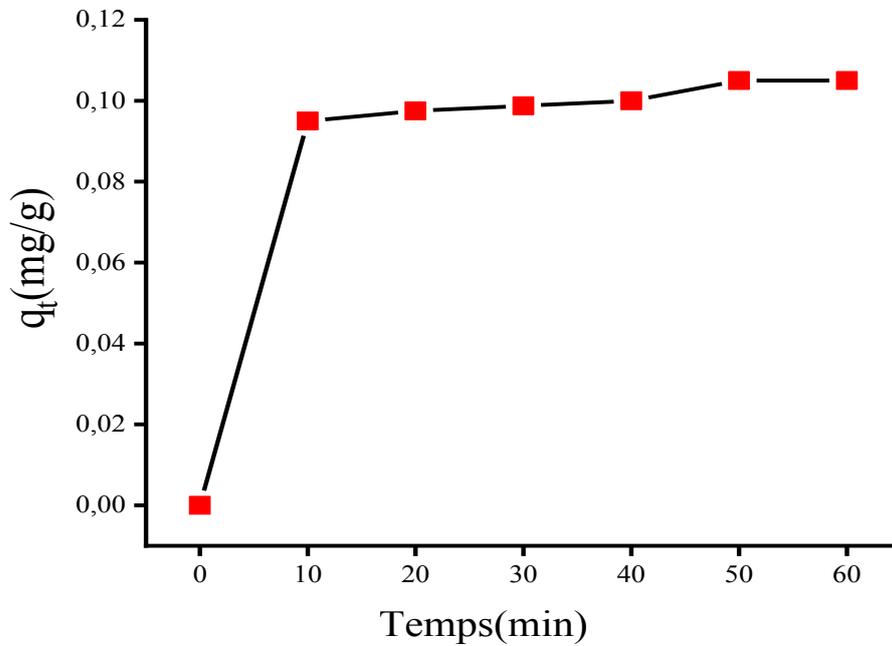


Figure 11: Effet du temps de contact de l'adsorption d'une concentration en fluor de 2,9 mg/L, à pH égal 5,28 par le PMPy-Arg

II-3-2 Cinétique d'adsorption du fluor

Cette étude nous permet de connaître le modèle cinétique décrit par le phénomène d'adsorption entre l'adsorbant et l'adsorbé. Pour cela, deux modèles cinétiques ont été utilisés pour étudier le comportement cinétique des fluorures à la surface de l'adsorbant, à savoir le modèle cinétique de pseudo premier ordre (Figure 12) et le modèle cinétique de pseudo-second ordre (Figure 13). Le tracé de la courbe $\log(q_e - q_t) = f(t)$ (Figure 12) montre que ce modèle n'est applicable que pour les 20 premières minutes. Dans le tableau 4, la valeur calculée $q_{e,cal} = 0,012 \text{ (mg/g)}$ (avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0,98774$) et la valeur expérimentale $q_{e,exp}$, égale à $0,105 \text{ (mg/L)}$, ne sont pas similaires, montrant que la cinétique de cette adsorption n'a pas suivi le modèle de pseudo premier ordre.

Par contre, dans la figure 13, on constate que la courbe est linéaire et le coefficient de corrélation $R^2 = 0,99672$ est proche de l'unité. La valeur de $q_{e,cal} = 0,106 \text{ (mg/g)}$ est en accord avec celle des données expérimentales. Ces données confirment que le modèle cinétique de

pseudo-second ordre est le plus fiable pour décrire l'adsorption de fluor par le nanocomposite. Des résultats similaires ont été obtenus par Guo et Reardon, (2012) [7] et Ma et al (2011) [8].

