

**REPUBLIQUE DE COTE D'IVOIRE**

*Union - Discipline – Travail*

**MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE**



Institut National Polytechnique  
Félix HOUPHOUËT-BOIGNY



**N° d'ordre : 112/2022**

**THÈSE**

Pour l'obtention du grade de

**DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE FELIX HOUPHOUËT-BOIGNY**

**Mention : Génie des Procédés Environnementaux**

**Spécialité : Chimie de l'Environnement et Traitements des Eaux**

**Thème :**

**Défluoruration des eaux de consommation par adsorption-précipitation sur la  
poudre de coquilles de bivalves : cas de l'eau souterraine de Boguédia**

**(Centre ouest de la Côte d'Ivoire)**

Présentée et soutenue publiquement le 04 Mai 2022 par

**N'Zébo Sylvestre YAPO**

**Maître es sciences**

**JURY**

M. Nogbou Emmanuel ASSIDJO	Professeur	INP-HB	Président
Mme Yéi Marie Solange OGA	Professeur	UFHB	Rapporteur
M. Ladji MEITE	Maître de Conférences	UNA	Rapporteur
M. Christophe N'cho AMIN	Professeur	UFHB	Examineur
M. Patrick DROGUI	Professeur	INRS	Invité
M. Sadat AW	Maître de Conférences	INP-HB	Directeur de thèse

## DEDICACE

Je dédie cette thèse :

A mon père, Feu Yapo Bernard ETTIEN qui m'a toujours soutenu et n'a jamais cessé de me prodiguer des conseils et de m'adresser des prières tout en cultivant en moi la vertu, le courage, la dignité et la foi en Dieu. Repose en paix papa car aujourd'hui est l'accomplissement de tes vœux.

A Feu Professeur Kopoin ADOUBY, qui n'a pas pu voir l'aboutissement de ce travail et qui a été tristement rappelé à Dieu, votre présence régulière au laboratoire a été un véritable atout pour le bon déroulement de mes travaux de recherche. Votre investissement personnel dans le suivi quotidien, votre dévouement au travail, votre rigueur et votre discipline dénotait de la qualité d'un grand homme de Science. Que votre âme repose en paix.

## REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Procédés Industriels de Synthèse, de l'Environnement et des Energies Nouvelles (LAPISEN) de l'Institut National Polytechnique Félix HOUPHOUËT-BOIGNY de Yamoussoukro (INP-HB), dirigé par le Professeur Kouassi Benjamin YAO, Directeur de l'Ecole Doctorale Polytechnique (EDP) de l'INP-HB. Merci de m'avoir accueilli au sein de votre laboratoire.

Je remercie Monsieur Sadat AW, Maître de Conférences à l'Institut National Polytechnique Félix HOUPHOUËT-BOIGNY de Yamoussoukro, Directeur de cette thèse. Merci pour vos encouragements, votre disponibilité et votre aide indispensable qui ont rendu ce travail de thèse très enrichissant sur le plan scientifique, mais aussi sur le plan humain. Votre rigueur scientifique, vos compétences et qualités humaines, ont permis l'aboutissement de cette thèse.

Je tiens à témoigner ma reconnaissance à Monsieur Nogbou Emmanuel ASSIDJO, Professeur Titulaire, à l'INP-HB, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury.

Je remercie très sincèrement Madame Yéï Marie Solange OGA, Professeur Titulaire à l'Université Félix HOUPHOUËT-BOIGNY (UFHB) et Monsieur Ladjji MEITE, Maître de Conférences à l'Université NANGUI ABROGOUA (UNA), d'avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse. Merci pour leurs critiques de forme et de fonds qui ont permis d'améliorer de façon substantielle la qualité scientifique de ce manuscrit. Vos remarques et suggestions pertinentes m'ont été d'une très grande utilité.

Je remercie particulièrement Monsieur Christophe N'cho AMIN, Professeur Titulaire à l'Université Félix HOUPHOUËT-BOIGNY, d'avoir pris le temps de juger et d'apporter sa contribution à l'amélioration de ce document en sa qualité d'Examineur. Merci pour sa grande disponibilité, pour l'intérêt manifesté et surtout le temps consacré à la lecture et à la correction de ce manuscrit.

Toute ma reconnaissance à Monsieur Patrick DROGUI, Professeur Titulaire à l'Institut National de Recherche Scientifique (INRS) du Canada. Ses différents séjours à l'INP-HB m'ont permis d'avoir des échanges enrichissants et constructifs dans la réalisation de mon projet de thèse.

Ma gratitude va également à l'endroit du Professeur Augustin ADIMA, Directeur du Département de Formation et de Recherche Génie Chimique et Agro-Alimentaire (DFR-GCAA).

De façon spéciale, mes remerciements vont à l'endroit de Monsieur Bi Gouessé Henri BRITON, Maître de Conférences à l'INP-HB de Yamoussoukro pour sa disponibilité, sa participation à l'amélioration et à la correction de ce manuscrit.

J'aimerais bien adresser mes sincères remerciements à Monsieur Doudjo SORO, Maître de Conférences à l'INP-HB de Yamoussoukro pour son soutien sans faille, sa grande disponibilité, ses conseils et ses encouragements.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur Naga COULIBALY, Maître de Conférences à l'Université NANGUI ABROGOUA, qui a su susciter en nous l'amour pour la recherche en acceptant de m'encadrer de la Licence 3 au Master 2.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur Tagouelbè TIHO, Maître-Assistant à l'INP-HB, pour son hospitalité et sa sympathie envers ma personne.

J'aimerais adresser mes remerciements aux Docteurs Soumahoro GUEU, Didier FANOUE, Sylvie KONAN, Désiré Martial ABRO, Alain Stéphane ASSEMIAN.

A mes condisciples du groupe Génie des Procédés et Environnement (GPE), merci à vous pour ces moments de joie, de difficultés que nous avons partagés au laboratoire comme en dehors tout au long de ces années de thèse.

Monsieur Benoît ANO et son Epouse sont vivement remerciés pour le soutien moral, spirituel dont j'ai toujours bénéficié.

A mes parents, qui m'ont soutenu moralement et financièrement, mais aussi qui m'ont adressé tout le temps leurs encouragements infaillibles, surtout pendant les moments difficiles, je n'aurais pas les mots justes pour les remercier.

Je remercie enfin tous mes amis et tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à l'aboutissement de ce travail et à tous ceux que j'ai oublié de citer.

## RESUME

Les eaux souterraines de Boguédia destinées à la consommation humaine ont des teneurs en ions fluorures supérieures à la réglementation, suscitant alors un intérêt croissant à mettre en place un procédé de défluoruration. L'objectif de ce travail est d'éliminer l'excès d'ions fluorures qui constitue un risque de santé publique en utilisant la poudre de coquilles de bivalves (*Corbula trigona*) comme adsorbant. Les caractéristiques physico-chimiques de la poudre de coquilles de *Corbula trigona* (PCCT) étudiées par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES) après dissolution, ont montré que la PCCT est principalement composée de  $\text{CaCO}_3$  cristallin (~ 97,8 %). Cet adsorbant non toxique a été appliqué en étudiant d'abord le temps de contact, en variant les paramètres comme le pH de l'eau par ajout de l'acide acétique, la dose de l'adsorbant, la concentration initiale en ions fluorures et la température du milieu réactionnel. L'efficacité du procédé pour l'élimination de 2,2 mg/L d'ions fluorures était de 27,3 % à pH 7,5 contre 68,2 % à pH 3 au bout de 8 heures de traitement en présence de 16 g/L de PCCT. Cette élimination a été contrôlée par les phénomènes d'adsorption d'une part et d'autre part par la précipitation chimique sous forme de  $\text{CaF}_2$  suite à la libération de  $\text{Ca}^{2+}$  par une fraction de  $\text{CaCO}_3$ . Les mécanismes d'adsorption étudiés ont révélé que la cinétique de pseudo-second ordre et l'isotherme de Langmuir étaient les modèles qui ajustaient le mieux les données expérimentales. Cependant, la faible capacité d'élimination des ions fluorures (0,56 mg/g) et le temps de traitement (8 heures) trop long ont conduit à modifier la surface de la PCCT par l'acide phosphorique à 0,3 M pour obtenir l'hydroxyapatite (HAp3). Cet échantillon modifié a une capacité maximale d'adsorption de 4,517 mg/g. 89,4 % des ions fluorures ont été éliminés à un pH  $7,5 \pm 0,2$  en 2 h 55 min avec une dose de 5 g/L de HAp3. HAp3 dérivée des déchets de coquilles de *Corbula trigona* peut être un adsorbant prometteur pour la défluoruration des eaux souterraines.

**Mots clés :** Eaux souterraines, Boguédia, Ions fluorures, Coquilles de *Corbula trigona*, Hydroxyapatite, Adsorption.

## ABSTRACT

The groundwater of Boguédia intended for human consumption has fluoride ions levels higher than the regulations, thus arousing a growing interest in implementing a defluoridation process. The objective of this work is to remove the excess of fluoride ions that constitute a public health risk by using the powder of bivalve shells (*Corbula trigona*) as adsorbent. The physicochemical characteristics of *Corbula trigona* shell powder (CTSP) studied by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD) and inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy (ICP-OES) after dissolution, showed that CTSP is mainly composed of crystalline  $\text{CaCO}_3$  (~ 97.8 %). This non-toxic adsorbent was applied by first studying the contact time, varying the parameters such as pH of water by adding acetic acid, dose of adsorbent, initial fluoride ions concentration and temperature of the reaction medium. The process efficiency for removal of 2.2 mg/L fluoride ions was 27.3 % at pH 7.5 versus 68.2 % at pH 3 after 8 hours of treatment in the presence of 16 g/L PCCT. This removal was controlled by adsorption phenomena on the one hand and on the other hand by chemical precipitation in the form of  $\text{CaF}_2$  following the release of  $\text{Ca}^{2+}$  by a  $\text{CaCO}_3$  fraction. The adsorption mechanisms studied revealed that pseudo-second order kinetics and the Langmuir isotherm were the models that best fit the experimental data. However, the low fluoride ions removal capacity (0.56 mg/g) and too long treatment time (8 hours) led to modify the PCCT surface by 0.3 M phosphoric acid to obtain hydroxyapatite (HAp3). This modified sample has a maximum adsorption capacity of 4.517 mg/g. 89.4 % of fluoride ions were removed at  $\text{pH } 7.5 \pm 0.2$  in 2 h 55 min with a dose of 5 g/L HAp3. HAp3 derived from *Corbula trigona* shell waste may be a promising adsorbent for groundwater defluoridation.

**Keywords:** Groundwater, Boguédia, Fluoride ions, *Corbula trigona* shells, Hydroxyapatite, Adsorption.

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau 1</b> : Concentration des éléments traces métalliques présents dans les coquilles de bivalves sur différents sites .....	9
<b>Tableau 2</b> : Quelques propriétés physico-chimiques du fluor.....	12
<b>Tableau 3</b> : Recommandations OMS et Normes ivoirienne de potabilité de l'eau de boisson pour certains paramètres physiques et chimiques .....	22
<b>Tableau 4</b> : Avantages et inconvénients des procédés d'élimination des ions fluorures .....	31
<b>Tableau 5</b> : Exemples d'adsorbants à base de calcium modifiés ou non pour la défluoruration des eaux .....	40
<b>Tableau 6</b> : Liste et caractéristiques des réactifs chimiques .....	54
<b>Tableau 7</b> : Méthodes analytiques et principes des paramètres physiques et chimiques .....	66
<b>Tableau 8</b> : Composition chimique de la coquille de <i>Corbula trigona</i> .....	72
<b>Tableau 9</b> : Caractéristiques physiques et chimiques de l'eau de forage de Boguédia (Centre ouest de la Côte d'Ivoire) comparées aux recommandations de l'OMS et aux normes ivoiriennes .....	82
<b>Tableau 10</b> : Paramètres des modèles cinétiques de pseudo-premier et pseudo-second ordre pour l'élimination des ions fluorures .....	91
<b>Tableau 11</b> : Constantes des isothermes de Langmuir et Freundlich relatifs à l'adsorption des ions fluorures sur la PCCT.....	92
<b>Tableau 12</b> : Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption des ions fluorures sur la PCCT.....	93
<b>Tableau 13</b> : Efficacité d'élimination et de désorption des ions fluorure (Concentration initiale : 2,2 mg/L, dose de PCCT : 10 g/L, température : 25°C et temps de contact : 8 heures).....	94
<b>Tableau 14</b> : Paramètres des modèles cinétiques pour l'élimination des ions fluorures à différentes concentrations .....	104
<b>Tableau 15</b> : Constantes des isothermes de Langmuir et Freundlich relatifs à l'élimination des ions fluorures sur les HAp .....	105
<b>Tableau 16</b> : Valeurs des grandeurs thermodynamiques du processus d'adsorption des ions fluorures sur les HAp.....	107
<b>Tableau 17</b> : Efficacité d'élimination et de désorption des ions fluorures (Concentration initiale : 2,2 mg/L, dose de HAp3 : 10 g/L, température : 25°C et temps de contact : 2 heures 55 minutes) .....	110
<b>Tableau 18</b> : Caractéristiques physiques et chimiques de l'eau souterraine après traitement à l'aide de la PCCT et HAp.....	111

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure 1</b> : Caractères descriptifs et mensurations principales des coquilles de Bivalves.....	6
<b>Figure 2</b> : Mécanismes impliqués dans la formation de la coquille des bivalves .....	7
<b>Figure 3</b> : Composés contenant du fluorure .....	11
<b>Figure 4</b> : Diagramme de solubilité des minéraux porteurs de F les plus courants.....	14
<b>Figure 5</b> : Fluorose dentaire.....	19
<b>Figure 6</b> : Personnes atteintes de fluorose squelettique.....	20
<b>Figure 7</b> : Représentation schématique d'une cellule EC de base en mode batch.....	25
<b>Figure 8</b> : Adsorption d'une molécule sur la surface interne d'une pastille poreuse . .....	29
<b>Figure 9</b> : Formes des isothermes d'adsorption.....	44
<b>Figure 10</b> : Coquilles de <i>Corbula trigona</i> .....	55
<b>Figure 11</b> : Echantillons d'eau de forage .....	56
<b>Figure 12</b> : Dispositif expérimental en mode discontinu .....	56
<b>Figure 13</b> : Spectromètre d'émission optique à plasma à couplage inductif .....	57
<b>Figure 14</b> : Diffractomètre des rayons X.....	58
<b>Figure 15</b> : Spectrophotomètre IR Alpha-p.....	58
<b>Figure 16</b> : Photographie de l'appareil utilisé pour les analyses MEB/EDS des échantillons	59
<b>Figure 17</b> : pH/Ionomètre XL250.....	60
<b>Figure 18</b> : Schéma synoptique de la préparation de la poudre de coquilles de <i>Corbula trigona</i> .....	61
<b>Figure 19</b> : Schéma synoptique de la préparation des hydroxyapatites à partir de la poudre de coquilles de <i>Corbula trigona</i> .....	62
<b>Figure 20</b> : pH <sub>pcn</sub> de la poudre de coquille de <i>Corbula trigona</i> .....	73
<b>Figure 21</b> : DRX de PCCT brute .....	73
<b>Figure 22</b> : Spectre IRTF de la coquille de <i>Corbula trigona</i> brute .....	74
<b>Figure 23</b> : Photographie MEB de la PCCT.....	75
<b>Figure 24</b> : Spectre EDS et images cartographiques des éléments chimiques de la PCCT ....	76
<b>Figure 25</b> : Détermination des pH <sub>pcn</sub> des HAp synthétisés à partir de la coquille de <i>Corbula trigona</i> .....	77
<b>Figure 26</b> : Diffractogramme des HAp1, HAp2 et HAp3 .....	78
<b>Figure 27</b> : Spectres IR-TF des HAp synthétisées à partir de la PCCT .....	79
<b>Figure 28</b> : Photographie MEB de HAp3.....	80
<b>Figure 29</b> : Spectre EDS de HAp3 (a) et cartographie des éléments chimiques de HAp3 (b)	81
<b>Figure 30</b> : Effet du temps de contact sur l'élimination des fluorures ( $[F^-] = 2,2 \text{ mg/L}$ ; dose de l'adsorbant = 16 g/L).....	84