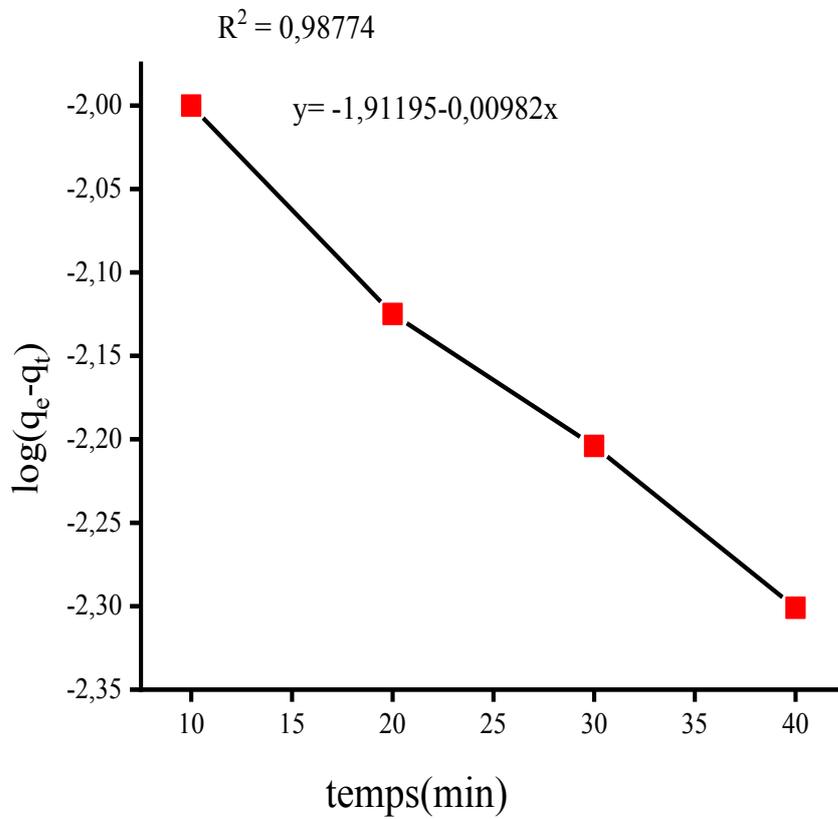


Figure 12: Courbe de pseudo-premier ordre

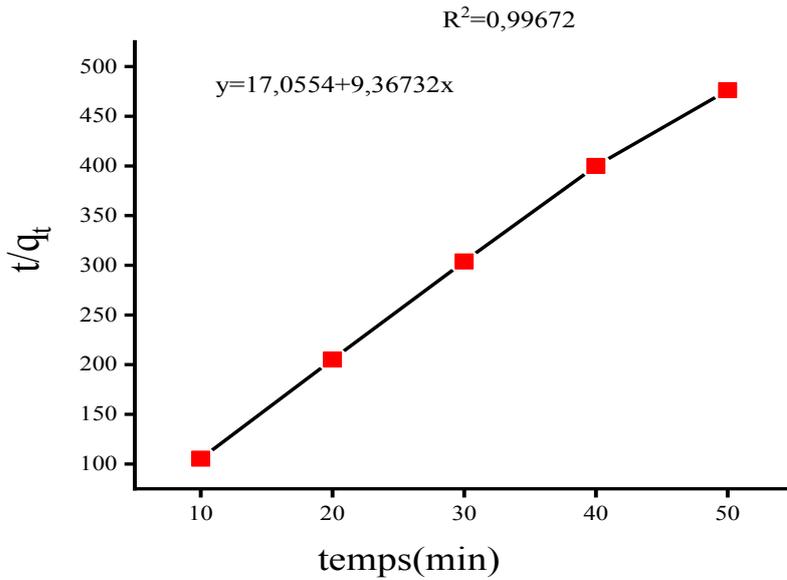


Figure 13: Courbe de pseudo-second ordre

Tableau 4: Paramètres calculés selon le modèle du premier ordre, modèle du second ordre de l'adsorption de fluor

Pseudo 1 ^e ordre	$q_e = 0,012$ (mg/g)	k_1 (0,0226 min ⁻¹)	$R^2 = 0,98774$
Pseudo 2 nd ordre	$q_e = 0,106$ (mg/g)	k_2 (5,22 g/mgmin)	$R^2 = 0,99672$
Expérimentale	$q_e = 0,105$ (mg/L)		

II-3-3 Effet de la masse du nanocomposite

Cette étude a été réalisée en utilisant les mêmes conditions opératoires indiquées dans la partie cinétique d'adsorption. La masse du nanocomposite est comprise entre 500 et 1750 mg. Le temps de contact correspond au temps d'équilibre déterminé préalablement par l'étude cinétique. La figure 14 illustre l'influence de la quantité d'adsorbant sur la concentration en fluorures adsorbés. Cette figure montre que l'augmentation de la dose de l'adsorbant entraîne une augmentation du pourcentage d'élimination (R %) de l'adsorbat. Ceci est conforme à l'attente que des doses d'adsorbant plus élevées entraîneront des valeurs de q_e plus faibles. L'augmentation du taux d'adsorption est évidemment due à l'augmentation du nombre de sites disponibles pour l'adsorption.

Ces résultats montrent que l'augmentation de la dose en adsorbant est proportionnelle à la concentration de groupes hydroxyle sur la surface de la montmorillonite [9, 10].

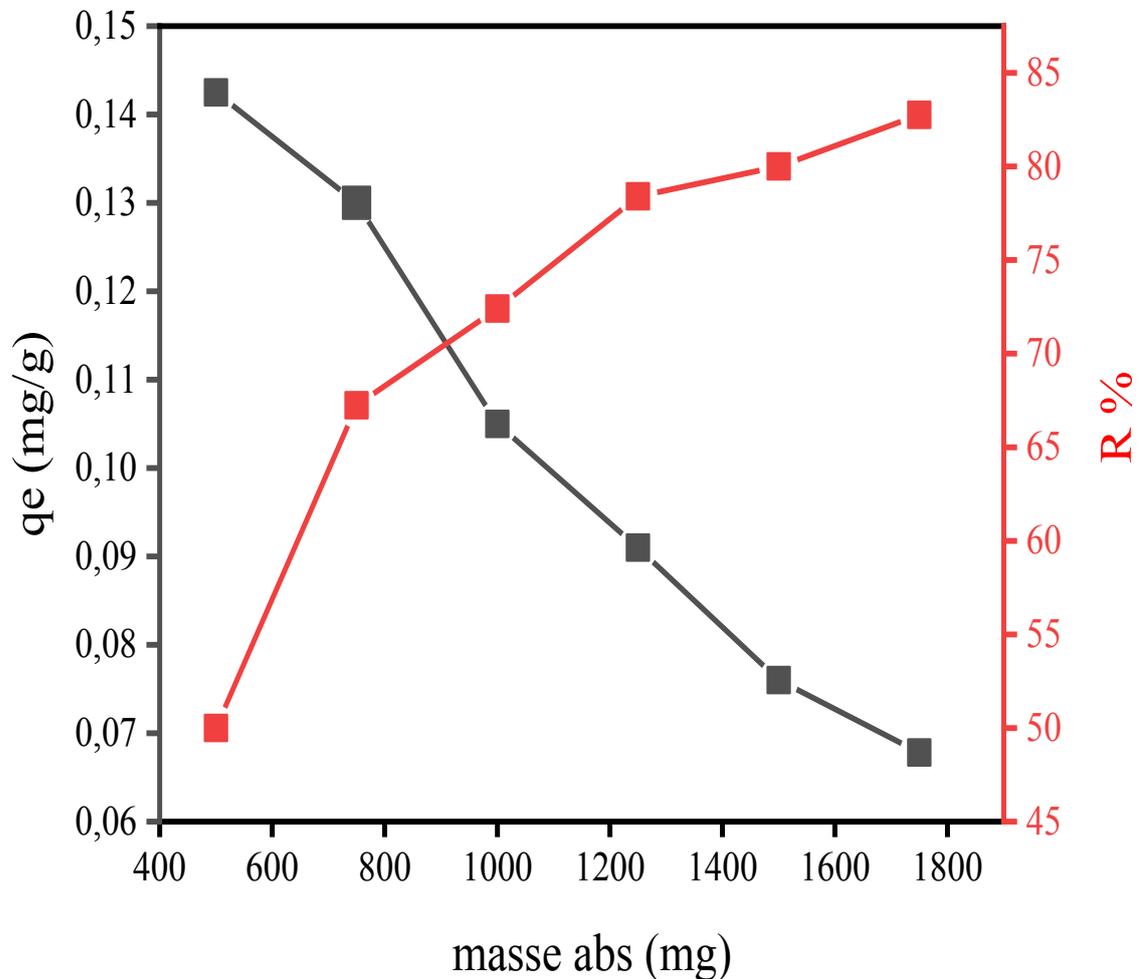


Figure 14: Effets de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption du fluor

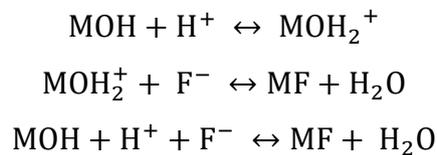
II-3-4 Effet du pH

L'effet du pH de la solution sur l'élimination des fluorures par le nanocomposite a été abordé en utilisant les mêmes conditions opératoires que celles de l'étude cinétique. Le pH exploré varie entre 1 et 11 en utilisant HCl 0,1 N et NaOH 0,1 N. Le temps d'agitation est celui correspondant au temps d'équilibre déterminé à travers l'étude cinétique. Le pH peut représenter un paramètre fondamental dans le déroulement de la réaction de fixation des

fluorures sur le nanocomposite. La figure 15 montre l'évolution des quantités d'adsorption du fluor en fonction de la variation du pH.

On constate à travers la courbe, que la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation du pH en milieu acide et diminue quand le pH augmente en milieu basique. Ceci peut s'expliquer par le fait que les argiles sont caractérisées par la présence de trois sites actifs localisés en bordure des feuillets, les deux groupements hydroxyles de surface qui sont les groupes silanols (SiOH), les groupes aluminols (AlOH) et les acides de Lewis. Ces groupes peuvent capter ou céder un proton selon le pH du milieu.

En milieu acide le pH est inférieur au pH isoélectrique, la surface de l'adsorbant est chargée positivement ce qui favorise la fixation du fluor à la surface de l'adsorbant. De même des charges positives se développent à travers une réaction de protonation des sites AlOH sur les bords suivant la réaction :



Avec M = Si ou Al

En milieu très acide, plus d'ions H^+ sont présent dans la solution et, par conséquent, il se forme du fluorure d'hydrogène HF qui n'est pas adsorbé mais reste en solution, ce qui diminue la quantité adsorbée.

En milieu basique, le pH de la solution est supérieur au pH isoélectrique, la surface de l'adsorbant est chargée négativement, ce qui entraîne une répulsion électrostatique entre le l'adsorbant et le fluor, de même la compétition entre les ions fluorures et hydroxydes (qui ont la même charge et le même rayon ionique) peut être un autre phénomène qui réduit l'élimination des ions fluorures de l'eau. Par conséquent, des rendements d'adsorption plus faibles sont observés à un pH plus élevé. Dans les solutions fortement alcalines, le fluorure pourrait exister de préférence sous forme de fluorure de sodium (NaF) du fait de l'ajout de NaOH dans la solution ce qui est à l'origine d'une faible adsorption du fluor. Tombàcz et al (2004) [11], Tor et al(2006) [12] et Ramdina et al (2010) [13] ont obtenu des résultats similaires.