<b>Figure 31</b> : Influence du pH initial sur la défluoruration (dose de l'adsorbant 16 g/L, [F <sup>-</sup> ] = 2,2 mg/L et temps de contact 8 heures) .....	85
<b>Figure 32</b> : Structure de la coquille de <i>Corbula trigona</i> avant et après adsorption et précipitation selon le spectre DRX.....	87
<b>Figure 33</b> : Effet de la dose de l'adsorbant sur l'élimination des fluorures .....	88
<b>Figure 34</b> : Réduction de fluorure en fonction de la concentration initiale en fluorure .....	89
<b>Figure 35</b> : Effet des anions sur l'efficacité d'élimination des ions fluorures par PCCT .....	90
<b>Figure 36</b> : Conformité entre les données théoriques issues des paramètres cinétiques des modèles de pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre et les données expérimentales ([F <sup>-</sup> ]: 10,5 mg/L, Dose de PCCT: 16 g/L, pH 3 ± 0,1).....	91
<b>Figure 37</b> : Ajustement non linéaire avec des isothermes d'adsorption des ions fluorures sur la PCCT à 25°C .....	92
<b>Figure 38</b> : Spectres infrarouges de PCCT avant traitement au fluorure (PCCT) et après régénération (PCCTR).....	95
<b>Figure 39</b> : Photographie MEB et cartographie des éléments chimiques de la PCCT avant (a) et après régénération (b) (C : carbone, Ca : calcium) .....	95
<b>Figure 40</b> : Performance des HAp synthétisées à partir de PCCT (HAp1, HAp2 et HAp3) sur l'élimination des ions fluorures en fonction du temps à 25 °C (dose d'adsorbant = 5 g/L, [F <sup>-</sup> ] = 2,2 mg/L and pH = 7,5 ± 0,2).....	97
<b>Figure 41</b> : Efficacité d'élimination et capacité d'adsorption des ions fluorures en fonction de la dose d'adsorbant à 25°C avec [F <sup>-</sup> ] = 2,2 mg/L, temps de contact = 2 h 55 min et pH = 7,5 ± 0,2.....	98
<b>Figure 42</b> : Effet du pH sur l'efficacité d'élimination des ions fluorures sur HAp3 à 25°C (Dose d'adsorbant = 5 g/L, [F <sup>-</sup> ] = 2,2 mg/L, temps de contact = 2 h 55 min) .....	99
<b>Figure 43</b> : Effet de la concentration initiale et du temps de contact sur l'efficacité d'élimination par HAP3 à 25°C (Dose de HAP3 = 5 g/L, pH = 7,5 ± 0,2) .....	101
<b>Figure 44</b> : Effet de la température sur l'efficacité d'élimination du fluorure par HAp3 .....	102
<b>Figure 45</b> : Effet des anions sur l'efficacité d'élimination du fluorure par HAP3 à 25 °C (Dose de HAP3 = 5 g/L, pH = 7,5 ± 0,2 et temps de contact 2 h 55 min) .....	103
<b>Figure 46</b> : Ajustement non linéaire avec des isothermes d'adsorption du fluorure les adsorbants (HAp1, HAp2 et HAp3) à 25 °C .....	106
<b>Figure 47</b> : Photographie MEB à différents agrandissements de HAp3-R .....	108
<b>Figure 48</b> : Spectre à rayons X à dispersion d'énergie de HAp3-R (a) et cartographie des éléments chimiques de HAp3-R (b) .....	109

## SIGLES ET ABREVIATIONS

<b>AFNOR</b>	: Association Française de Normalisation
<b>CA</b>	: Charbon actif
<b>CAB</b>	: Charbon actif à base de boues
<b>CCT</b>	: Coquilles de <i>Corbula trigona</i>
<b>CEC</b>	: Couche externe de la coquille
<b>CIC</b>	: Couche interne de la coquille
<b>CID</b>	: Carbone inorganique dissous.
<b>DI</b>	: Diffusion intraparticulaire
<b>DFR- GCAA</b>	: Département de Formation et de Recherche Génie Chimique et Agro-Alimentaire
<b>DRX</b>	: Diffraction des Rayons X
<b>EC</b>	: Electrocoagulation
<b>ED</b>	: Electrodialyse
<b>EDP</b>	: Ecole Doctorale Polytechnique
<b>EDS</b>	: Spectrométrie à dispersion d'énergie
<b>EEPE</b>	: Espace extrapallien externe
<b>EEPI</b>	: Espace extrapallien interne
<b>EME</b>	: Epithélium du manteau externe
<b>EMI</b>	: Epithélium du manteau interne
<b>HAp</b>	: Hydroxyapatite
<b>HAp1</b>	: Adsorbant préparé à partir de la poudre de coquilles de <i>Corbula trigona</i> en présence de 0,1 M de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
<b>HAp2</b>	: Adsorbant préparé à partir de la poudre de coquilles de <i>Corbula trigona</i> en présence de 0,2 M de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
<b>HAp3</b>	: Adsorbant préparé à partir de la poudre de coquilles de <i>Corbula trigona</i> en présence de 0,3 M de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
<b>HAp3-R</b>	: Hydroxyapatite régénérée
<b>HAp-F</b>	: Hydroxyapatite après traitement au fluorure
<b>ICP-OES</b>	: Spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif

<b>IFDD</b>	: Institut de la Francophonie pour le Développement Durable
<b>INP-HB</b>	: Institut National Polytechnique Félix HOUPHOUËT-BOIGNY
<b>INRS</b>	: Institut National de Recherche Scientifique
<b>IR-TF</b>	: Infra-rouge à transformée de Fourier
<b>UICPA</b>	: Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée
<b>LAPISEN</b>	: Laboratoire des Procédés Industriels de Synthèse, de l'Environnement et des Energies Nouvelles
<b>LC</b>	: Ligne de croissance
<b>MEB</b>	: Microscopie Electronique à Balayage
<b>MFA</b>	: Microscopie à force atomique
<b>MOD</b>	: Matières organiques dissoutes
<b>NF</b>	: Nanofiltration
<b>OI</b>	: Osmose inverse
<b>OMS</b>	: Organisation Mondiale de la Santé
<b>PCCT</b>	: Poudre de coquille de <i>Corbula trigona</i>
<b>PCCTR</b>	: Poudre de coquille de <i>Corbula trigona</i> régénérée
<b>SODECI</b>	: Société de distribution d'eau de la Côte d'Ivoire
<b>SSE</b>	: Somme des carrés des erreurs
<b>TAFIC</b>	: Tampon d'Ajustement de Force Ionique et de Concentration
<b>UE</b>	: Union Européenne
<b>UNA</b>	: Université NANGUI ABROGOUA

# TABLE DES MATIERES

<b>DEDICACE</b> .....	<b>i</b>
<b>REMERCIEMENTS</b> .....	<b>ii</b>
<b>RESUME</b> .....	<b>iv</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>v</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX</b> .....	<b>vi</b>
<b>LISTE DES FIGURES</b> .....	<b>vii</b>
<b>SIGLES ET ABREVIATIONS</b> .....	<b>ix</b>
<b>TABLE DES MATIERES</b> .....	<b>xi</b>
<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	<b>1</b>
<b>PREMIERE PARTIE : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	
<b>Chapitre I : Coquilles de bivalves dans l'environnement</b> .....	<b>5</b>
<b>I-1. Généralités sur les coquilles de bivalves</b> .....	<b>5</b>
<b>I-2. Mécanisme de formation de la coquille de bivalves</b> .....	<b>6</b>
<b>I-3. Composition chimique de la coquille de bivalves</b> .....	<b>8</b>
<b>Conclusion partielle</b> .....	<b>10</b>
<b>Chapitre II : Fluor et ses dérivés</b> .....	<b>11</b>
<b>II-1. Propriétés générales du fluor</b> .....	<b>11</b>
<b>II-2. Origine des ions fluorures dans les eaux</b> .....	<b>12</b>
II-2.1. Sources naturelles .....	12
II-2.2. Sources anthropiques .....	14
<b>II-3. Toxicité du fluor</b> .....	<b>15</b>
II-3.1. Toxicité aiguë.....	15
II-3.2. Toxicité chronique .....	15
II-3.2.1. Au niveau du système nerveux.....	16
II-3.2.2. Au niveau rénal .....	16
II-3.2.3. Au niveau respiratoire .....	17
II-3.2.4. Au niveau digestif .....	17
II-3.2.5. Au niveau cardiovasculaire .....	17
II-3.2.6. Au niveau endocrinien .....	18
II-3.2.7. Au niveau dentaire .....	18
II-3.2.8. Fluorose squelettique.....	19
<b>II-4. Normes et recommandations de potabilité des eaux de consommation</b> .....	<b>21</b>
<b>Conclusion partielle</b> .....	<b>22</b>
<b>Chapitre III : Procédés de défluoruration des eaux</b> .....	<b>24</b>
<b>III-1. Principaux procédés de défluoruration des eaux</b> .....	<b>24</b>
III-1.1. Procédés membranaires .....	24

III-1.2. Procédé d'électrocoagulation .....	24
III-1.3. Procédés physiques et chimiques .....	26
III-1.3.1. Echanges d'ions .....	26
III-1.3.2. Précipitation et co-précipitation .....	27
III-1.3.3. Adsorption.....	28
III-1.3.3.1. Adsorption physique .....	30
III-1.3.3.2. Adsorption chimique.....	30
<b>III-2. Élimination des composés fluorés par adsorption-précipitation.....</b>	<b>32</b>
III-2.1. Adsorbants à base d'aluminium .....	32
III-2.2. Déchets agricoles à base de carbone .....	32
III-2.3. Adsorbants à base de calcium .....	33
III-2.4. Matériaux naturels .....	34
III-2.5. Matériaux de construction.....	35
III-2.6. Déchets industriels .....	36
III-3. Adsorbants à surface modifiée .....	36
III-3.1. Modification chimique.....	37
III-3.2. Modification thermique .....	38
<b>Conclusion partielle.....</b>	<b>40</b>
<b>Chapitre IV : Modélisation du traitement des ions fluorures dans un réacteur</b>	
<b>discontinu .....</b>	<b>41</b>
<b>IV-1. Etudes cinétiques d'adsorption.....</b>	<b>41</b>
IV-1.1. Modèle de pseudo-premier ordre .....	41
IV-1.2. Modèle de pseudo-second ordre.....	42
IV-1.3. Modèle de diffusion intraparticulaire .....	43
IV-1.4. Modèle d'Elovich .....	43
<b>IV-2. Isothermes d'adsorption.....</b>	<b>43</b>
IV-2.1. Classification des isothermes .....	44
IV-2.2. Modélisation des isothermes d'adsorption .....	45
IV-2.2.1. Modèle de Langmuir.....	46
IV-2.2.2. Modèle de Freundlich .....	47
IV-2.2.3. Modèle de Temkin.....	47
IV-2.2.4. Modèle de Dubinin-Radushkevich .....	48
<b>IV.3. Etude thermodynamique de l'adsorption .....</b>	<b>49</b>
<b>IV.4. Influence de différents paramètres sur l'élimination des ions fluorures .....</b>	<b>50</b>
IV.4.1. Influence du temps de contact .....	50
IV.4.2. Influence du pH initial de la solution .....	51
IV.4.3. Influence de la concentration initiale.....	51
IV.4.4. Influence de la quantité d'adsorbant.....	52
IV.4.5. Influence de la température .....	52

Conclusion partielle.....	52
<b>Deuxième Partie : MATERIEL ET METHODES</b>	
<b>Chapitre V : Matériel utilisé .....</b>	<b>54</b>
<b>V-1. Réactifs .....</b>	<b>54</b>
<b>V-2 . Coquilles de <i>Corbula trigona</i> .....</b>	<b>54</b>
<b>V-3. Eau souterraine utilisée.....</b>	<b>55</b>
<b>V-4. Dispositif expérimental d'adsorption .....</b>	<b>56</b>
<b>V-5. Appareillage .....</b>	<b>56</b>
V-5.1. Spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP OES).....	56
V-5.2. Diffractomètre.....	57
V-5.3. Spectrophotomètre infra rouge .....	58
V-5.4. Microscope électronique à balayage.....	59
V-5.5. pH/Ionomètre XL250.....	59
<b>Conclusion partielle.....</b>	<b>60</b>
<b>Chapitre VI : Méthodes expérimentales .....</b>	<b>61</b>
<b>VI-1. Préparation des adsorbants .....</b>	<b>61</b>
VI-1.1. Poudre de coquilles de <i>Corbula trigona</i> .....	61
VI-1.2. Préparation des échantillons d'hydroxyapatites .....	62
<b>VI-2. Caractérisation des adsorbants préparés .....</b>	<b>63</b>
VI-2.1. Spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP OES) .....	63
VI-2.2. pH de point de charge nulle (pH <sub>pcn</sub> ) .....	64
VI-2.3. Analyse par diffraction des rayons X (DRX) .....	64
VI-2.4. Identification des groupements fonctionnels.....	64
VI-2.5. Morphologie structurale par microscopie électronique à balayage couplée avec la spectrométrie à dispersion d'énergie (MEB/EDS) .....	65
<b>VI-3. Détermination des paramètres physiques et chimiques des eaux brutes et traitées.....</b>	<b>65</b>
<b>VI-4. Etude de l'élimination des ions fluorures .....</b>	<b>68</b>
VI-4.1. Cinétique d'élimination des ions fluorures .....	68
VI-4.2. Facteurs influençant l'élimination les ions fluorures .....	69
VI-4.2.1. Effet de la masse d'adsorbant .....	69
VI-4.2.2. Effets de la concentration initiale des ions fluorures.....	69
VI-4.2.3. Effet du pH .....	69
VI-4.2.4. Effet de l'ajout des anions co-existants (chlorure, nitrate, sulfate) .....	70
VI-4.2.5. Effets de la température .....	70
VI-4.3. Isothermes d'adsorption .....	70
<b>VI-5. Régénérations des adsorbants.....</b>	<b>70</b>
VI-5.1. Régénération de la poudre de coquille de <i>Corbula trigona</i> (PCCT).....	70
VI-5.2. Régénération de l'hydroxyapatite .....	71

<b>Conclusion partielle.....</b>	<b>71</b>
<b>Troisième Partie : RESULTATS ET DISCUSSION</b>	
<b>Chapitre VII : Caractéristiques des adsorbants préparés et de l'eau souterraine de Boguédia.....</b>	<b>72</b>
<b>VII-1. Caractéristique de la poudre de coquille de <i>Corbula trigona</i> (PCCT) .....</b>	<b>72</b>
VII-1.1. Composition chimique de PCCT .....	72
VII-1.2. pH de point de charge nulle (pH <sub>pcn</sub> ) de PCCT .....	72
VII-1.3. Analyse des spectres DRX de PCCT .....	73
VII-1.4. Analyse du spectre IRTF de PCCT.....	74
VII-1.5. Morphologie de surfaces de la PCCT .....	75
VII-1.6. Analyse du spectre et cartographie EDS.....	76
<b>VII-2. Caractéristiques des hydroxyapatites (HAp).....</b>	<b>77</b>
VII-2.1. pH <sub>pcn</sub> des hydroxyapatites .....	77
VII-2.2. Analyse des HAp par diffraction des rayons X (DRX) .....	77
VII-2.3. Analyse IR-TF des HAp1, HAp2 et HAp3 .....	78
VII-2.4. Morphologie des surfaces de HAp3.....	79
VII-2.5. Analyse des spectres EDS et cartographie des éléments chimiques de HAp3 ...	80
<b>VII-3. Caractéristiques physiques et chimiques de l'eau souterraine .....</b>	<b>81</b>
<b>Conclusion partielle.....</b>	<b>82</b>
<b>Chapitre VIII : Application de PCCT sur l'élimination des ions fluorures par adsorption .....</b>	<b>84</b>
<b>VIII-1. Effet des facteurs influençant l'élimination des ions fluorures .....</b>	<b>84</b>
VIII-1.1. Effet du temps de contact .....	84
VIII-1.2. Effet du pH de la solution.....	85
VIII-1.3. Effet de la masse de PCCT .....	87
VIII-1.4. Effet de la concentration initiale des ions fluorures .....	88
VIII-1.5. Effet de la présence de différents anions (chlorure, nitrate, sulfate) sur l'élimination des ions fluorures .....	89
<b>VIII-2. Modèles cinétiques et isothermes d'adsorption des ions fluorures .....</b>	<b>90</b>
VIII-2.1. Cinétiques d'adsorption .....	90
VIII-2.2. Isothermes d'adsorption.....	92
<b>VIII-3. Paramètres thermodynamiques .....</b>	<b>93</b>
<b>VIII-4. Désorption des ions fluorures et cycles d'adsorption .....</b>	<b>94</b>
<b>VIII-5. Comparaison des caractéristiques de PCCT et PCCT régénérée (PCCTR)....</b>	<b>94</b>
<b>Conclusion partielle.....</b>	<b>96</b>
<b>Chapitre IX : Application des surfaces modifiées de PCCT par l'acide phosphorique à la défluoruration des eaux .....</b>	<b>97</b>
<b>IX-1 . Efficacité des HAp sur la défluoruration des eaux .....</b>	<b>97</b>
IX-1.1. Effet du temps de contact .....	97

IX-1.2. Influence de la dose de l'adsorbant .....	98
IX-1.3. Influence du pH et mécanisme d'adsorption des ions fluorures sur HAp.....	99
IX-1.4. Influence de la concentration initiale des ions fluorures .....	100
IX-1.5. Influence de la température sur l'élimination des fluorures .....	101
IX-1.6. Influence des co-anions (chlorure, nitrate, sulfate) sur l'élimination des ions fluorures .....	102
<b>IX-2. Modèles cinétiques et isothermes d'adsorption des ions fluorures .....</b>	<b>103</b>
IX-2.1. Cinétique d'élimination des ions fluorures .....	103
IX-2.2. Isothermes d'adsorption .....	104
<b>IX-3. Paramètres thermodynamiques.....</b>	<b>107</b>
<b>IX-4. Désorption des ions fluorures et cycles d'adsorption .....</b>	<b>107</b>
<b>IX-5. Caractéristiques physico-chimiques de l'eau souterraine après traitement .....</b>	<b>110</b>
<b>Conclusion partielle.....</b>	<b>112</b>
<b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES</b>	
<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>113</b>
<b>PERSPECTIVES.....</b>	<b>115</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>116</b>
<b>ANNEXES</b>	

# **INTRODUCTION GENERALE**

## INTRODUCTION GENERALE

La double équation de l'alimentation en eau potable et l'assainissement du cadre de vie des populations représente un défi majeur pour les pays en développement, tous confrontés à une démographie galopante et à un développement socio-économique rapide. Aujourd'hui, la population mondiale est estimée à 7,9 milliards environ et selon les projections, elle devrait avoisiner 9,8 milliards d'habitants en 2050, ce qui nécessitera une demande supplémentaire en eau de 64 milliards de m<sup>3</sup>/an [1,2]. Les pays les plus touchés restent ceux de l'Afrique, en général, et particulièrement ceux de l'Afrique subsaharienne [3]. Selon les Nations Unies, 800 millions d'individus en l'Afrique subsaharienne n'ont pas accès à l'eau potable [4]. Par conséquent, ces défis liés à la fourniture en eau potable et à l'assainissement risquent d'être encore aggravés par la crise liée au changement climatique en Afrique. Par ailleurs, cette situation est plus déplorable en milieu rural où plus de la moitié de la population est concernée. De ce fait, les populations en zones rurales sont contraintes à consommer les eaux brutes de lacs, de rivières, de puits ou de forages sans aucun traitement au préalable et donc de qualité douteuse. Face à l'ampleur des problèmes liés à la consommation des eaux insalubres, la plupart des gouvernements ont engagé un plan d'action en août 2017 qui vise un accès universel et équitable à l'eau potable, à l'hygiène et à l'assainissement d'ici 2030, en particulier pour les populations vulnérables [5].