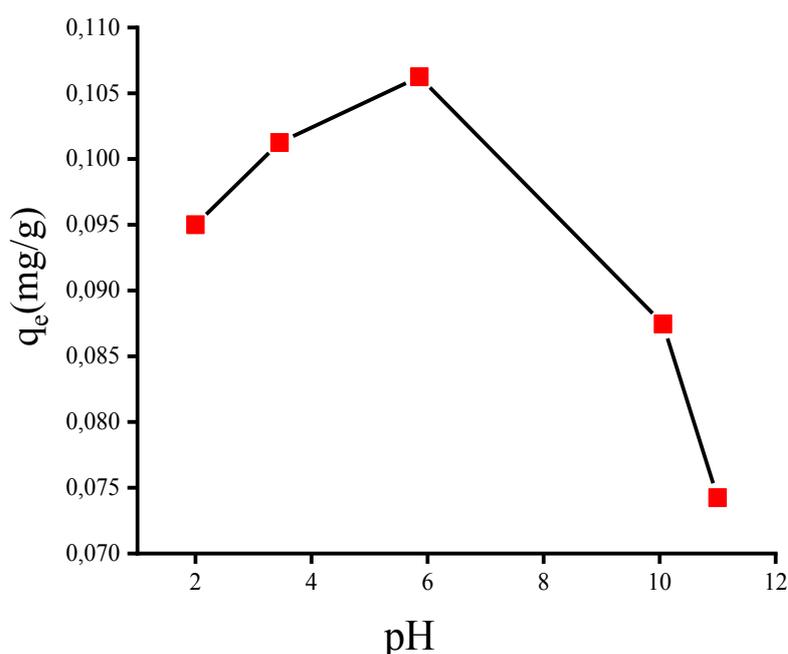


Figure 15: Effets du pH sur l'adsorption du fluor par le nanocomposite

II-3-5 Étude des paramètres thermodynamiques

L'adsorption est un processus qui peut être exothermique ou endothermique. A cet effet, nous avons étudié l'impact de la température sur l'adsorption des ions fluorures par le nanocomposite PMPy-Arg. La figure 16 représente les courbes de variation de la quantité adsorbée des ions fluorures par le nanocomposite en fonction de la température. On observe sur cette courbe que la quantité adsorbée augmente en fonction de la température (25, 50 et 55°C). Ces résultats montrent que le processus d'adsorption du fluor par le PMPy-Arg est favorable thermodynamiquement.

La courbe $\log\left(a \times \frac{q_e}{C_e}\right) = f(T^{-1})$ est une droite.

La pente (a) et l'intersection (b) ont été utilisées pour déterminer l'enthalpie ΔH^0 et l'entropie ΔS^0 (Figure 17). L'énergie libre standard de Gibbs (ΔG^0) peut être déterminée à une température spécifique en utilisant l'équation :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

Les valeurs calculées de l'enthalpie standard, de l'entropie et de l'énergie libre de Gibbs, mais aussi de la dissociation et de l'adsorption du fluor par le PMPy-Arg sont données dans le tableau 5. Les données thermodynamiques indiquent que l'adsorption du fluorure augmente avec l'augmentation de la température et la valeur de $\Delta H^0 = 33,7289$ kJ/mol

indique la nature endothermique de l'adsorption du fluorure sur PMPy-Arg. La valeur de $\Delta S^0 = 113,5693\text{J/mol}$ indique qu'il y a une augmentation du caractère aléatoire dans l'interface solide / solution au cours du processus d'adsorption. Les valeurs négatives de l'énergie libre montrent que l'adsorption du fluor par le nanocomposite est spontanée [14].

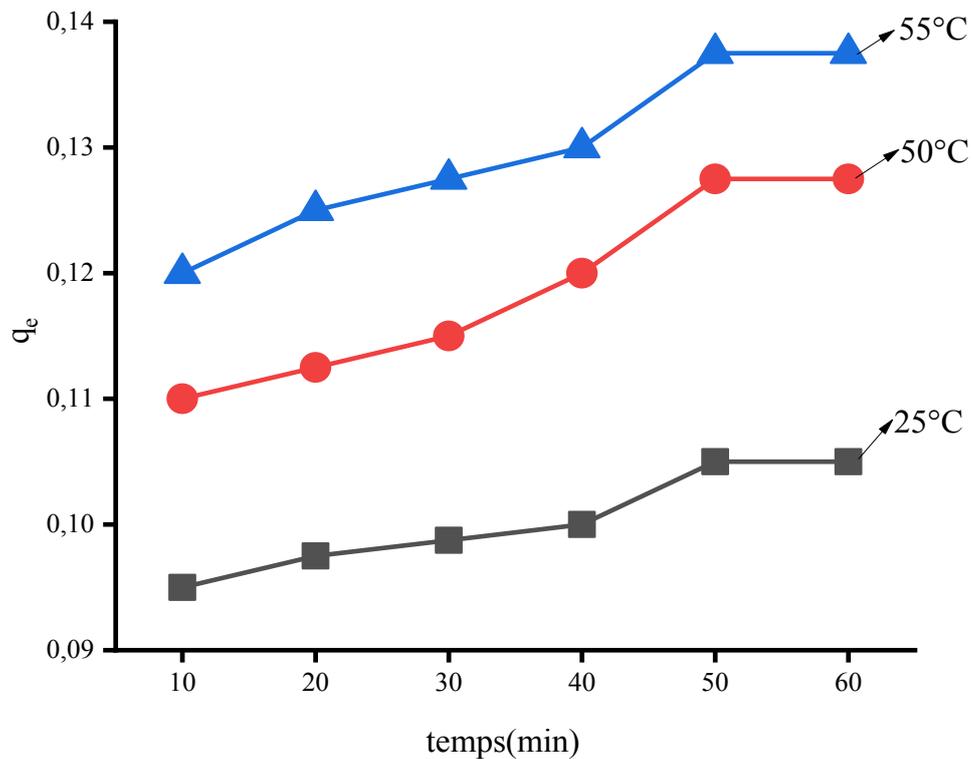


Figure 16: Effets de la quantité d'adsorption q_e en fonction de la température

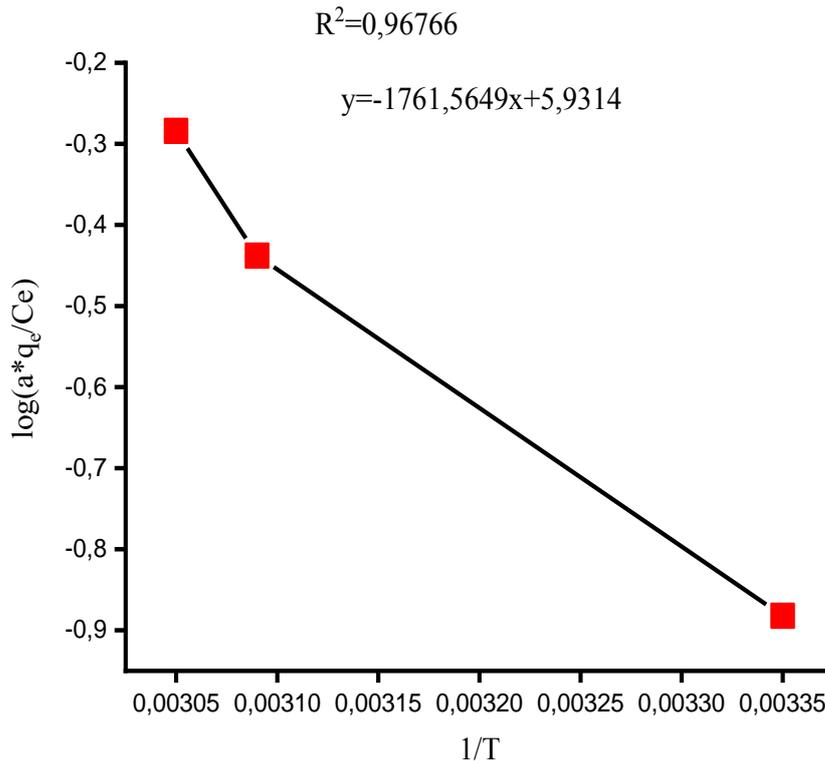


Figure 17: Tracé de $\log(a \times q_e / C_e) = f(T^{-1})$

Tableau 5: Paramètres thermodynamiques calculés de l'adsorption du fluor

T(K)	ΔH^0 (kJ/ mole)	ΔS^0 (J/ K mole)	ΔG^0 (kJ/ mole)
298	33,7289	113,5693	-0,1147
323			-2,8
328			-3,521

II-3-6 Variation de la quantité adsorbée q_e en fonction de la concentration initiale en fluor

L'étude de l'effet de la concentration initiale sur l'adsorption du fluor a été effectuée en utilisant les mêmes conditions opératoires. La valeur de la concentration initiale en fluor varie de 1 mg/L à 4 mg/L. Les données sont représentées sur la figure 18.

Sur la figure, on constate que la capacité d'adsorption augmente avec la concentration initiale en fluorures. Ce qui est compréhensible, puisque l'augmentation de la concentration initiale en fluorures engendre la disponibilité d'ions fluorures en solution. Ceci entraîne une

augmentation de la capacité d'adsorption de l'adsorbant. Des résultats similaires ont été obtenus par Kamble et *al* (2009) [15].

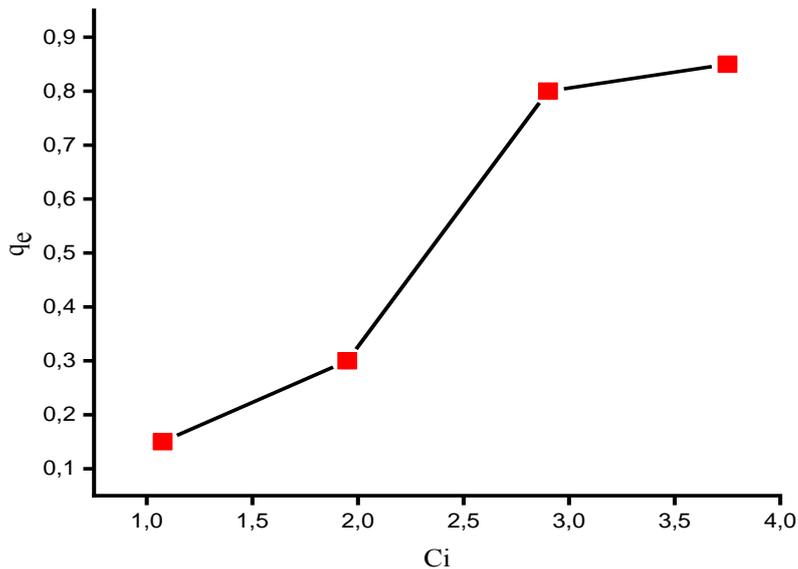


Figure 18: Variations de q_e en fonction de la concentration initiale en fluor

II-3-7 Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption

La construction des isothermes d'adsorption consiste à suivre l'influence de la concentration initiale du soluté sur la quantité adsorbée par l'adsorbant. Les résultats peuvent être modélisés par deux modèles empiriques (Langmuir et Freundlich) les plus communément utilisés, ce qui permet la compréhension du mécanisme d'adsorption.

II-3-7-1 Isotherme de Freundlich

C'est une équation empirique utilisée pour décrire les systèmes hétérogènes, caractérisés par le facteur $1/n$ d'hétérogénéité. Elle peut être décrite par l'équation suivante :

$$Q_e = k_f C_e^{1/n}$$

La forme linéaire de cette équation est la suivante :

$$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \log C_e$$

q_e = Quantité d'adsorbant adsorbée par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g),

C_e = Concentration de l'adsorbant dans la solution à l'équilibre (m/g),

k_F = constante de Freundlich (L/g) qui indique la capacité d'adsorption de l'adsorbant,
 $1/n$ = facteur d'hétérogénéité.