Au cours de ces dernières décennies, la raréfaction des ressources de qualité peut s'expliquer par la pollution des eaux due aux activités d'origines anthropique et/ou naturelle. La pollution des eaux souterraines par le fluor est due à la dégradation des minéraux d'apatites, aux eaux usées des industries des semi-conducteurs, à la métallurgie, aux engrais, aux pesticides et à la fabrication du verre [6]. Ainsi, dans les pays comme l'Inde, la Chine, le Mexique ainsi que dans certains pays d'Afrique, principalement les pays situés dans la vallée du Rift est-africain tels que l'Ethiopie, l'Ouganda, le Kenya et la Tanzanie, les eaux de surface et souterraines sont fortement chargées en ions fluorures [4,7].

En Côte d'Ivoire, des études ont montré que les eaux souterraines des puits creusés à la main dans les quartiers précaires du Sud d'Abidjan (bidonvilles d'Anoumabo et d'Adjouffou) contiennent des teneurs de fluorures allant de 1,86 à 16,78 mg/L [8,9]. La surveillance sanitaire des eaux d'approvisionnement publique réalisée par l'Institut National d'Hygiène Publique (INHP) dans la Sous-Préfecture de Boguédia (Côte d'Ivoire), a également révélé que la teneur en fluorure est de 2,2 mg/L, supérieure aux recommandations fixées par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS). La consommation des eaux contenant des doses supérieures à 1,5

mg/L d'ions fluorures peut causer de nombreux problèmes de santé tels que les fluoroses dentaire et squelettique [10]. A côté de cela, d'autres effets indésirables, comme le cancer, les troubles nerveux et digestifs apparaissant suite à la formation d'acide fluorhydrique (HF) dans l'estomac, la baisse du taux d'hémoglobine, la réduction de l'immunité, les problèmes urinaires et respiratoires, la stérilité féminine et le syndrome d'Alzheimer ont été également rapportés [11–15].

A ce jour, les travaux récents de Xia *et al.*[16] ont révélé que plus de 200 millions de personnes dans le monde sont victimes de maladies liées à la consommation des eaux riches en fluorure. En raison des conséquences néfastes de l'excès de fluorure dans les eaux destinées à la consommation humaine, l'OMS recommande une valeur limite maximale de 1,5 mg/L de fluorure dans l'eau potable, valeur au-dessus de laquelle la fluorose est probable [17].

Afin d'éviter les problèmes de santé publique liés à la consommation des eaux de boisson riches en ions fluorures, le traitement de celles-ci doit être envisagé avant leur mise à disposition aux consommateurs. De ce fait, de nombreuses techniques de défluoruration des eaux de boisson ont été développées. Parmi celles-ci, les procédés d'adsorption [18], de précipitation-coagulation [19,20], d'échange d'ions [21], de séparation membranaire [22–25], d'électrocoagulation [23], ont été mis en œuvre pour réduire l'excès d'ions fluorures à des concentrations respectant les recommandations de l'OMS. Les procédés d'électrocoagulation sont efficaces, mais posent un problème de traitement ultérieur et de pollution secondaire causée par les boues formées. Les boues dérivées de l'électrocoagulation présentent un inconvénient car elles réduisent l'efficacité de l'élimination des ions fluorures en raison de la corrosion de l'électrode [24]. Le coût de l'installation et l'entretien des procédés membranaires nécessitent de grands moyens financiers et l'efficacité du processus est affectée par l'encrassement de la membrane [28]. Le procédé d'échange d'ions présente un grand potentiel pour l'élimination des ions fluorures des solutions aqueuses mais la régénération produit de grandes quantités de déchets chargés d'ions fluorures et les besoins d'élimination sont une limite pour ce procédé [29].

Comparés aux autres méthodes de défluoruration, les procédés d'adsorption-précipitation sont des technologies à la fois innovantes, simples, efficaces, moins onéreuses, exigeant peu d'entretien et utilisant des matériaux locaux disponibles en abondance et peu coûteux pour le traitement des eaux contaminées en ions fluorures. Le développement de tels procédés présente un intérêt du fait de l'ampleur de la pollution des eaux par les ions fluorures [16,30]. Plusieurs chercheurs ont consacré leurs études sur de nombreux matériaux naturels et

synthétiques tels que le calcaire, les coquilles d'escargot, l'os de seiche, les hydroxyapatites pour la réduction des ions fluorures [31–35]. Certains des adsorbants introduits au cours de ces dernières années présentent un potentiel élevé pour la défluoruration des eaux riches en ions fluorures. Parmi eux, le calcaire modifié hydrothermiquement en hydroxyapatite (HAP) a montré une efficacité élevée pour le traitement des eaux fluorées [31,36].

Il importe dès lors de rechercher des adsorbants alternatifs, naturels et qui ont une bonne propriété d'adsorption des ions fluorures. Les déchets de coquilles de bivalves offrent cette alternative. Ces adsorbants sous exploités sont localement disponibles en grande quantité, peu coûteux, faciles à régénérer et sont non toxiques [37]. En effet, les coquilles de bivalves se composent principalement de carbonate de calcium (95%) [38]. Récemment, ces matériaux ont fait l'objet de quelques travaux de recherche pour l'élimination en solution aqueuse de thorium [39], du vert de malachite [40], de bleu de méthylène [41], des colorants rouge de Congo et des ions cuivre [38].

Au meilleur de nos connaissances, aucune étude n'a été rapportée sur l'utilisation des coquilles de bivalves pour l'élimination des ions fluorures présents dans les eaux destinées à la consommation. C'est dans ce contexte que nous nous sommes intéressés aux coquilles de *Corbula trigona* pour la défluoruration des eaux souterraines consommées dans le Centre-Ouest de la Côte d'Ivoire (Boguédia). En outre, ce matériau existe en grande quantité dans notre pays et peut-être valorisé comme adsorbant car jusque-là, il est utilisé dans l'élevage de volailles et à l'héliciculture [37]. Toutefois, l'une des principales contraintes liées à l'utilisation des coquilles de *Corbula trigona* comme adsorbant réside dans l'efficacité qui n'est pas toujours satisfaisante. Il a une faible solubilité dans l'eau à température et pression standard [38]. La modification des propriétés de surface de cet adsorbant au moyen de traitements chimiques est une option pour pallier ces insuffisances.

L'objectif de cette thèse est de développer un procédé d'élimination des ions fluorures présents dans les eaux souterraines destinées à la consommation humaine en utilisant les coquilles de *Corbula trigona* comme adsorbants. Plus spécifiquement, il s'agira (i) de préparer les adsorbants et de les caractériser, (ii) d'évaluer l'efficacité d'élimination des ions fluorures sur la poudre de coquille de *Corbula trigona*, (iii) d'étudier la capacité d'élimination des ions fluorures par adsorption sur les hydroxyapatites synthétisées.

Le présent mémoire comporte trois parties. La première partie présente la revue bibliographique sur les coquilles de *Corbula trigona*, le fluorure et ses dérivés ; elle aborde les

différentes méthodes de défluoruration et leurs limites. La modélisation et la détermination des meilleures conditions de traitement y sont également présentées. La deuxième partie du manuscrit, quant à elle, présente le matériel et les méthodes analytiques utilisés au cours de cette étude. Les protocoles suivis pour la préparation de la poudre de coquille de *Corbula trigona* et des hydroxyapatites ont fait l'objet d'une description détaillée. Enfin, dans la troisième et dernière partie, les différents résultats obtenus sont analysés et discutés pour une meilleure compréhension de l'influence des paramètres opératoires et des mécanismes mis en jeu lors des traitements appliqués. Le manuscrit s'achève par une conclusion générale, assortie de perspectives.

**PREMIERE PARTIE :**  
**SYNTHESE**  
**BIBLIOGRAPHIQUE**

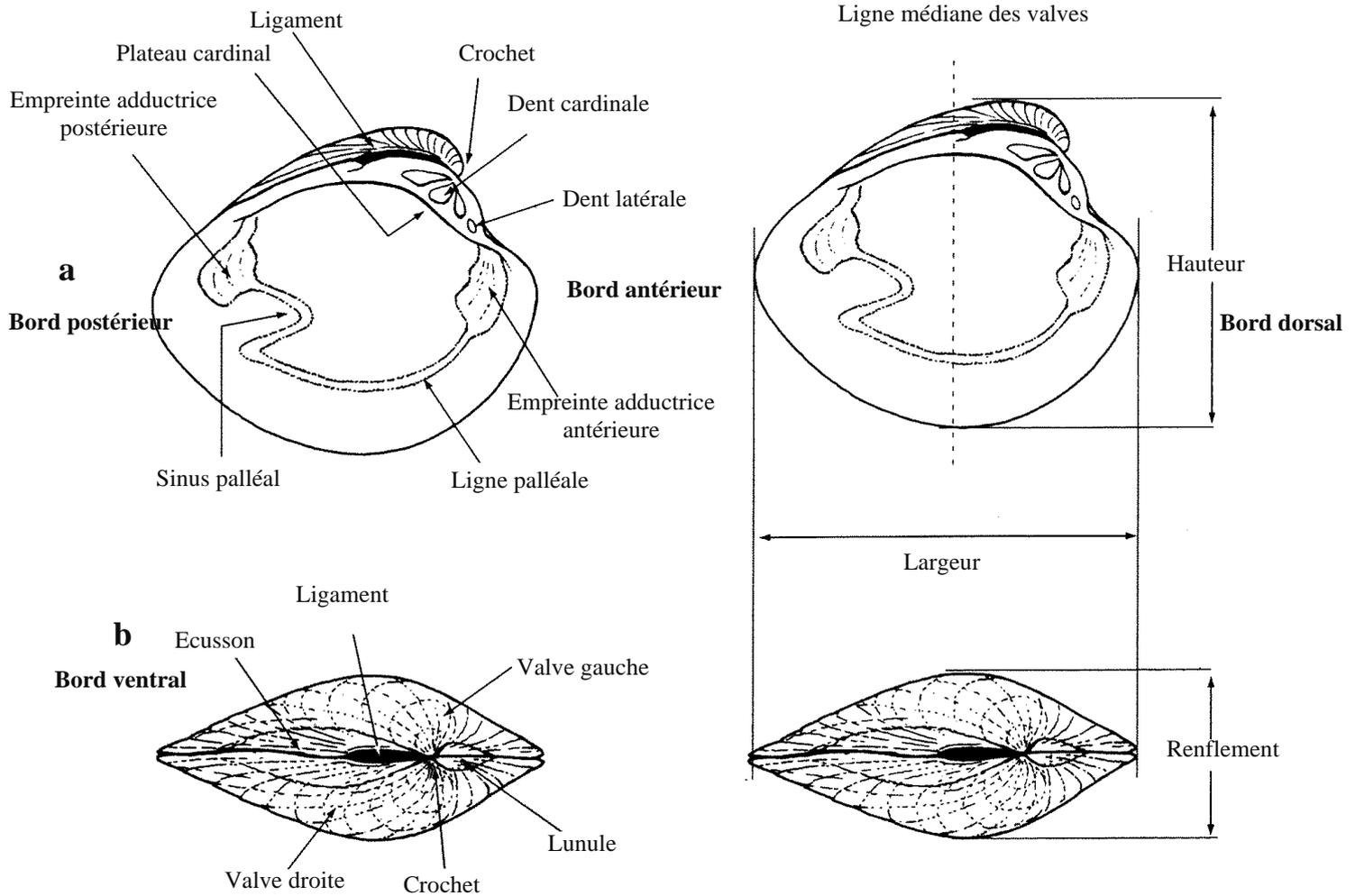
## Chapitre I : Coquilles de bivalves dans l'environnement

Les coquilles de bivalves sont des déchets biologiques sous exploités, très peu coûteux et largement disponibles au bord des plages lagunaires de la Côte d'Ivoire. La classification des bivalves obéit à plusieurs critères scientifiques, basés principalement sur les critères morphologiques. La sous exploitation de ces coquilles de bivalves, en particulier les bivalves de *Corbula trigona* favorise la pollution environnementale. Il est donc nécessaire de trouver des moyens afin de les valoriser en les transformant en d'autres produits à haute valeur ajoutée.

### I-1. Généralités sur les coquilles de bivalves

Les espèces de *Corbula* appartiennent au phylum des mollusques et à la classe des bivalves, possédant une symétrie bilatérale. Cette classe compte près de 12000 espèces. Parmi celles-ci, certaines se retrouvent dans des eaux côtières d'Afrique de l'Ouest [43]. Par ailleurs, elles constituent une composante écologique considérable et occupent une niche trophique importante, se nourrissant par filtration de phytoplanctons. Les bivalves *Corbula trigona* sont une espèce caractéristique qui se trouve dans les différentes lagunes de la Côte d'Ivoire (Ebrié, Adjin, Aby) et sur divers substrats allant des sédiments sableux aux sédiments boueux [44,45]. Les bivalves de *Corbula trigona* sont des espèces de petite taille (21 mm au maximum), de couleur variant du blanc au vert-clair, puis au brun ferrugineux. Ils habitent, également, dans les eaux saumâtres (par exemple, les estuaires, les lagunes et les lacs) et dans les zones tempérées et tropicales. Ils sont souvent abondants dans les eaux eutrophes et ont une capacité accrue à survivre dans les zones fortement polluées [46].

La coquille des bivalves est constituée de deux valves calcifiées comprimées latéralement, réunies par une charnière et un ligament organique (**Figure 1**). Les deux valves peuvent être convexes (coquille équivalve), mais peuvent différer l'une de l'autre en taille et en forme (coquille inéquivalve) par altération de la symétrie bilatérale. Comparativement aux coquilles des gastéropodes, la coquille de *Corbula trigona* est relativement simple. Les particularités morphologiques de cette dernière sont assez caractéristiques pour les différencier aisément des autres gastéropodes : assez ovale, épaisse, inéquivalve, la plus grande étant tronquée en arrière.



**a** : Valve gauche, vue interne

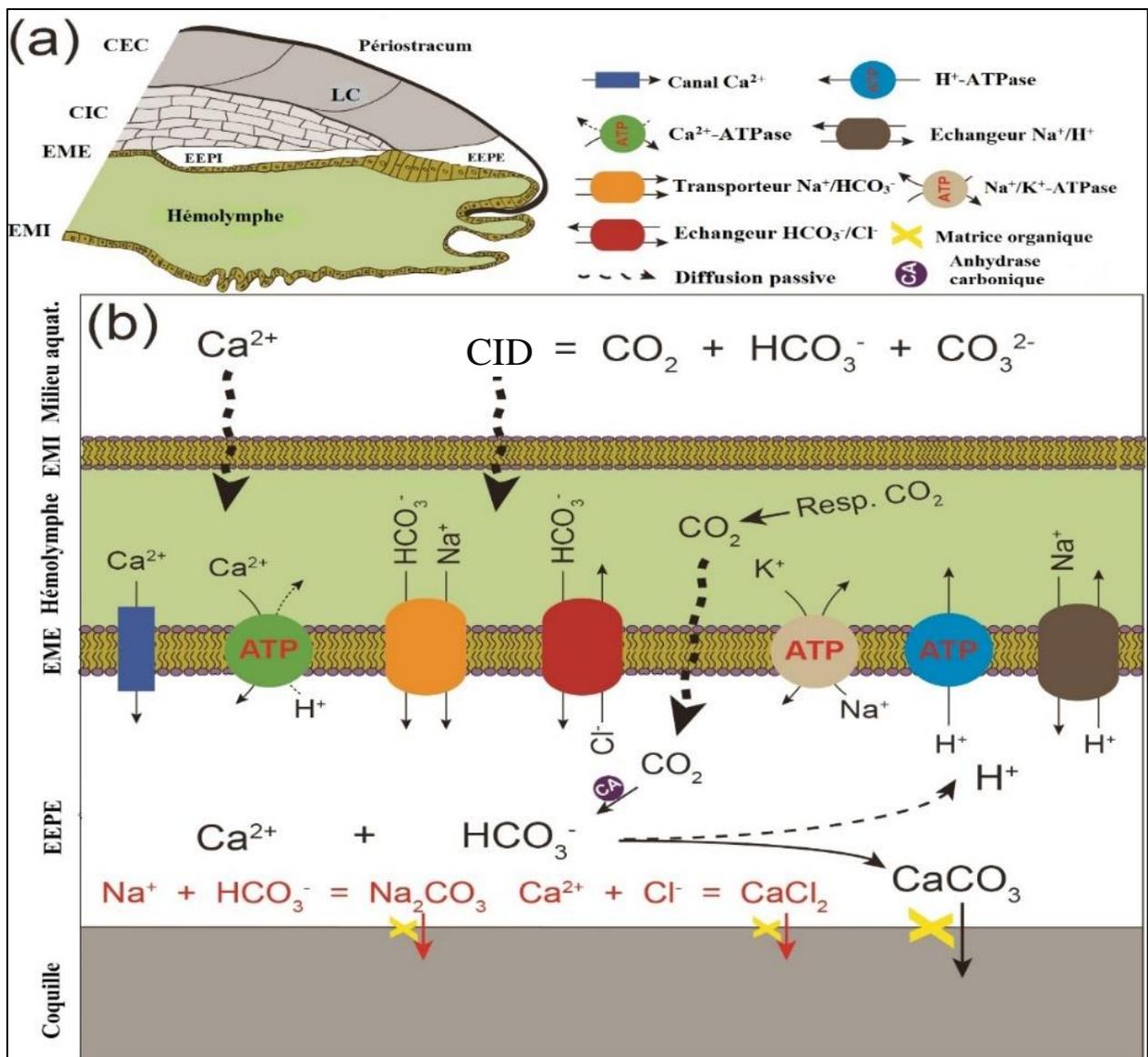
**b** : Coquille de Bivalve, vue dorsale

**Figure 1** : Caractères descriptifs et mensurations principales des coquilles de Bivalves [47]

## I-2. Mécanisme de formation de la coquille de bivalves

La mise en place de la coquille est d'origine ectodermique et intervient très tôt au cours du développement embryonnaire chez les bivalves. La **figure 2** présente le mécanisme mis en jeu lors de la formation de la coquille des bivalves. La calcification de la coquille est un processus régulé et complexe, au cours duquel le carbonate de calcium s'intègre dans une matrice organique composée de substances solubles et insolubles. Les composants organiques et inorganiques de la coquille sont sécrétés ou transportés dans le liquide extrapallial du manteau. Ce liquide est en contact avec la surface de la coquille des bivalves [48,49]. Les substrats de calcification ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$ ) peuvent diffuser passivement à travers l'épithélium du manteau interne (EMI) vers l'hémolymphe. Ainsi, plusieurs transporteurs d'ions

dans l'épithélium du manteau externe (EME) peuvent les transporter activement vers l'espace extrapallien.



**Figure 2** : Mécanismes impliqués dans la formation de la coquille des bivalves

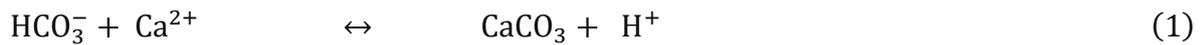
(modifié par Zhao *et al.* [50])

(a) Coupe schématique à travers un bivalve indiquant le bord de la coquille et le manteau.

(b) Processus simplifié de formation de la coquille.

EMI : épithélium du manteau interne ; EME : épithélium du manteau externe ; CIC : couche interne de la coquille ; CEC : couche externe de la coquille ; LC : ligne de croissance ; EEPI : espace extrapallien interne ; EEPE : espace extrapallien externe ; CID : carbone inorganique dissous

La pompe  $\text{Ca}^{2+}$ -ATPase et le canal  $\text{Ca}^{2+}$  sont responsables du transport du  $\text{Ca}^{2+}$ . Le cotransporteur  $\text{Na}^+/\text{HCO}_3^-$  et l'échangeur  $\text{HCO}_3^-/\text{Cl}^-$  sont, également, transport des ions  $\text{HCO}_3^-$ . Aucun système de transit de  $\text{CO}_3^{2-}$  n'est identifié dans l'épithélium du manteau externe. Le  $\text{CO}_2$  aqueux d'origine métabolique du milieu aquatique diffuse passivement dans l'espace extrapallien, puis est transformé en  $\text{HCO}_3^-$  via l'hydratation de l'anhydrase carbonique. Au site de calcification, le  $\text{CaCO}_3$  inorganique se dépose selon la réaction suivante [50] :



La cristallisation du  $\text{CaCO}_3$  est contrôlée par la matrice organique sécrétée par l'épithélium du manteau externe. Les produits finaux (c'est-à-dire les ions  $\text{H}^+$ ) sont activement excrétés par les pompes  $\text{Ca}^{2+}$ -ATPase,  $\text{H}^+$ -ATPase et/ou l'échangeur  $\text{Na}^+/\text{H}^+$ . Pendant la formation de la coquille, les impuretés élémentaires (par exemple,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ) de l'espace extrapallien sont incorporées dans les coquilles [39].

### I-3. Composition chimique de la coquille de bivalves

La coquille de bivalves est un matériau multicouche solide, composé majoritairement de carbonate de calcium sous forme de calcite [41]. Elle peut être entièrement aragonitiques, ou peut contenir à la fois de l'aragonite et de la calcite. À côté des ions calcium et bicarbonate, quelques éléments traces métalliques (Fe, Mn, Cu, Zn, Pb, Co, Cd, As, Sr, etc.) en proportions variables sont libérés dans l'espace extrapallial, et sont plus tard incorporés dans la coquille des bivalves [38,51].

Le **tableau 1** présente la concentration de quelques éléments traces métalliques présents dans la coquille de cinq espèces de bivalves sur quatre sites différents. La présence de ces éléments traces semble liée à plusieurs facteurs, notamment, la dynamique du phytoplancton, la température et le niveau pollution [52].

**Tableau 1:** Concentration des éléments traces métalliques présents dans les coquilles de bivalves sur différents sites [53]

Sites	Espèces	Concentration des éléments-traces métalliques présents dans les coquilles de bivalves (µg/g)							
		Fe	Mn	Cu	Zn	Pb	Ni	Co	Cd
<b>Ras Mohamed</b>	<i>A. antiquata</i>	136,2	26,22	19,21	25,27	13,14	33,11	0,31	0,71
	<i>M. auriculatus</i>	235,1	21,14	10,58	18,21	22,47	8,11	0,24	0,19
	<i>C. pacifica</i>	332,4	14,24	8,67	11,36	21,34	6,37	0,22	0,88
	<i>T. squamosa</i>	221,8	31,34	22,38	29,95	25,74	15,23	0,34	0,78
	<i>P. reticulata</i>	322,1	26,47	18,37	5,34	24,17	13,18	0,28	0,75
<b>Um al-Sid</b>	<i>A. antiquata</i>	785,1	72,27	22,29	29,38	27,34	33,14	1,22	2,87
	<i>M. auriculatus</i>	635,3	53,14	19,84	17,14	24,17	24,25	0,57	1,22
	<i>C. pacifica</i>	388,2	17,47	12,87	9,27	18,37	16,36	2,31	3,91
	<i>T. squamosa</i>	324,6	67,33	26,27	31,21	39,74	51,37	1,34	2,77
	<i>P. reticulata</i>	235,1	28,14	47,11	21,17	23,87	35,59	1,12	2,16
<b>Hurghada</b>	<i>A. antiquata</i>	676,5	56,47	33,28	45,34	47,17	66,37	2,34	1,11
	<i>M. auriculatus</i>	456,1	51,31	27,37	34,18	27,31	38,73	1,14	0,21
	<i>C. pacifica</i>	398,1	11,25	23,87	14,64	28,54	22,47	3,86	1,88
	<i>T. squamosa</i>	366,3	47,43	50,97	49,31	67,41	87,19	3,11	1,21
	<i>P. reticulata</i>	321,1	22,35	47,37	42,31	34,25	45,34	1,88	0,59
<b>Qusier</b>	<i>A. antiquata</i>	698,2	52,84	25,74	31,38	44,47	42,28	8,78	3,21
	<i>M. auriculatus</i>	574,2	48,37	21,41	15,37	31,33	30,26	11,31	1,24
	<i>C. pacifica</i>	101,7	15,28	19,28	11,67	22,31	19,37	33,78	6,21
	<i>T. squamosa</i>	323,1	51,17	45,37	33,92	51,85	51,37	10,27	3,88
	<i>P. reticulata</i>	136,4	14,38	67,74	25,74	39,47	31,18	14,17	2,58

## **Conclusion partielle**

La coquille des bivalves de *Corbula trigona* est composé principalement de carbonate de calcium avec la présence de quelques éléments traces métalliques tels que le Fe, Mn, Cu, Zn, Pb, Co, Cd, As, Sr, Al, etc., en proportions variables. La présence de ces coquilles de bivalves dans l'environnement contribue à la dégradation qualitative et quantitative des ressources aquatiques. De ce fait, la valorisation de ces coquilles de *Corbula trigona* s'avère nécessaire en les transformant en d'autres produits à haute valeur ajoutée. Dans cette perspective, l'utilisation des coquilles dans le traitement des eaux contaminées au fluorure pourrait être une solution efficace étant donné ses avantages comparatifs de par sa composition chimique riche en  $\text{CaCO}_3$ .

## Chapitre II : Fluor et ses dérivés

Le fluor est un élément chimique présentant un grand intérêt dans la minéralisation des os et la calcification de l'émail dentaire [17]. Cependant, à des concentrations élevées, le fluor peut être à l'origine d'intoxication aiguë ou chronique à manifestation osseuse et dentaire.

La forme la plus stable est l'état ionique (ion fluorure). Le fluor est largement utilisé dans diverses industries dont les industries de production de matières plastiques et isolants. Il se retrouve également dans certains gisements minéraux, au voisinage des roches volcaniques et dans les poussières environnantes.

### II-1. Propriétés générales du fluor

Le fluor est le treizième élément le plus abondant de la croûte terrestre. Il représente 0,08% de la croûte terrestre et existe sous forme de fluorures dans un certain nombre de minéraux. La forme la plus courante est la fluorine. Les principaux minerais contenant du fluor sont la fluorine ( $\text{CaF}_2$ ) ou spath-fluor, la cryolite ( $3\text{NaF}\cdot\text{AlF}_3$ ) et la fluorapatite ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ) [54]. La **figure 3** présente des composés contenant le fluorure.



**Fluorine**

**Cryolite**

**Fluoroapatite**

**Figure 3** : Composés contenant du fluorure

Le fluor fait partie de la famille des halogènes, il est le plus réactif des éléments chimiques. Cette caractéristique lui confère un niveau énergétique élevé et des propriétés chimique et biologique très remarquables. Le fluor est l'élément le plus électronégatif et se présente rarement sous sa forme de gaz jaune pâle corrosif ( $\text{F}_2$ ). Isolé en 1886 par le chimiste français HENRI MOISSAN, son symbole est F, son numéro atomique Z est égal à 9 et son poids moléculaire A est égale à 19 [55]. Du fait de son caractère électronégatif, le fluor ne se retrouve jamais à l'état libre dans la nature et participe à des réactions avec pratiquement toutes les substances organiques et inorganiques.

L'ion fluorure est la forme la plus stable. Il n'est pas oxydable en milieu aqueux. Les ions zirconium et aluminium forment avec les fluorures des complexes plus stables. Ces propriétés pourront être un avantage pour les traitements chimiques des fluorures ainsi que l'adsorption sur l'alumine. Les ions alcalino-terreux, en particulier le calcium forment avec les fluorures des composés insolubles. L'ion fluorure, par son caractère basique, est susceptible de fixer un proton pour donner l'acide fluorhydrique de pKa 3,17 à force ionique nulle. Il se retrouve dans la plupart des eaux naturelles ayant un pH entre 6 et 8,5. Le **tableau 2** présente quelques propriétés physiques et chimiques du fluor.

**Tableau 2** : Quelques propriétés physico-chimiques du fluor [55]

Propriété	Valeur
Numéro atomique	9
Poids atomique (g/mol)	19,00
Isotope stable	<sup>19</sup> F
Configuration électronique	[He] 2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>
Point de fusion (° C)	-218,6
Point d'ébullition (° C)	-188,1
Électronégativité	4,0 (échelle de Pauling)
Potentiel standard (V)	+2,85
Distance F – F (Å)	1,43
Rayon de F <sup>-</sup> (Å)	1,19
État d'oxydation	-1

## II-2. Origine des ions fluorures dans les eaux

Différents travaux de recherches ont permis d'identifier les sources potentielles des ions fluorures dans les eaux. Ce sont les sources naturelles et les sources anthropiques.

### II-2.1. Sources naturelles

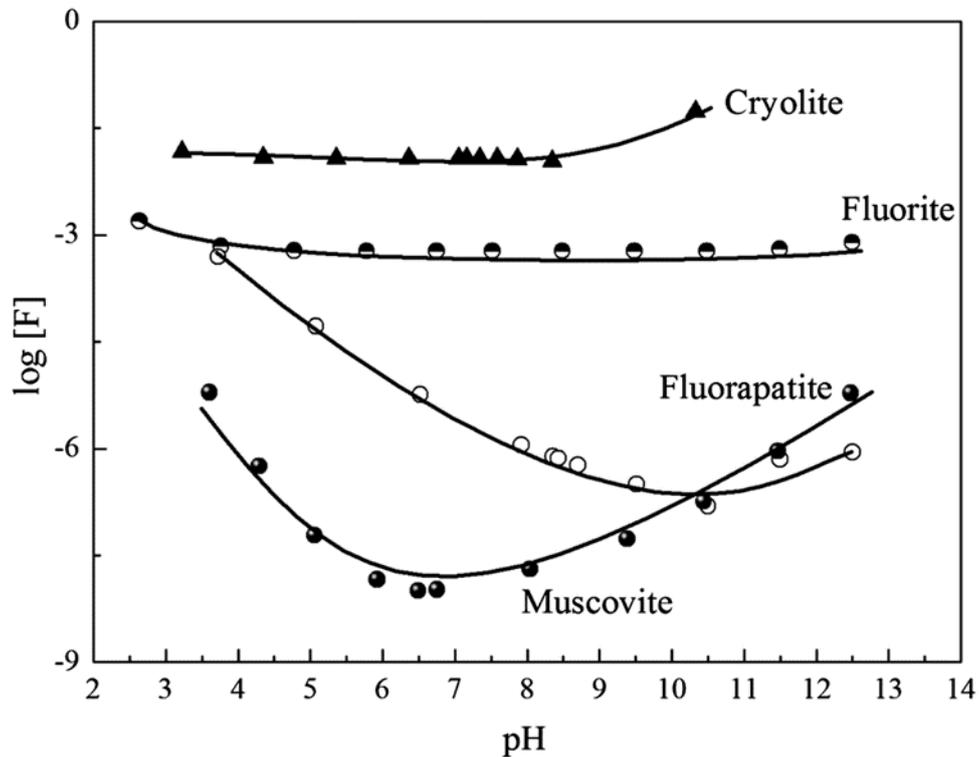
Les études ont révélé que la présence excessive des ions fluorures dans les eaux souterraines pourrait être due à la dominance du quartz, du microcline, du plagioclase (albite), de la biotite, de la muscovite et de la hornblende dans les unités lithologiques [56,57]. Elle dépend essentiellement de la nature des roches de l'aquifère, du temps de contact avec les minéraux fluorés et du contrôle chimique des eaux. L'altération des minéraux fluorés est la première source naturelle de la présence du fluorure dans les eaux souterraines. La géologie de la région de Daloa, plus précisément Boguédia est composée de formations cristallines telles que les granitoïdes (granites, migmatites et pegmatites granitiques), les formations cristallophylliennes (schistes et micaschistes) et enfin quelques rares volcanites et roches sédimentaires plus ou moins métamorphisées [58]. D'un point de vue géologique, la présence

des ions fluorures dans les eaux souterraine de Boguédia vient alors du lessivage des roches granitiques possédant des minéraux d'apatites. La deuxième source naturelle est l'éruption volcanique et la troisième source naturelle les aérosols marins [59–61].

La valeur moyenne du fluorure dans les différents types de roches au niveau de la croûte terrestre est estimée à 625 mg/L [60,61]. Elle varie selon la composition de la roche, par exemple, 100 mg/L dans les roches ultramafiques, 1000 mg/L dans les roches ignées alcalines et 1300 mg/L dans les schistes marins [62,63]. Dans certaines roches ignées et métamorphiques, on trouve des minéraux riches en fluorure, alors qu'une plus petite quantité se trouve dans les dépôts sédimentaires. Cependant, si les roches sédimentaires contiennent des argiles enrichies en fluorure ou en fluorapatite, la concentration de fluorure dans ces roches peut être plus élevée [63].