Les données sont représentées sur la courbe suivante:

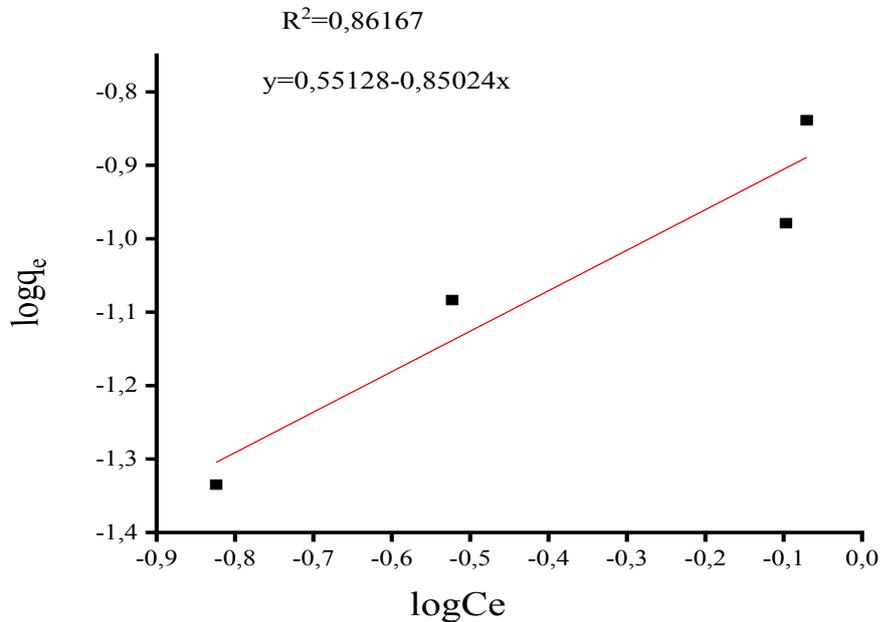


Figure 19: courbe de $\log q_e$ en fonction de $\log c_e$

III-3-7-2 Isotherme de Langmuir

Le modèle isotherme de Langmuir suppose une monocouche d'adsorption sur une surface énergétiquement homogène où l'adsorption se produit uniquement à des sites spécifiques localisées, et la couverture saturée correspond à la fin de l'occupation de ces sites

L'équation de Langmuir valable pour l'adsorption de mono couche sur une surface avec un nombre fini de sites identiques est donnée par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{bq_0c_e}{1 + bc_e}$$

Avec :

q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g) ;

q_0 : capacité d'adsorption maximale (mg/g) ;

C_e : concentration du soluté à l'équilibre (g/L) ;

b : c'est un paramètre qui croit avec la force d'interaction entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant et dépend de la température (L/g).

La courbe suivante représente la variation de C_e/q_e en fonction de C_e .

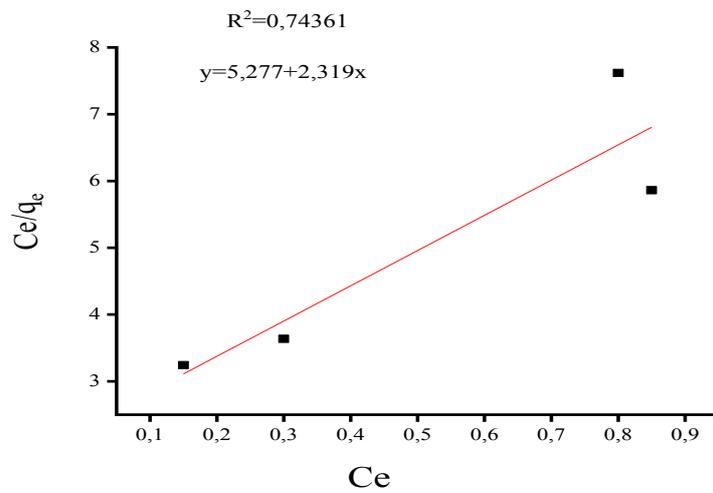


Figure 20: Courbe de Ce en fonction Ce/qe

L'analyse des deux courbes ci-dessus montre que l'adsorption du fluor suit le modèle de Freundlich qui a un coefficient de corrélation plus proche de l'unité. Ce qui montre que la surface de l'adsorbant est hétérogène. Des résultats similaires ont été obtenus par Ruan et *al* (2017) [16].

Tableau 6: Constantes des isothermes de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du fluor

Modèle de Freundlich				Modèle de Langmuir		
Kf (L/g)	n	1/n	R ²	qe (mg/g)	b (L/g)	R ²
0,14	1,81	0,55	0,86	0,1892	2,27	0,743

II-4 Caractérisation des eaux de robinet de la ville Kaolack

L'analyse des eaux constitue un complément indispensable à l'étude hydrogéologique des nappes et à la gestion des ressources en eau. Elle permet d'apporter de nombreuses informations sur le milieu aquifère, la nature de l'encaissant, les zones d'alimentation et la qualité des eaux souterraines de la ville de Kaolack en termes de potabilité par rapport aux normes OMS.

Pour atteindre les objectifs de notre travail, nous avons effectué des prélèvements d'eaux destinées directement à la consommation dans différents quartiers de la ville de Kaolack, pour déterminer la teneur en fluor, le pH et la conductivité.

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau 7.

L'analyse des eaux montre que la majeure partie des sites ont une concentration en fluor faiblement au-dessus de la norme de l'OMS (1,5 mg/L) et varie en fonction des heures de prélèvement. On constate que le taux de fluor augmente légèrement en fonction des heures de prélèvement et atteint la valeur maximale de 1,65 mg/L dans le quartier de Léona. Ces résultats pourraient être dus à un pompage important qui favorise le renouvellement des nappes. Par ailleurs, on constate que le pH et la conductivité des eaux de robinet augmentent en fonction du taux de fluor. Ces résultats indiquent que la présence des ions fluorures dans les eaux de consommation influe sur la valeur du pH et de la conductivité.