Les activités volcaniques et géothermiques représentent des sources importantes de fluorure dans plusieurs régions. Il a été estimé que les rejets mondiaux des volcans peuvent contribuer aux émissions annuelles de fluorures entre 60 et 6000 kilotonnes [64]. Les roches volcaniques constituent une autre source majeure de fluorure à la limite d'une zone de subduction [65].

Les principaux minéraux porteurs de fluor dans l'environnement présentent des différences entre les phases. La **figure 4** présente la solubilité des minéraux porteurs de fluor les plus courants. La cryolite et la fluorite sont beaucoup plus solubles que la fluorapatite et les micas dans la plage de pH de l'eau naturelle (4–9) [66]. La solubilité de la cryolite et la fluorite est pratiquement constante sur toute la plage de pH tandis que celle de la fluorapatite dépend fortement du pH.



**Figure 4 :** Diagramme de solubilité des minéraux porteurs de F les plus courants [66]

## II-2.2. Sources anthropiques

La présence des ions fluorures dans les eaux de surface et souterraine peut provenir des activités anthropiques. Les principales sources anthropiques d'émission de fluorure dans l'environnement proviennent de plusieurs secteurs d'activités telles que les centrales thermiques, les industries de l'aluminium, du fer, de l'acier, des engrais et les industries céramiques [67]. Ces émissions industrielles de fluorure peuvent polluer l'eau, le sol et la végétation dans la localité industrielle et dans d'autres zones situées à une distance significative de la source d'émission par dépôt atmosphérique [68]. Les cours d'eau situés à proximité des alumineries peuvent contenir 10 fois plus de fluorure que le niveau naturel qui est de 0,05 mg/L environ [69]. Le fluorure émis par des sources anthropiques dans l'atmosphère est extrêmement réactif et subit facilement une hydrolyse pour former du fluorure d'hydrogène. L'utilisation intensive de combustibles fossiles dans les secteurs industriels augmente les émissions de fluorure dans l'environnement sous forme de particules et de gaz. Certaines industries chimiques produisant le fluorure de sodium, le fluorure de calcium et le fluorure d'hydrogène (HF) augmentent la quantité de fluorures dans l'environnement [70]. En plus de ces rejets industriels, les eaux usées provenant des usines de fabrication d'électronique, de dentifrice et d'insecticide pourraient aussi entraîner la présence excessive de fluorure dans les eaux

souterraines [71]. Les activités minières et l'utilisation excessive des eaux souterraines augmentent le taux de dissolution du fluorure [72].

### **II-3. Toxicité du fluor**

Le fluor est un oligo-élément. Il peut avoir des effets aussi bien bénéfiques que néfastes sur la santé humaine selon sa concentration dans les eaux de boisson. En effet :

- les faibles teneurs (0,4- 1,5 mg/L) favorisent la minéralisation des os et la calcification de l'émail dentaire [73,74] ;
- entre 1,5 et 4 mg/L, il y a un risque de fluorose dentaire ;
- entre 4 et 10 mg/L, la fluorose squelettique est probable ;
- au-delà de 10 mg/L un stade avancé de fluorose (crippling fluorosis) est atteint [10].

#### **II-3.1. Toxicité aiguë**

Une intoxication aiguë au fluorure survient suite à l'ingestion d'une grande quantité de fluor durant une courte durée. Les symptômes de la toxicité aiguë au fluorure relèvent du type et de la nature chimique du composé ingéré, de l'âge et du temps écoulé entre l'exposition et le début de la prise en charge du sujet. Cette toxicité peut induire chez certains individus une polyurie ressemblant au diabète insipide, qui peut persister pendant des jours voire des mois [75].

En cas de toxicité aiguë au fluorure, une ou plusieurs combinaisons des symptômes suivants tels que les douleurs abdominales, les nausées, les vomissements occasionnels avec du sang sont observés. Ces symptômes se traduisent par une tétanie musculaire généralisée ou localisée, en particulier des mains et des pieds. De plus, la toxicité au fluorure peut entraîner des arythmies ventriculaires et un arrêt cardiaque suite à une diminution de la pression artérielle et au bronchospasme. Les mécanismes moléculaires impliqués dans la toxicose aiguë au fluorure peuvent être attribués à l'hypocalcémie, l'hyperkaliémie, la diminution de l'activité Na/K-ATPase et l'inhibition de la glycolyse [76,77].

#### **II-3.2. Toxicité chronique**

La toxicité chronique par le fluorure est plus courante que la toxicité aiguë. Cette intoxication est observée principalement chez les populations au voisinage des industries de fabrication de briques, des usines de production d'engrais phosphatés et d'acier, de combustion

du charbon et de raffinage du pétrole. Les effets de l'ingestion chronique du fluor dépendent non seulement de la durée et de la dose, mais également de plusieurs autres facteurs tels que l'état nutritionnel, la fonction rénale et les interactions avec d'autres oligo-éléments [78,79]. Les troubles n'apparaissent qu'à la suite d'ingestion prolongée et à des doses élevées de fluorure (7 à 10 mg/L) [77].

### **II-3.2.1. Au niveau du système nerveux**

La consommation des eaux contenant des doses excessives de fluorure peut réduire considérablement le quotient intellectuel (QI) des enfants exposés [80,81]. L'accumulation du fluorure dans le corps peut provoquer des effets néfastes sur les tissus corporels, en particulier, sur le système nerveux sans aucune malformation physique préalable. Plusieurs études cliniques et expérimentales ont rapporté que l'ingestion du fluorure induit des changements dans la morphologie cérébrale et la biochimie, affectant le développement neurologique des individus ainsi que les processus cognitifs tels que l'apprentissage et la mémoire [82]. Les effets de l'ingestion chronique de fluorures ne sont pas immédiats car ils peuvent prendre 20 ans ou plus pour être évidents. Par conséquent, la consommation à long terme des eaux contenant des teneurs excessives de fluorure peut causer des dommages importants sur la santé et en particulier, sur le système nerveux.

### **II-3.2.2. Au niveau rénal**

Le rein est un organe important du corps humain et joue un rôle principal dans l'homéostasie en excréant l'urine et en filtrant les déchets de la circulation sanguine [83]. La sensibilité des reins à la toxicité du fluorure peut être largement attribuée à son anatomie et à sa fonction. Au fur et à mesure que le filtrat se déplace le long de la structure tubulaire du néphron, il se concentre dans les tubules proximal et distal et dans le conduit collecteur. Il a été fréquemment observé que les enfants souffrant d'insuffisance rénale présentaient certains symptômes de fluorose dentaire et squelettique [84]. Des études antérieures ont montré que le fluorure interfère d'une manière ou d'une autre sur l'anatomie et la physiologie rénales, ce qui peut entraîner une pathogenèse rénale. Par conséquent, une exposition à des concentrations plus élevées de fluorure pourrait contribuer à des lésions rénales, conduisant finalement à une maladie rénale chronique. Parmi les principaux effets néfastes de la consommation excessive du fluorure sur les reins, on peut citer [85] :

- au niveau de la zone tubulaire des reins, une inhibition de la réabsorption tubulaire ;
- une modification de l'excrétion urinaire des ions par les reins ;

- une perturbation de la biosynthèse du collagène dans le corps, causant des dommages aux reins et à d'autres organes ;
- une inhibition des enzymes rénales, affectant le fonctionnement des voies enzymatiques.

### **II-3.2.3. Au niveau respiratoire**

Les données clés de l'industrie sur les méfaits du fluor inhalé de manière chronique ne sont pas disponibles publiquement depuis des décennies. Selon Viragh *et al.* [86], l'exposition chronique au fluorure d'hydrogène et la poussière de cryolite pourraient entraîner une altération de la fonction pulmonaire. L'exposition au fluor peut être responsable de l'incidence élevée des maladies respiratoires irritatives chroniques, en particulier de la bronchite chronique chez les travailleurs exposés au fluor et à ses composés. Un apport excessif de fluorure peut interférer le fonctionnement des complexes de la chaîne respiratoire mitochondriale et augmenter l'activité mitochondriale [87].

### **II-3.2.4. Au niveau digestif**

Les ions fluorures ingérés se combinent avec les ions hydrogène pour former du fluorure d'hydrogène (HF), selon le pH du contenu de l'estomac (2,4% HF à pH 5; 96% HF à pH 2) [88]. HF traverse facilement l'épithélium gastrique et se retrouve dans le liquide interstitiel où le pH est proche de la neutralité. A ce stade, HF se dissocie pour libérer des ions fluorures et hydrogène qui peuvent endommager les tissus. La consommation des eaux excessivement fluorées peut altérer la structure et la fonction de barrière épithéliale de l'intestin grêle, conduisant à l'inflammation intestinale, et la pyroptose peut contribuer à ces dommages [89]. De plus, la toxicité au fluorure sur l'intestin grêle est réversible et pourrait être rétablie en dehors de l'environnement d'exposition au fluorure pendant un certain temps. En outre, parmi les trois régions de l'intestin grêle, le duodénum semble plus vulnérable à l'exposition au fluorure que le jéjunum et l'iléon.

### **II-3.2.5. Au niveau cardiovasculaire**

Des études cliniques réalisées par Nanayakkara *et al.* [90] ont permis de déceler que l'exposition chronique au fluorure a des effets sur le système cardiovasculaire. Il a été constaté que les propriétés élastiques de l'aorte ascendante sont altérées chez les patients atteints de fluorose chronique endémique. En effet, la toxicité chronique au fluorure pourrait provoquer une rigidité aortique chez les patients. Ceux-ci présentaient des dysfonctionnements

diastoliques et globaux du ventricule gauche. Le stress oxydatif est un mode d'action bien connu de l'exposition au fluorure qui a été observé *in vitro* dans plusieurs types de cellules et *in vivo* chez les animaux et les personnes vivant dans des zones de fluorose endémique [91]. Le mécanisme de la toxicité du fluorure sur le système cardiovasculaire est complexe. En plus du mécanisme inflammatoire, le stress oxydatif contribue à l'athérosclérose, à la rigidité vasculaire et aux lésions des cellules myocardiques. La toxicité du fluorure peut provoquer l'athérosclérose au niveau moléculaire et peut entraîner une rigidité aortique et une distension ventriculaire [92].

### **II-3.2.6. Au niveau endocrinien**

Le système endocrinien régule les fonctions physiologiques de l'organisme en modulant les communications entre les différents organes et cellules. Le système endocrinien humain est composé des organes endocriniens et des cellules productrices d'hormones, dont l'ensemble forme un réseau complexe [93,94]. Les principales glandes du système endocrinien comprennent la glande pinéale, l'hypothalamus, l'hypophyse, la thyroïde avec les glandes parathyroïdes, le thymus, le pancréas, les glandes surrénales, ainsi que les gonades mâles et femelles [95].

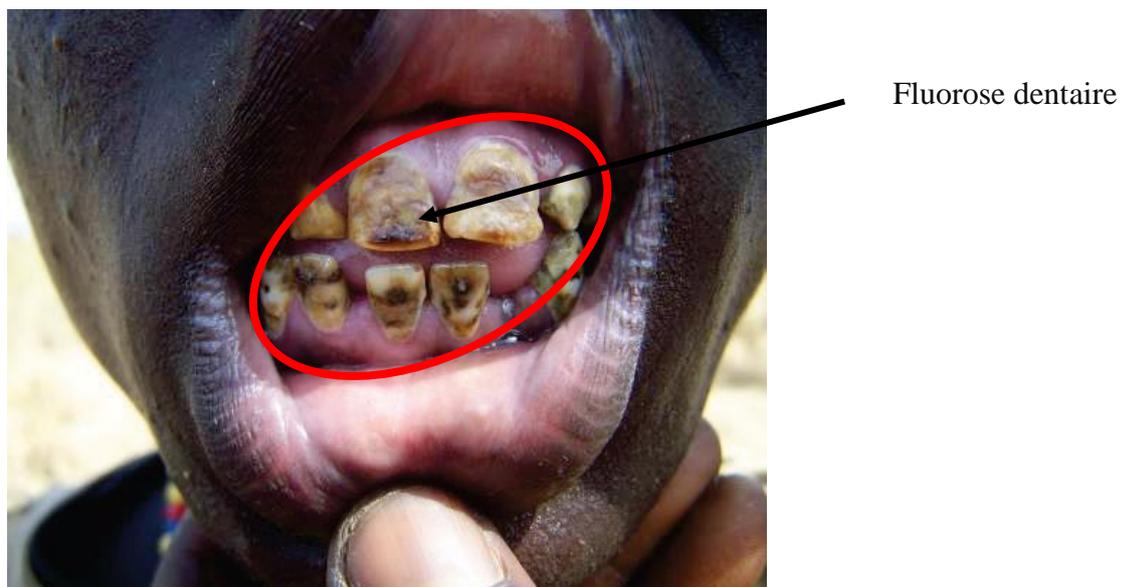
La présence excessive de fluorures dans l'eau potable peut avoir des effets significatifs sur les tissus endocriniens et leurs fonctions sécrétoires. Les symptômes les plus probables sont la réduction des niveaux d'hormones sexuelles, ce qui peut, par conséquent, altérer la fertilité et perturber la puberté [96]. La majorité des études confirme que le fluorure de sodium augmente les niveaux de la thyroïdostimuline (TSH) et diminue les concentrations des hormones thyroïdiennes (T3 et T4) produites par la thyroïde. Le fluorure peut probablement avoir des effets indésirables sur les taux d'insuline, altérer la fonction pancréatique et entraîner une tolérance anormale au glucose. La consommation des eaux excessivement fluorées contribue à la diminution des niveaux de cortisol sécrété par les glandes surrénales.

### **II-3.2.7. Au niveau dentaire**

La fluorose dentaire est un trouble spécifique de la formation des dents qui survient à la suite d'une ingestion chronique et excessive de fluorures pendant la période de développement dentaire. L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) a publié dans un rapport qu'environ 70 millions de personnes dans le monde pourraient être atteintes de fluorose dentaire, dont 60 millions en Inde et en Chine [97]. Dans l'émail dentaire, la fluorose provoque une hypominéralisation ou une porosité sous la surface, qui s'étend vers la jonction dentine-émail au fur et à mesure que la gravité augmente. Cette porosité souterraine est très probablement

causée par un retard dans l'hydrolyse et l'élimination des protéines de l'émail, en particulier des amélogénines, lorsque l'émail mûrit. Ce retard pourrait être dû à l'effet direct du fluorure sur les améloblastes ou à une interaction du fluorure avec les protéines ou protéinases de la matrice minéralisante [10]. La prévalence élevée de la fluorose dentaire est observée avec une consommation à long terme de niveaux de fluorures supérieurs à 1,5 mg/L dans l'eau potable [98]. La prévalence, le métabolisme et les risques du développement de la fluorose dentaire ont été développés par certains auteurs [99–102].

En général, les formes légères de la fluorose dentaire n'altèrent pas la fonction dentaire et sont considérées comme des problèmes de nature esthétique plutôt que de santé [100,103]. L'émail peut être tacheté en brun ou en blanc avec des stries, des bandes ou encore présenter l'aspect caractéristique de dents « crayeuses ». Sous les formes les plus bénignes, seule la couche superficielle de l'émail est touchée et des lignes blanches diffuses apparaissent sur la dent. Lorsque la sévérité augmente, les couches les plus profondes sont touchées et la porosité devient importante, ce qui donne aux dents un aspect blanc crayeux [104,105]. La tâche des dents est l'un des symptômes le plus facilement reconnaissable (**Figure 5**).



**Figure 5** : Fluorose dentaire [106]

#### **II-3.2.8. Fluorose squelettique**

La fluorose squelettique résulte d'une intoxication prolongée par de fortes quantités de fluorures contenues dans l'eau de boisson. Elle est une maladie lente, progressive et invalidante, entraînant des complications de santé avec des manifestations qui se chevauchent avec plusieurs autres maladies[102,107]. L'ingestion de fortes doses d'ions fluorures pendant une période prolongée entraîne une fluorose squelettique d'abord aiguë puis chronique [108]. Au stade pré-

squelettique, l'individu peut présenter des symptômes tels que la faiblesse musculaire, une fatigue chronique et une raideur des articulations avec une diminution de l'amplitude des mouvements [107,109]. Au cours de la première phase, le patient se plaint souvent de malaises dans les membres et le tronc, de douleurs et d'inflexibilité à un stade avancé, principalement dans la zone lombaire [110]. Aux stades plus avancés, les os et les articulations deviennent faibles, ce qui rend les mouvements difficiles et douloureux. La fusion des vertèbres est observée dans de nombreuses zones de la colonne vertébrale [110,111]. La **figure 6** présente quelques malformations opérées sur le squelette lors d'une fluorose squelettique. Les plus grands changements sont observés au niveau de la colonne vertébrale, en particulier dans la région cervicale [112]. Il se produit une calcification de l'arc neural, un rétrécissement du canal rachidien et des foramens intervertébraux dans les cas graves [113]. Dans certain cas, la déformation de la colonne vertébrale « Poker back » (cyphose) est une manifestation tardive de la fluorose squelettique où la colonne vertébrale entière devient une colonne continue de l'os [107,114,115].