Tableau 7: caractéristiques des eaux de quelques quartiers de la région de Kaolack

Quartier	Heure de Prélèvement	Taux de fluor (mg/L)	pH du milieu	Conductivité du milieu (ms)
Fass	12h	1,45	7,73	2,098
Fass	20h	1,5	7,97	2,102
Médina	12h	1,5	7,92	2,022
Médina	20h	1,525	7,91	2,09
Ndorong	8h	1,525	7,89	1,943
Kassaville	12h	1,575	7,94	1,982
Kassaville	20h	1,55	7,91	1,963
Tabangoye	12h	1,45	7,58	2,092
Tabangoye	20h	1,475	7,76	2,091
Léona	12h	1,475	8,05	1,997
Léona	20h	1,65	7,9	1,962

II-5 Application dans les eaux de boissons de la ville de Kaolack

Les expériences ont été réalisées dans les mêmes conditions opératoires que dans les solutions synthétiques mais le pH varie entre 7 et 8 et la concentration en fluor entre 1,45 et 1,65 mg/L.

Le temps de contact correspond au temps d'équilibre déterminé au niveau de la cinétique d'adsorption des essais paramétriques en milieu synthétique. Les résultats sont représentés dans le tableau 8.

Les résultats montrent que la concentration, le pH et la conductivité ont tous baissé. Pour ce qui est de la concentration en fluor on constate que le taux d'adsorption est plus élevé pour la solution synthétique qui est de 72,41% que pour l'eau de robinet où il avoisine les 50%. Cette baisse du taux d'adsorption s'explique par le fait que dans les eaux de robinet il y'a la présence d'autres anions tels que les carbonates, les sulfates, les nitrates, les chlorures, les phosphates qui compétissent avec le fluor. Ceci diminue le taux d'adsorption dans les eaux réelles, alors que dans la solution synthétique il n'y a que les ions fluorures comme anion. D'autres études ont montré que la présence de certains anions renforce les forces répulsives de Coulomb entre deux corps chargés de même signe, ce qui affecte l'efficacité de l'élimination des ions fluorures. Wu et al (2016) [17], Sun et al (2011) [18], S Wu et al (2016) [19] ont obtenu des résultats similaires.

Pour ce qui est de la baisse de la conductivité, elle est due au fait que les anions comme les fluorures, les chlorures, les nitrates... sont retenus par le nanocomposite. Pour le pH, la baisse est due aux réactions chimiques qui se déroulent pendant l'adsorption.

Tableau 8: Caractéristiques des eaux après défluoruration

Quartiers	Concentration initiale (mg/L)	Concentration finale (mg/L)	Taux d'adsorption %	pH	Conductivité (ms)
Léona	1,625	0,9	44,61	6,57	1,654
Kassaville	1,55	0,775	50	6,48	1,423
Ndorong	1,525	0,75	50,8	6,71	1,579
Medina	1,525	0,75	50,8	6,64	1,667

Conclusion

Un nanocomposite à base de méthylpyrrole et de l'argile montmorillonite, a été synthétisé puis appliqué à l'élimination du fluorure. Les paramètres d'adsorption étudiés sont le temps de contact, la dose d'adsorbant, le pH, la température et la concentration initiale en fluor. Le fluorure a été éliminé avec un pourcentage maximum de 72,41% à un pH optimal de 5,28, un temps de contact de 50 minutes et une dose d'adsorbant de 1g à une température de 25 ° C et environ 50% avec les eaux de robinet de la ville de Kaolack. Deux modèles cinétiques les plus utilisés ont été employés dans cette recherche, le pseudo- premier et le pseudo-deuxième ordre. Les données expérimentales se sont avérées suivre le pseudo-second ordre plutôt que le pseudo-premier ordre. La thermodynamique de l'adsorption a montré que cette élimination était endothermique et spontanée. Ainsi, le nanocomposite en tant qu'adsorbant naturel pourrait être utilisé pour éliminer le fluorure, ce qui pourrait aider à prévenir la fluorose dentaire. Hormis l'élimination du fluor dans l'eau; le nanocomposite pourrait être utilisé pour l'élimination des polluants organiques déversés en mer surtout les matériels médicaux usés.

Références

- [1] Zahaf F. Etude Structurale des argiles modifiées Appliquées à l'adsorption des polluants. Thèse de Doctorat, Université Mustapha Stambouli de Mascara ;(2017), 243 p
- [2] Karthikeyan, M., SatheeshKumar, KK et Elango, KP. Etudes sur la défluoration de l'eau à l'aide de composites polymère conducteur / montmorillonite. Technologie de l'environnement, 33 (7), (2012), 733–739
- [3] Velauthamurty, K., &Akileshan, V. Synthesis and characterization of polystyrene sulfonic acid-polyaniline and montmorillonitenanocomposites. International Journal of Advanced Chemistry, 4(2),(2016), 36.
- [4] Abdelbassat Kenane, Aurelian-Catalin Galca, Elena Matei, Ahmed Yahyaoui, Aicha Hachemaoui, Ali Mustapha Benkouider, Cristina Bartha, Marian CosminIstrate, Magdalena Galatanu, Oana Rasoga, AncaStanculescu.Synthesis and characterization of conducting aniline and o-anisidinenanocomposites based on montmorillonite modified clay.Applied Clay Science 184 (2020), 105395
- [5] Goswami, A., Purkait, M.K, Kinetic and equilibrium study for the fluoride adsorption using pyrophyllite. Sep. Sci. Technol. 46, (2011), 1797–1807.
- [6] Danbature Wilson Lamayi, ZaccheusShehuandPipdok Solomon Kwarson. Aqueous Phase Removal of Fluoride as Fluorosis agent Using Montmorillonite Clay as a Natural Nanoadsorbent .NanochemRes 3(2):(2018), 219-226
- [7] Guo, Q., et Reardon, EJ. Élimination du fluorure de l'eau par la méixnérite et son produit de calcination. Applied Clay Science, 56,(2012), 7–15.
- [8] Yuxin Ma, FengmeiShi, Xilai Zheng, Jun Ma, CongjieGao. Removal of fluoride from aqueous solution using granular acid-treated bentonite(GHB): Batch and column studies. Journal of HazardousMaterials 185 (2011), 1073–1080
- [9] Thakre, D., Rayalu, S., Kawade, R., Meshram, S., Subrt, J., et Labhsetwar, N. Argile bentonite incorporée au magnésium pour la défluoration de l'eau potable. Journal of Hazardous Materials, 180 (1-3),(2010), 122-130.
- [10] RugglesK., Tolbert K., Valdes R.Removal of Ciprofloxacin from Water using Zeolites and Ozone. Worcester Polytechnic Institute, Worcester MA;(2013), 48 p.

- [11] Tombácz, E., & Szekeres, M. Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: the specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes. *Applied Clay Science*, 27(1-2),(2004), 75–94.
- [12] Tor, A. Removal of fluoride from an aqueous solution by using montmorillonite. *Desalination*, 201(1-3),(2006), 267–276.
- [13] A. Ramdani¹, S. Taleb, A. Benghalem. OPTIMIZATION OF IONS FLUORIDES ADSORPTION OF SAHARAN WATER BY LOCAL MONTMORILLONITE. *Phys. Chem. News* 52, (2010), 89-97
- [14] Selmi, T., Seffen, M., Sammouda, H., Mathieu, S., Jagiello, J., Celzard, A., et Fierro, V. . Signification physique des paramètres utilisés dans les modèles de cinétique fractale et d'adsorption généralisée de Brouers – Sotolongo. *Adsorption*, 24 (1),(2018), 11–27.
- [15] Kamble, SP, Dixit, P., Rayalu, SS et Labhsetwar, NK. Défluoration de l'eau potable à l'aide d'argile bentonite modifiée chimiquement. *Dessalement*, 249 (2),(2009), 687–693.
- [16] Ruan, Z., Tian, Y., Ruan, J., Cui, G., Iqbal, K., Iqbal, A.,...Yan, S. Synthèse d'hydroxyapatite / nanotubes de carbone multi-parois pour l'élimination des ions fluorure de la solution. *Applied Surface Science*, 412,(2017), 578–590.
- [17] L. Wu, G. Zhang, D. Tang, A novel high efficient Mg–Ce–La adsorbent for fluoride removal: kinetics, thermodynamics and reusability, *Desal. Water Treat.*, 57 (2016), 23844–23855.
- [18] Y. Sun, Q. Fang, J. Dong, X. Cheng, J. Xu, Removal of fluoride from drinking water by natural stilbite zeolite modified with Fe(III), *Desalination*, 277 (2011), 121–127.
- [19] S. Wu, K. Zhang, J. He, X. Cai, K. Chen, Y. Li, B. Sun, L. Kong, J. Liu, High efficient removal of fluoride from aqueous solution by a novel hydroxyl aluminum oxalate adsorbent, *J. Colloid Interface Sci.*, 464 (2016), 238–245.

Titre : Synthèse et caractérisation de nanocomposite de polyméthylpyrrole-argile pour le traitement du fluor contenu dans les eaux de robinet de Kaolack (Sénégal).

Candidat : M. Modou Gningue DIOP

Nature du mémoire : Mémoire de Master Chimie Physique Appliquée à l'Energie et à L'Analyse

Composition du jury

Président :	Pr. Guedj Dione	Maitres de Conférences FST/UCAD
Directeur :	Pr. Makhtar Guène	Professeur Assimilé FST/UCAD
Examineur :	Dr. Momath Lo	Maitres de Conférences Stagiaire FST/UCAD
Examineur :	Dr. Mouhamadou A Diallo	Docteur/ UCAD
Encadreur :	Dr. Mamadou Gueye	Maitres de Conférences Assimilé FST/UCAD

RESUME :

La présence de fluorures dans l'eau est devenue un sujet préoccupant de santé publique. Développer des stratégies d'élimination facilement accessibles et écologiquement durables est donc un défi pour les scientifiques. Notre étude a pour objectif de développer un nouveau nanocomposite à base polyméthylpyrrole-argile (PMPy-Arg) pour l'élimination du fluor dans les eaux de robinet de la ville Kaolack.

L'adsorbant a été caractérisé en utilisant l'infrarouge et l'analyse électrochimique. Un lot d'expériences d'adsorption a été réalisé pour évaluer les performances d'élimination du fluorure. Le PMPy-Arg a montré des performances d'élimination du fluorure améliorées avec une capacité de défluoruration de $0,105 \text{ mg.g}^{-1}$, à une concentration initiale de fluorures de $2,9 \text{ mg L}^{-1}$ à 25°C et dans des conditions de $\text{pH}=5,28$. L'isotherme d'adsorption pourrait être mieux définie par le modèle de Freundlich que par le modèle de Langmuir. La cinétique d'adsorption a suivi le modèle du pseudo-second ordre. De plus, l'étude thermodynamique a montré la nature endothermique et spontanée de l'absorption avec un processus spontané. Le PMPy-Arg a une capacité de défluoruration élevée à pH de 6 et a été appliqué avec succès dans le traitement des eaux en approvisionnement.

Mots clés : Fluor, fluorures, nanocomposite, adsorption, milieu aqueux,