**Figure 6** : Personnes atteintes de fluorose squelettique [112]

Au stade terminal, le patient devient infirme [102,115]. En effet, au cours de la fluorose osseuse, les ions fluorures remplacent les ions hydroxydes ( $\text{OH}^-$ ) de l'hydroxyapatite ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) de l'os pour former la fluoroapatite [ $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ ] moins soluble que l'hydroxyapatite, principal constituant des os [116–119]. La substitution des ions  $\text{OH}^-$  par les ions  $\text{F}^-$  a donc pour conséquence une accumulation du fluorure dans le tissu osseux, ce qui se

traduit par la fluorose osseuse [120]. Le fluorure incorporé dans les os sous forme de fluoroapatite produit un réseau cristallin qui subit une résorption moindre (c'est-à-dire moins soluble, plus stable). La fluoroapatite formée possède une grande résistance à la compression, mais il est plus fragile et présente une plus faible résistance à la traction [116,120].

#### **II-4. Normes et recommandations de potabilité des eaux de consommation**

L'OMS, l'Union Européenne et la Côte d'Ivoire ont édité des recommandations et des normes très strictes relatives à la potabilité de l'eau de boisson. Selon ces institutions nationales et internationales, l'eau destinée à la consommation humaine ne doit pas présenter de danger pour la santé. Toutefois, le fait qu'une eau soit potable ne signifie pas qu'elle est exempte de substances polluantes, mais sa consommation ne devrait pas engendrer une maladie.

En Côte d'Ivoire, comme dans de nombreux autres pays du monde, notamment le Ghana, le Niger, le Bénin les études ont montré que la consommation des eaux contenant des ions fluorures de concentration supérieure à 1,5 mg/L est responsable de 65% de la fluorose endémique [9,57,101]. En raison des conséquences néfastes de l'excès d'ions fluorures dans les eaux destinées à la consommation humaine, l'OMS recommande une valeur limite maximale de 1,5 mg/L d'ions fluorures dans l'eau potable et précise que les normes spécifiques à chaque pays devraient tenir compte des conditions climatiques, de la quantité d'eau consommée ainsi que des autres apports éventuels. Cette tendance a été confirmée dans les zones à haute température, qui présentent les taux de prévalence les plus élevés de fluorose dentaire lorsque les niveaux de fluorure étaient inférieurs aux concentrations optimales dans l'eau potable [121]. Pour les paramètres microbiologiques, les eaux de boisson ne doivent pas contenir de bactéries selon l'OMS et l'UE. Les valeurs des paramètres physiques et chimiques sont présentées dans le **tableau 3**.

**Tableau 3** : Recommandations OMS et Normes ivoirienne de potabilité de l'eau de boisson pour certains paramètres physiques et chimiques [121,122]

	Paramètres	Directives OMS (2017)	Directives UE (1998)	Normes Ivoiriennes* (2020)
<b>Paramètres physiques</b>	pH	6,5 – 9,5	6,5 – 8,5	6,5 – 9,0
	Conductivité à 20°C (µS/cm)	2500	< 1200	180 – 1000
	Turbidité (UTN)	1	5	< 1
	Total des Solides Dissous (mg/L)	500	1000	--
	Dureté (mg/L CaCO <sub>3</sub> )	500	500	PVG**
<b>Paramètres chimiques (mg/L)</b>	Fluorure	< 1,5	< 1,5	< 1,5
	Chlorure	250	250	250
	Sulfate	250	250	250
	Nitrite	0,1	3	0,1 – 0,5
	Nitrate	50	50	50
	Phosphate	< 0,4	< 0,4	--
	Bicarbonate	PVG	PVG	--
	Fer	0,2	0,3	0,2
	Manganèse	0,05	0,1	--
	Sodium	200	200	200
	Plomb	0,01	0,005	--
	Mercuré	1.10 <sup>-6</sup>	1.10 <sup>-6</sup>	0,001
	Dureté calcique	PVG	PVG	PVG
	Dureté magnésienne	PVG	PVG	PVG
	Arsenic	0,01	0,01	0,1
Aluminium	0,2	< 0,2	0,2	

\**Arrêté N° 0168 du 03 Août 2020*

\*\**PVG : Pas de Valeur Guide*

### Conclusion partielle

Le fluor est l'élément le plus électronégatif et ne se retrouve jamais à l'état libre dans la nature. Il participe à des réactions avec pratiquement toutes les substances organiques et inorganiques. La forme ionique (F<sup>-</sup>) est la forme la plus stable. Les sources naturelles ou anthropiques sont les sources potentielles par lesquelles le fluorure pénètre dans les eaux de surface ou souterraine. Par conséquent, la présence du fluorure dans l'eau potable peut avoir des effets aussi bien bénéfiques que néfastes sur la santé humaine selon sa concentration. En effet, les faibles teneurs favorisent la minéralisation normale des os et la calcification de l'émail dentaire. En revanche, les doses excessives sont à l'origine des fluoroses dentaire et squelettique. D'autres effets indésirables tels que le cancer, les troubles digestifs et nerveux, la baisse du taux d'hémoglobine, la réduction de l'immunité, la stérilité féminine, les problèmes urinaires et respiratoires ont été aussi signalés. La majeure partie du fluorure ingérée et absorbée passivement traverse les membranes cellulaires sous forme d'acide fluorhydrique puis sera

répartie dans les différents tissus de l'organisme par le jeu des échanges entre la circulation sanguine du réseau des capillaires et les fluides intertissulaires et intercellulaires. Vu l'enjeu sanitaire, le traitement de ces eaux fluorées doit être envisagé avant leur mise à disposition aux consommateurs. Le prochain Chapitre présentera les principales méthodes couramment développées dans la littérature pour l'élimination des ions fluorures ainsi que les différents adsorbants utilisés dans le traitement des eaux riches en ion fluorures.

## **Chapitre III : Procédés de défluoruration des eaux**

Ce Chapitre est subdivisé en deux parties. La première partie présente les généralités sur les principaux procédés couramment utilisés pour l'élimination des ions fluorures. Dans la seconde partie, sont présentés les différents adsorbants et leur utilisation dans le traitement des eaux riches en fluorure.

### **III-1. Principaux procédés de défluoruration des eaux**

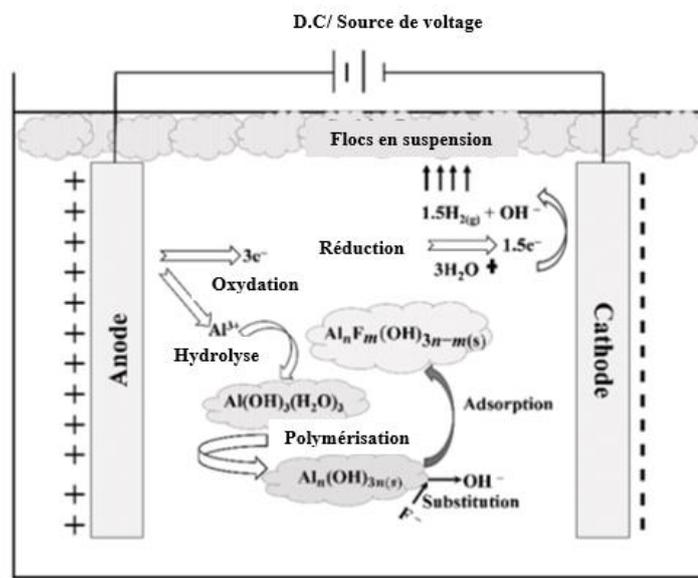
#### **III-1.1. Procédés membranaires**

Les procédés membranaires impliquent l'utilisation d'une membrane semi-perméable entre les phases adjacentes pour servir de barrière aux solides en suspension, aux pesticides, aux polluants organiques et aux microorganismes [24]. Les techniques membranaires les plus utilisées dans le traitement des eaux chargées en fluorure, sont l'osmose inverse, la nanofiltration et l'électrodialyse. Elles ont été appliquées industriellement dans des domaines allant de la médecine aux industries chimiques [28]. La polarisation de la concentration et l'encrassement de la membrane sont deux phénomènes importants qui réduisent considérablement la perméabilité et la sélectivité de la membrane. L'encrassement des membranes, la séparation, la résistance chimique et la durée de vie limitée des membranes sont quelques-uns des inconvénients de la technique de nanofiltration [123]. Quant à l'osmose inverse, bien qu'elle présente des avantages pour la purification des eaux, elle demeure un procédé très coûteux et nécessite un personnel qualifié [24]. Enfin, le procédé d'électrodialyse présente aussi des inconvénients car il faut entièrement déminéraliser l'eau traitée avant de pouvoir éliminer les fluorures. Ce procédé est onéreux et nécessite aussi un personnel qualifié [124].

#### **III-1.2. Procédé d'électrocoagulation**

Le procédé d'électrocoagulation (EC) est une technologie appliquée au traitement des eaux souterraines ou usées. L'EC est une technique électrochimique qui se produit dans un électrolyte, de l'eau ou une solution de fusion de sel avec la possibilité de transférer les ions entre deux électrodes. Lorsqu'un courant électrique est appliqué, les ions positifs se déplacent vers la cathode tandis que les ions négatifs se déplacent vers l'anode. Au niveau des électrodes, les cations sont réduits et les anions sont oxydés [125]. La conception la plus simple de réacteur EC comprend deux électrodes métalliques agissant comme une anode et une cathode chacune.

Une fois que les électrodes sont connectées à une source électrique, le processus d'oxydation commence à l'anode et génère des cations métalliques. Dans le même temps, l'eau est réduite en formant des bulles d'hydrogène gazeux et des ions hydroxyde à la cathode. La neutralisation de charge des espèces ioniques présentes dans la solution à traiter est induite car un point isoélectrique est atteint par les agents coagulants  $M(OH)_n$  [126–128]. Les flocs ainsi formés sont retirés de l'eau par séparation physique soit par flottation, précipitation ou filtration. En outre, les polluants inorganiques sont attirés par les électrodes en fonctionnement par effet d'électrophorèse (migration des anions due à la présence d'un champ électrique). Une partie du fluorure est éliminée par la couche collante formée à la surface de l'anode [26]. Une disposition simple d'une cellule EC en mode de fonctionnement par lots est illustrée sur la **figure 7**.



**Figure 7** : Représentation schématique d'une cellule EC de base en mode batch [129]

Le mécanisme global de EC est une combinaison de mécanismes fonctionnant en synergie. Le mécanisme dominant peut varier tout au long du processus au fur et à mesure que la réaction progresse et évoluer avec les changements des paramètres de fonctionnement et des types de polluants [126,129]. Les réactions suivantes ont lieu pendant le processus d'EC.

Au niveau de l'anode :

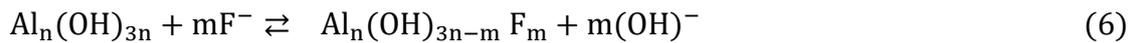


A la cathode :



Le procédé d'EC présente plusieurs avantages par rapport au procédé de coagulation conventionnelle, comme la simplicité de l'équipement, l'utilisation limitée des produits chimiques, la réduction des coûts de traitement des sous-produits et des boues plus faibles et non toxiques [126,127,130]. Cependant, ce processus électrochimique présente quelques inconvénients majeurs, comme le remplacement périodique des électrodes sacrificielles et la formation des films [126,128].

La défluoruration des eaux souterraines/eaux usées chargées en fluorure peut être réalisée en formant un précipité  $Al(OH)_{3-x}F_x$  par substitution chimique entre les ions hydroxyde et fluorure (**Equation 6**), à condition que les ions  $OH^{-}$  ne soient pas suffisants pour contrecarrer la charge positive de l'aluminium [26].



### III-1.3. Procédés physiques et chimiques

Ces dernières années, une attention particulière a été portée sur la défluoruration des eaux à partir de matériaux naturels moins coûteux tels que les argiles, les écorces d'arbres, le charbon actif, les coquilles d'œufs, etc [131–133]. Les procédés de précipitation et d'adsorption sont des techniques largement utilisées pour éliminer l'excès de fluorures contenus dans les eaux destinées à la consommation humaine. L'adsorption est l'une des techniques relativement économiques et faciles à mettre en œuvre pour des eaux peu chargées en fluorure ( $[F^{-}] < 10$  mg/L)[16]. Ainsi, diverses méthodes telles que les procédés de coagulation/précipitation, les procédés d'échange d'ions et les procédés d'adsorption sont utilisées pour l'élimination des ions fluorures d'une solution aqueuse [30,134,135].

#### III-1.3.1. Echanges d'ions

L'échange d'ions est un procédé dans lequel l'eau circule sur un lit d'ions (échangeur d'ions) pour éliminer les ions indésirables. Les échangeurs d'ions sont de deux types : les échangeurs de cations, qui échangent les ions chargés positivement (cations) et les échangeurs d'anions, qui échangent les ions chargés négativement (anions). La zéolite, les sables verts sont souvent utilisés comme échangeurs de cations tandis que les oxydes métalliques inorganiques sont aussi utilisés comme échangeurs d'anions [136].

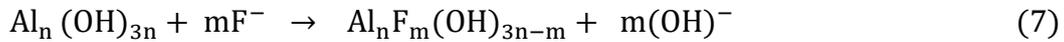
Selon les travaux de Ho *et al.* [137], le dioxyde de zirconium a été introduite dans de l'oxohydroxyde de titane mésoporeux ( $\text{TiOx(OH)y}$ ) en utilisant la dodécylamine comme modèle afin d'améliorer la capacité d'échange ionique. L'oxohydroxyde de titane mésoporeux contenant du dioxyde de zirconium présentait une plus grande capacité d'échanges d'ions fluorures car les particules sont de petites tailles avec une surface uniforme. Le processus d'échanges d'ions présente un grand potentiel (jusqu'à 95 %) pour éliminer le fluorure des solutions aqueuses. Cependant, cette technique présente des inconvénients, car les résines sont chères et rendent le traitement économiquement non viable. Le processus de régénération produit de grandes quantités de déchets chargés de fluorure et les besoins d'élimination limitent l'utilisation de ce procédé [29,138].

### **III-1.3.2. Précipitation et co-précipitation**

Les méthodes de précipitation des fluorures sont basées sur la formation de composés insolubles à partir des ions fluorures contenus dans l'eau à traiter [139]. La formation de composés insolubles à partir des contaminants par action des réactifs appropriés est très utilisée pour la défluoruration des eaux. De nombreuses méthodes de défluoruration des eaux à partir des procédés de précipitation ont été rapportées dans la littérature. La précipitation du fluorure de calcium provenant, soit de la chaux, soit du chlorure de calcium ou du carbonate de calcium est l'une des techniques de traitement les plus utilisées pour la défluoruration des eaux [140,141]. Le problème fondamental de l'utilisation de la chaux résulte de la faible solubilité de l'hydroxyde de calcium, ce qui nécessite des réactifs additionnels pour compléter la précipitation. La solubilité relativement élevée du fluorure de calcium ( $\text{CaF}_2$ ) ne permet souvent pas une élimination complète des ions fluorures. La défluoruration par la chaux peut être améliorée en utilisant de la mixture de chaux et du chlorure de calcium. Ainsi, la grande solubilité du chlorure de calcium ( $\text{CaCl}_2$ ) fournit plus de calcium que la chaux sans augmentation de pH [142].

La co-précipitation, connue sous le nom de technique Nalgonda, est le procédé par lequel, des sels d'aluminium tels que le chlorure d'aluminium  $\text{AlCl}_3$  et le sulfate d'aluminium  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  sont ajoutés aux eaux de boisson chargées en fluorure. Ce système a été utilisé pour la première fois en Tanzanie. Il est convenable pour les usages au quotidien où un sceau d'eau d'environ 20 litres de concentration initiale de 2,2 mg/L est traité par jour avec une concentration résiduelle en fluorure comprise entre 1 et 1,5 mg/L [143].

La défluoruration des eaux contaminées aux ions fluorures peut être réalisée en formant un précipité de  $\text{Al}(\text{OH})_{3-x}\text{F}_x$  par substitution chimique entre les ions hydroxyde et fluorure (**Eq.7**), à condition que les ions  $\text{OH}^-$  ne soient pas suffisants pour contrecarrer la charge positive du cation aluminium



L'adsorption chimique est l'autre mécanisme d'élimination (**Eq. 8**) par lequel la concentration résiduelle de fluorure peut être diminuée



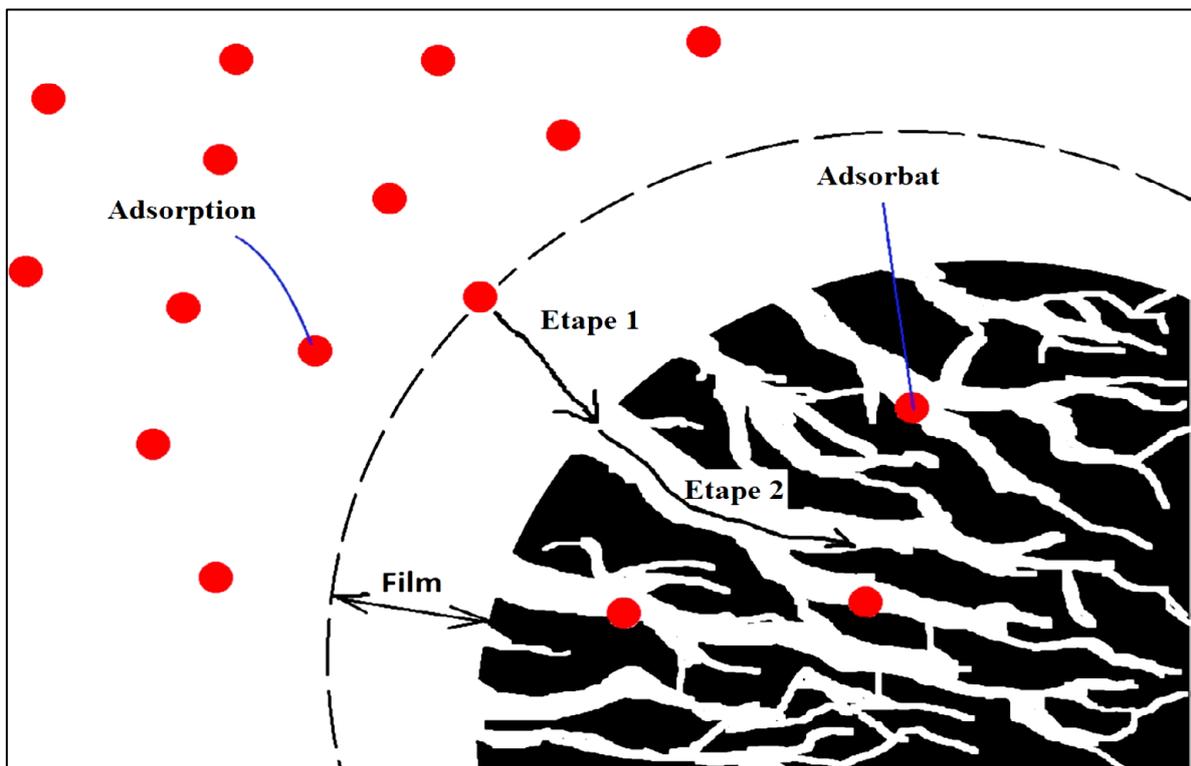
Dans les deux cas, cela entraîne une acidification de la solution avec la formation des oxyfluorures (AIOF) ou plus probablement  $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}\text{F}_3$ . La solution ainsi obtenue est débarrassée des ions fluorures, mais reste acide et chargée en d'autres anions venant de l'ajout du sel d'aluminium [135]. Il faut noter que ce procédé engendre la production d'un grand volume de boue et nécessite des doses élevées de réactifs, ce qui limite naturellement leur mise en œuvre. En outre, l'utilisation du sulfate d'aluminium conduit à des concentrations de sulfate comprises entre 101 et 389 mg/L, parfois supérieure à la limite autorisée par l'OMS (250 mg/L). Le polychlorosulfate d'aluminium, grâce à son pouvoir flocculant, ne modifie pas la concentration en sulfate mais accentue en revanche la charge en chlorures (plus de 18 à 28 %) par rapport à l'eau brute [144].

### III-1.3.3. Adsorption

Les procédés d'adsorption constituent un moyen très utilisé pour la défluoruration des eaux. Ces procédés utilisent le passage de l'eau riche en fluorure à travers une couche de matériaux [16]. Le traitement consiste donc en une adsorption sur des oxydes ou des hydroxydes, avec une forte influence du pH, ou encore en une permutation d'ions avec des anions (phosphates, carbonate, etc) [145,146]. Ainsi, le processus d'adsorption aboutit à un équilibre entre la substance adsorbée et celle restant en solution. L'équilibre dépend des propriétés texturales et structurales de l'adsorbant, et en particulier le nombre et la taille des pores, ainsi que la nature des fonctions de surface. Cependant, dans la pratique, l'adsorption est réalisée, soit en mode batch, soit en mode continu, dans une colonne garnie d'adsorbants poreux. Dans de telles circonstances, les effets de transfert de masse sont inévitables. Le

déroulement complet de l'adsorption inclut le transfert de masse et comprend trois étapes (**Figure 8**) :

- Étape 1 : Diffusion en film (diffusion externe), qui est le transport de l'adsorbat de la phase de masse à la surface externe de l'adsorbant.
- Étape 2 : Diffusion dans les pores [diffusion intraparticulaire (DI)], qui est le transport de l'adsorbat de la surface externe vers les pores.
- Étape 3 : Réaction de surface, qui consiste à fixer l'adsorbat à la surface interne de l'adsorbant.



**Figure 8** : Adsorption d'une molécule sur la surface interne d'une pastille poreuse [147].

Les deux premières étapes sont des étapes de transport, et la dernière étape est une étape de réaction. Chaque étape présente une résistance à l'adsorbant. Le taux d'adsorption global est déterminé par la résistance totale, qui est la somme des résistances des trois composants en série [148]. La réduction de la résistance d'un composant augmente le taux d'adsorption. La troisième étape est généralement très rapide par rapport aux deux premières étapes, et présente donc une résistance négligeable. Les résistances de transport dépendent de nombreux facteurs, notamment des types d'adsorbant et d'adsorbat, de leurs propriétés et des conditions de fonctionnement. L'étape de contrôle de la vitesse peut changer au cours du processus d'adsorption [149]. Par conséquent, selon la nature des interactions qui retiennent l'adsorbant sur

la surface de l'adsorbant, deux types d'adsorption existent, l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

### **III-1.3.3.1. Adsorption physique**

Lorsqu'il s'agit de l'adsorption physique ou physisorption, le contact entre l'adsorbat et l'adsorbant se fait essentiellement par les forces de Van der Waals ou par simple piégeage des molécules et par la fixation des molécules d'adsorbat sur la surface de l'adsorbant. La physisorption se produit aux basses températures avec des énergies d'adsorption de l'ordre de  $40 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , ce qui signifie que l'adsorbat n'est pas fortement maintenu par l'adsorbant [150,151]. La physisorption se produit sans aucune modification de l'identité chimique de la molécule adsorbée et le processus est parfaitement réversible grâce à une diminution de pression ou une augmentation de température. Le temps de rétention de la substance adsorbée est court et la surface du matériau adsorbant peut-être recouverte de plusieurs couches de molécules de la substance adsorbée. La capacité d'un adsorbant à retenir des cations par physisorption est appelée capacité d'échange anionique (C.E.A) [152]. La taille des particules de l'adsorbant joue un rôle déterminant au cours du processus d'adsorption. En effet, plus le volume des micropores est étroit, plus la surface de contact de l'adsorbant sera grande, ce qui augmente la capacité de rétention. La physisorption est la plus utilisée au niveau industriel pour des raisons principalement économiques liées à la possibilité de régénération de l'adsorbant [133].

### **III-1.3.3.2. Adsorption chimique**

L'adsorption chimique ou chimisorption, se caractérise par le partage ou l'échange d'électrons entre le matériau adsorbant et l'adsorbat sous forme de forces covalentes et d'échange d'ions [153]. La chimisorption se distingue par des énergies de liaison importante de l'ordre de  $40$  à  $400 \text{ kJmol}^{-1}$  et par la fixation irréversible de l'adsorbat sur des sites d'adsorption très spécifiques [151]. Les molécules chimisorbées ne sont pas libres de se déplacer sur la surface car elles forment de fortes liaisons localisées sur les sites actifs de l'adsorbant. Les forces de valence mises en jeu par l'adsorption chimique sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques. La chimisorption est favorisée à des températures plus élevées et le temps de rétention relativement long [16].

Le **tableau 4** présente les avantages et inconvénients des différents procédés couramment utilisés pour l'élimination des ions fluorures.

**Tableau 4 : Avantages et inconvénients des procédés d'élimination des ions fluorures**

Procédés	Avantages	Inconvénients	Références
<b>Osmose inverse et électrodialyse</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Traitement et désinfection de l'eau en une seule étape ;</li> <li>Fonctionnement dans une large gamme de pH ;</li> <li>Régime de fonctionnement automatisé simple et fiable ;</li> <li>Pas d'interférence avec d'autres ions ;</li> <li>Durée de vie de la membrane suffisamment longue.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Élimination totale des ions après le traitement</li> <li>Processus coûteux ;</li> <li>Gaspillage d'eau sous forme de saumure ;</li> <li>Nécessite une main d'œuvre qualifiée.</li> </ul>	[24,124,154]
<b>Nanofiltration</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Traitement de grandes quantités d'eau</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Grandes concentrations de fraction de rétentat ;</li> <li>Technique coûteuse.</li> <li>Main d'œuvre qualifiée requise</li> </ul>	[24]
<b>Electrocoagulation</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Efficacité du système d'électrocoagulation très élevée par rapport au procédé de coagulation traditionnelle.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Remplacement régulière les électrodes sacrificielles ;</li> <li>Forte consommation d'énergie électrique.</li> </ul>	[26]
<b>Echange d'ion</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Élimination de de 90-95% de fluorure ;</li> <li>Conservation du goût et de la couleur de l'eau intacte.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Efficacité réduite en présence d'autres ions (sulfate, carbonate, phosphate et l'alcalinité) ;</li> <li>Résine très coûteuse ;</li> <li>Production de grande quantité de boues chargées de fluorures.</li> </ul>	[134]
<b>Précipitation</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Utilisation au niveau domestique et communautaire ;</li> <li>Simplicité de conception, de construction, d'exploitation et de maintenance ;</li> <li>Élimination d'autres contaminants (acide, silice et métaux lourds) ;</li> <li>Adaptation au niveau du point d'utilisation.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Surdosage de chaux et d'agents de coagulation ;</li> <li>Problème de santé environnementale dû aux boues produites,</li> <li>Analyse périodique de l'eau traitée nécessaire pour calculer la dose correcte de produits chimiques à ajouter.</li> </ul>	[135]
<b>Adsorption</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Élimination de 90 % environ de fluorure ;</li> <li>Efficace et économique ;</li> <li>Temps de contact relativement court pour une défluoruration maximale ;</li> <li>Adsorbants disponibles localement et moins chers ;</li> <li>Pourcentage de régénération élevé.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Fonctionnement dans une plage de pH compris entre 5 et 6 ;</li> <li>Compétition ionique due à la présence d'autres co-ions (sulfate, phosphate ou carbonate) ;</li> <li>Régénération nécessaire tous les 4 à 5 mois ;</li> <li>Élimination des boues chargées de fluorure est un problème.</li> </ul>	[16,30]

## **III-2. Élimination des composés fluorés par adsorption-précipitation**

De nouvelles approches ont été découvertes pour minimiser voire corriger les limites ou les inconvénients des techniques de traitement de l'eau à partir des biomatériaux. L'adsorption est l'une des techniques importantes dans laquelle certaines biomasses fixent et concentrent des ions ou d'autres molécules présentes dans le solvant [155]. Les adsorbants sont peu coûteux et abondants dans la nature. Ils exigent peu de traitement avant leur utilisation. Au cours de ces dernières années, une attention considérable a été portée sur la défluoruration des eaux à l'aide de matériaux naturels, synthétiques et issus de la biomasse morte telle que l'alumine activée, les balles de riz, la zéolite, la calcite, les pelures de fruits, les boues d'alun, le calcaire, les sciures de bois etc [108], [109]. Plusieurs types de matériaux adsorbants ainsi que leurs applications à l'adsorption des ions fluorures sont présentés dans cette partie.

### **III-2.1. Adsorbants à base d'aluminium**

Les adsorbants à base d'aluminium sont largement utilisés pour l'élimination des ions fluorures de l'eau de boisson. En effet, Goswami et Purkait [27] ont utilisé l'alumine comme adsorbant pour éliminer les ions fluorures de l'eau. Les résultats de cette étude ont révélé que l'adsorption du fluorure par l'alumine dépendait fortement du pH avec un taux de rétention de 94 % de fluorure à pH 4,4. Par ailleurs, la synthèse d'un nouvel adsorbant hybride Al-Ce par la méthode de coprécipitation a été rapporté par Liu *et al.* [158] lors de l'élimination des ions fluorures de l'eau destinée à la consommation humaine. Il a été observé que l'adsorbant avait une capacité d'adsorption de 27,5 mg/g à pH 6, soit une concentration résiduelle de 1 mg/L de fluorure.

Ces adsorbants malgré leur efficacité, restent encore onéreux et leurs performances sont affectées par la présence de co-ions dans l'eau tels que les silicates, les sulfates, les chlorures, les bicarbonates et les phosphates [159,160]. Le pH de la solution est un facteur crucial sur l'efficacité de ces adsorbants. Ces derniers pourraient être également dangereux pour la santé humaine car l'aluminium est neurotoxique [161]. Ainsi, une attention particulière est toujours nécessaire lors de l'utilisation des adsorbants à base d'aluminium pour la défluoruration de l'eau [131].

### **III-2.2. Déchets agricoles à base de carbone**

Les déchets agricoles présentent un intérêt à la fois économique et écologique en raison de leur composition chimique unique, leur disponibilité en abondance et de leur faible coût. Ils

sont des adsorbants potentiels qui peuvent être utilisés dans le traitement de l'eau de boisson et des eaux usées. Ces déchets sont généralement des sous-produits agro-alimentaires comme la coque de noix de palmier à huile, les fibres ou coques de noix de coco, des balles de riz, des épis de maïs [131,162,163]. La composition chimique de ces sous-produits riches en carbone fait d'eux d'excellents précurseurs de charbon actif.

Le procédé d'adsorption utilisant le charbon actif (CA) conduit à de bons résultats et la régénération se fait par la soude et le gaz carbonique. Il présente toutefois des limites, car il ne s'applique pas en milieu basique et requiert donc une très grande acidité du milieu. Avec un pH égal à 2, 75 % des ions fluorures ont été éliminés d'une solution aqueuse sur CA préparé à partir de *Catha edulis* avec une dose d'adsorbant de 15 g/L pour un temps de contact de 60 minutes [164]. En outre, le charbon des fibres de coco imprégné au zirconium peut être également une source potentielle pour la défluoruration des eaux. Sathish *et al.* [163] ont trouvé que la capacité maximale d'adsorption des ions fluorures était de 1,95 mg/g à pH 2 et diminue pour les valeurs de pH élevées en raison de la compétition entre les ions OH<sup>-</sup> présents sur la surface des sites actifs de l'adsorbant et les ions F<sup>-</sup>. Le CA est très peu utilisé car la technologie de traitement par adsorption sur CA peut être onéreuse puisqu'il y a une nécessité d'abaisser dans un premier temps le pH de l'eau pour ensuite l'augmenter à une valeur de 7 pour les besoins de la consommation.

### III-2.3. Adsorbants à base de calcium

Le calcium a une grande affinité pour les ions fluorures. Par conséquent, les adsorbants à base de calcium sont utilisés pour la défluoruration des eaux riches en fluorure. Le faible coût des matériaux contenant du calcium et leur biocompatibilité avec le corps humain explique leur utilisation croissante dans le processus d'élimination des ions fluorures.

Selon les travaux de Ben Nasr *et al.* [32], 80 % des ions fluorures ont été éliminés dans les eaux de forage tunisiennes de concentration initiale 5 mg/L avec l'os de seiche en présence d'acide acétique. De plus, malgré les différents anions (Cl<sup>-</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) présents dans ces eaux souterraines, cette technique a permis de réduire la concentration en fluorure de ces eaux naturelles à la norme admissible par l'OMS ( $\leq 1,5$  mg/L).

L'hydroxyapatite a fait également l'objet de plusieurs études dans la défluoruration des eaux chargées en fluorure. En effet, l'hydroxyapatite est le constituant principal des dents et des os. Elle a une grande affinité pour le fluorure, car les ions hydroxyyles peuvent être remplacés par les ions fluorures dans sa structure cristalline [165]. Les travaux de Workeneh *et al.* [166]

ont montré que près de 98 % des ions fluorures ont été éliminés dans les eaux souterraines pour un temps de contact de 5 heures à pH 3 avec une dose de 10 g/L d'hydroxyapatite. Les résultats de cette étude ont également révélé que l'efficacité d'élimination a diminué de 13 % lorsque le pH passait à 7.

Enfin, Samant *et al.* [132] ont utilisé comme matériau adsorbant pour la défluoruration des eaux de l'hydroxyapatite synthétisée à l'aide des coquilles d'escargots (*Limacine artica*). 96 % d'élimination de fluorure a été obtenu au bout de 1 heure de réaction avec une dose de 2,5 g/L d'adsorbant et une concentration initiale de 10 mg/L de fluorure à un pH  $6,3 \pm 0,2$ .

Les adsorbants à base de calcium peuvent être une solution innovante pour la gestion des déchets et une source alternative pour la défluoruration des eaux chargées en fluorure dans les pays en développement, car ce sont des matériaux biodégradables et peu coûteux. En outre, le calcium n'est pas nocif pour la santé humaine, mais il est essentiel pour une croissance et un développement approprié des tissus osseux.

### III-2.4. Matériaux naturels

Plusieurs matériaux naturels disponibles en abondance et à faibles coûts ont été utilisés comme adsorbants pour la défluoruration de l'eau. Il s'agit de la bauxite, la latérite, la palygorskite, la bentonite et la kaolinite. Les argiles constituées de quantités substantielles de gibbsite ou les oxydes d'aluminium étaient des adsorbants prometteurs pour la défluoruration des eaux. L'adsorption maximale du fluorure sur des adsorbants contenant l'oxyde d'aluminium et l'oxyde de fer a été obtenue respectivement à pH 5,0 et 3,5 [167].

Amor *et al.* [168] ont testé l'efficacité de deux argiles brutes tunisiennes pour l'élimination de l'excès d'ions fluorures de l'eau destinée à la consommation humaine. Une capacité maximale d'élimination du fluorure a été obtenue pour un temps d'équilibre de 30 minutes avec une dose optimale de 20 g/L d'argile et un pH 3. La kaolinite testée éliminait plus le fluorure que la smectite. La latérite brute a été modifiée par un acide suivi d'une base et son efficacité pour l'élimination du fluorure a été étudiée [169]. La latérite traitée par l'acide chlorhydrique (LTA) à 6,0 N s'est révélée être plus efficace pour l'élimination du fluorure par rapport à celle traitée avec la base. Le pH de point de charge nulle (pH<sub>pcn</sub>) de la LTA était de 7,5, et l'élimination maximale du fluorure était obtenue à pH 5,0. Les résultats ont révélé que la présence des ions  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{PO}_4^{3-}$  a un effet significatif sur l'adsorption du fluorure par LTA.

Ramdani *et al.* [170] ont aussi étudié les caractéristiques d'adsorption de deux types d'argile algériennes afin d'évaluer leur capacité d'adsorption dans l'élimination des ions

fluorures en excès dans l'eau saumâtre saharienne. L'une des argiles contenait un pourcentage plus élevé de calcium (AC) et la seconde était sans calcium (ASC). Le taux d'adsorption a augmenté jusqu'à pH 4 et a diminué lorsque le pH de la solution était plus élevé. Les capacités d'adsorption de AC et ASC ont été respectivement de 1,324 et 1,013 mg/g.

### **III-2.5. Matériaux de construction**

Les études portant sur la défluoruration des eaux riches en fluorure à l'aide de matériaux de construction ont été moins abordées dans la littérature. Yadav *et al.* [171] ont testé l'efficacité de la poudre de briques (PB) pour la défluoruration des eaux. Dans les conditions optimales de pH et de la dose d'adsorbants, le taux d'élimination de l'échantillon synthétique est passé de 29,8 à 54,4 % avec une augmentation du temps de contact de 15 à 120 min. L'élimination du fluorure s'est avérée de 48,73 % et 56,4 % pour les échantillons d'eau souterraine contenant respectivement 3,14 et 1,21 mg/L de fluorure. La présence des autres ions n'a pas eu d'effet significatif sur l'efficacité de la PB. La plage de pH optimale pour la PB se situait entre 6,0 et 8,0 avec un temps d'équilibre de 60 min. La capacité de défluoruration de la PB peut être expliquée sur la base de l'interaction chimique du fluorure avec les oxydes métalliques dans des conditions de pH appropriée.

Le béton gazeux a été utilisé comme adsorbant pour l'élimination du fluorure de l'eau [172]. L'adsorption du fluorure s'est révélée efficace à pH 6,9 avec un taux d'élimination de 96 %. De plus, en milieu acide, l'adsorption diminue en raison de la formation d'acide fluorhydrique faiblement ionisé. Les résultats obtenus suggèrent que l'élimination du fluorure avec le béton gazeux est contrôlée par les procédés d'adsorption et précipitation.

Ayoob et Gupta [173] ont évalué l'efficacité d'un nouvel adsorbant de granulés de ciment d'alumine (GCA) pour la défluoruration des eaux souterraines naturelles et de l'eau synthétique. L'élimination du fluorure dans les conditions optimales dépendait de la concentration initiale du fluorure de l'échantillon synthétique, car la capacité d'adsorption à l'équilibre était de 4,75 et 3,91 mg/g correspondant respectivement aux concentrations initiales de 20 et 8,65 mg/L. La capacité d'adsorption du GCA était réduite dans le traitement de l'eau naturelle par rapport aux échantillons synthétiques. Le processus d'adsorption n'a pas été affecté dans la plage de pH compris entre 3,0 et 11,5. La présence des ions tels que les nitrates, les chlorures, les sulfates et les bicarbonates n'interfère pas sur l'adsorption du fluorure. Par contre, les silicates et les phosphates à des concentrations plus élevées réduisent l'adsorption du

fluorure par le GCA. La matière organique naturelle présente dans les eaux souterraines semble jouer un rôle dans la réduction de la capacité d'adsorption du GCA.

### **III-2.6. Déchets industriels**

Les activités industrielles répandues génèrent d'énormes quantités de déchets solides comme sous-produits. Le traitement de l'eau et des eaux usées à partir des déchets industriels peu coûteux suscite un intérêt à la fois économique et écologique. Divers déchets industriels ont été examinés avec ou sans traitement pour la défluoruration de l'eau. La capacité des centres pour la défluoruration de l'eau et des eaux usées a été étudiée par Chaturvedi *et al.* [174]. La capacité maximale d'adsorption des ions fluorures des cendres volantes se situait entre 20,0 et 20,3 mg/g.

Les résidus de déchets générés par le processus de fabrication de l'alun ont été utilisés pour éliminer les ions fluorures de l'eau [175]. Les résultats ont montré que l'adsorption du fluorure est assez rapide dans les 5 premières minutes et augmente ensuite lentement pour atteindre l'équilibre au bout de 1 heure. Une efficacité d'élimination de 85 % de fluorure a été obtenue en 1 heure avec une dose optimale d'adsorbant de 16 g/L pour une concentration initiale de fluorure de 10 mg/L. Le taux d'élimination du fluorure reste presque constant dans la plage de pH 3 à 8. L'efficacité d'élimination du fluorure a diminué en présence du bicarbonate à des concentrations très élevées (100 – 500 mg/L) tandis que d'autres anions (chlorure, sulfate, phosphate et nitrate) n'ont pas d'effet significatif dans la plage de concentration testée.

Naga Babu *et al.* [176] ont utilisé un bio-adsorbant préparé à partir de déchets industriels issus de marc de café épuisé pour l'élimination du plomb et du fluorure de l'eau. Une quantité importante de plomb et de fluorure est éliminée de l'eau synthétique contaminée avec le bio-adsorbant préparé. La capacité maximale d'adsorption du plomb et du fluorure était respectivement de 61,6 mg/g et 9,05 mg/g. Cependant, le bio-adsorbant préparé a été recyclé et a servi pour éliminer le plomb et le fluorure des eaux usées domestiques et industrielles avec un taux d'élimination de 90 %.

### **III-3. Adsorbants à surface modifiée**

La modification de la structure poreuse et des propriétés de surface des adsorbants a été étudiée par plusieurs chercheurs [177–185]. Les effets de la modification des adsorbants dépendent de la concentration et du type de l'agent de modification, de la nature du matériau utilisé et de la température de traitement. De nombreuses méthodes de prétraitement utilisant

différents agents de modification de matériaux ont montré une grande efficacité dans l'adsorption des contaminants. Le choix de l'agent de modification prend en compte non seulement sa capacité à éliminer l'adsorbat mais aussi l'amélioration de la structure de l'adsorbant. D'une manière générale, ces modifications ont pour objectif de rendre les micropores préexistants accessibles, d'ouvrir de nouveaux pores et de former des groupes fonctionnels à la surface du matériau. La surface de l'adsorbant peut être modifiée par un processus chimique ou physique. Les techniques de coprécipitation et hydrothermales sont les méthodes couramment utilisées pour la modification ou la synthèse des adsorbants [186–189].

### III-3.1. Modification chimique

La modification chimique de surface est la plus utilisée, car elle influence directement la chimie de surface du matériau [190]. Cette méthode permet de transformer les matériaux à bon marché en des produits à haute valeur avec des capacités d'adsorption plus élevées. Les modifications chimiques de surface confèrent au matériau de nouvelles propriétés de surface indépendantes de celles de départ [191]. Elle a un effet substantiel sur la morphologie et les propriétés de surfaces en raison des interactions chimiques entre l'agent de modification et la surface du matériau [192]. De nombreux agents chimiques de modification ont été exploités au cours de ces dernières années afin d'évaluer leurs performances sur les adsorbants.

Olasehinde et Abegunde [193] ont utilisé de l'acide chlorhydrique comme agent de modification pour la préparation du charbon actif à partir de graines de *Raphia taedigera*. Les auteurs ont observé une morphologie de surface agrégée et rugueuse avec des liens entre les particules de surface créant plus de pores à la surface par rapport au matériau naturel. Des changements significatifs ont été aussi observés au niveau de la surface du matériau en termes de décalage de bande, de disparition de bande et de nouvelles formations de bande. Les auteurs ont attribué les changements dans les spectres (IR-TF) et la morphologie de surface des matériaux à l'introduction d'agents d'activation pour les modifications de surface. Ils ont conclu que l'activation conduit à un matériau très poreux par la création de nouveaux pores et de groupements fonctionnels à la surface de l'adsorbant. Afin de mieux comprendre l'effet des agents de modification sur plusieurs autres matériaux ont été utilisés. Parmi ceux-ci, on peut citer l'hydroxyapatite  $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$  synthétisée à partir de coquilles d'escargot (*Achatina achatina*) par la méthode de précipitation chimique [33]. Après analyse du précipité obtenu, il a été révélé une substitution de carbonate en fonction des conditions d'agitation. Le temps d'agitation a été varié pour contrôler la taille des cristallites et les concentrations en oligo-éléments. Les résultats de cette étude ont également montré que les échantillons préparés après

1 heure d'agitation réduisaient la concentration du fluorure de 20 mg/L à 1,59 mg/L sans affecter les conditions du pH de l'eau. Cependant, au-delà de ce laps de temps, une faible adsorption des ions fluorures a été obtenue avec une augmentation du pH de la solution. De même, il a été observé que la taille des cristallites n'affectait pas la capacité d'élimination des ions fluorures.

### III-3.2. Modification thermique

Le traitement thermique est l'un des processus utilisés pour la modification des matériaux. La modification thermique des adsorbants permet non seulement d'augmenter la surface et la porosité des adsorbants mais aussi d'augmenter le nombre de sites d'adsorption des polluants [194]. Diverses études portant sur la modification thermique des matériaux adsorbants ont été menées par de nombreux auteurs. Lee *et al.* [195] ont utilisé les coquilles de *Mytilus coruscus* (CMC) comme adsorbant pour l'élimination du fluorure. Les coquilles de *Mytilus coruscus* traitées thermiquement à 800°C (CMC-800) étaient composées de 56,9 % de CaCO<sub>3</sub> et de 43,1 % d'hydroxyde de calcium (Ca(OH)<sub>2</sub>). Le traitement thermique a amélioré la surface spécifique et la réduction des charges négatives à la surface de l'adsorbant, favorisant ainsi une forte adsorption des ions fluorures. La DRX a révélé que l'adsorption du fluorure sur CMC-800 s'est produite par la formation de fluorure de calcium (CaF<sub>2</sub>). La capacité maximale d'adsorption du fluorure des CMC-800 était de 82,93 mg/g, ce qui était supérieure à celle des autres adsorbants dérivés de sous-produits industriels. L'augmentation du pH de 3,0 à 11,0 a légèrement diminué la capacité d'adsorption du fluorure sur CMC-800.

Xia *et al.* [14] ont mis en œuvre une méthode de défluoruration facile dans laquelle les ions fluorures pouvaient être éliminés en faisant bouillir les coquilles d'œufs à 80 °C en présence du phosphate. Cette technique a permis de réduire la concentration du fluorure de 10 mg/L à une teneur résiduelle inférieure à 1,5 mg/L pendant 10 min avec l'ajout de 0,3 g/L de NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> et 0,05 % d'acide acétique. La technologie de défluoruration par ébullition de la coquille d'œuf a des applications domestiques potentielles pour des personnes ordinaires ayant peu de connaissances professionnelles.

Le **tableau 5** présente les conditions expérimentales d'études menées par différents auteurs sur l'élimination des ions fluorures par des adsorbants à base de calcium modifié ou non, ainsi que les capacités relevées pour ces différents matériaux.

**Tableau 5** : Exemples d'adsorbants à base de calcium modifiés ou non pour la défluoruration des eaux

Adsorbant	Produits de synthèse ou Agent de modification	pH <sub>pcn</sub>	Concentration initiale (mg/L)	Quantité d'adsorbant (g/L)	Capacité d'adsorption (mg/g)	Temps d'équilibre	Références
Nano-hydroxyapatite composite (n-HApC)	(NH <sub>4</sub> )H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> et chitosane	6,97	10	5	1,56	30 min	[196]
Nano-hydroxyapatite (n-HAp)	(NH <sub>4</sub> )H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	7,88	10	5	1,296	30 min	[196]
Coquille d'œuf	-	6,30	1,5 - 20	24	1,09	2 h	[197]
Hydroxyapatite	Ca(OH) <sub>2</sub> et H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>		2 – 20	0,4	4,70	16 h	[198]
Os de seiche	-	9,80	5	15	-	1 h	[32]
Hydroxyapatite	Coquille de <i>Limacine artica</i> , HNO <sub>3</sub> , (NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> et NH <sub>3</sub>	8,28	10	2,5	28,57	1 h	[132]
Nano-particules de carbonate de calcium	CaCl <sub>2</sub> et Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-	50 – 100	1	460	2 h	[199]
Hydroxyapatite	Coquille d'œuf et CaH <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>10</sub>	8,0	10	3	3,10	1 h	[200]
Zéolite naturelle	CaCl <sub>2</sub>	-	25 - 100	50	1,766	6 h	[201]
Hydroxyapatite	Verre de borate de sodium, Ca, K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	-	100	5	17,34	12 h	[202]
Nano-hydroxyapatite	Coquille d'œuf et H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	7,90	10	5	-	5	[166]
Nanoadsorbant carbonate de calcium	CaCl <sub>2</sub> et Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-	500	1	754,36	10 min	[203]
Calcite	CH <sub>3</sub> COOH	-	2,7	15	-	4 h	[204]
Nano-hydroxyapatite	<i>Bacillus subtilis</i> , CaH <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>10</sub> et (NH <sub>4</sub> )H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	-	10	6	7,004	48 h	[205]

## **Conclusion partielle**

Ce Chapitre a mis en évidence l'existence de plusieurs méthodes de défluoruration des eaux. Chaque méthode présente ses avantages et ses inconvénients. Le traitement des eaux par les procédés d'adsorption et de précipitation à partir des adsorbants à base de calcium peut être une solution innovante. En effet, la surface de ces adsorbants peut être modifiée par un processus chimique ou physique. Le choix de l'agent de modification se fait non seulement pour sa capacité à éliminer le contaminant mais aussi pour augmenter la capacité d'adsorption du matériau. D'une manière générale, ces modifications ont pour objectif de rendre les micropores préexistants accessibles, de permettre l'ouverture de nouveaux pores et la formation de groupes fonctionnels à la surface de l'adsorbant.

Par ailleurs, ces matériaux synthétisés représentent des produits à haute valeur ajoutée dans la mesure où plusieurs travaux dans la littérature ont démontré qu'ils sont capables d'éliminer efficacement les polluants organiques et inorganiques en milieu aqueux. Afin de mieux comprendre le mécanisme d'élimination, le recours à la modélisation à travers les cinétiques et les isothermes d'adsorption s'avère utile.

## **Chapitre IV : Modélisation du traitement des ions fluorures dans un réacteur discontinu**

Pour mieux comprendre les phénomènes physico-chimiques étudiés, le développement de modèles mathématiques capables de simuler les différents résultats observés se présente à l'heure actuelle comme une nécessité. Ainsi, l'élimination des ions fluorures peut être modélisée à l'aide des modèles cinétiques et des isothermes d'adsorption.

### **IV-1. Etudes cinétiques d'adsorption**

Les études d'équilibres d'adsorption sont importantes pour évaluer l'efficacité ou la capacité d'un adsorbant. La capacité d'adsorption et le temps de contact requis sont des paramètres les plus importants à comprendre. L'étude cinétique des processus d'adsorption permet d'accéder à des informations relatives au mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide et au mécanisme d'adsorption [206]. Elle permet d'établir la vitesse d'adsorption du soluté, qui détermine le temps de séjour nécessaire à l'achèvement de la réaction d'adsorption. En outre, l'information sur la cinétique d'adsorption d'un soluté est nécessaire pour définir les conditions optimales en vue des études d'adsorption à l'équilibre. L'équilibre d'adsorption est établi lorsque la concentration de l'adsorbat dans la solution est en équilibre dynamique avec celle de l'interface adsorbant-solution. Dans la pratique, des études cinétiques sont réalisées dans des réacteurs discontinus en utilisant différentes concentrations en solutés et en adsorbant avec diverses vitesses d'agitation, valeurs de pH et températures.

Pour mieux comprendre le processus d'adsorption, plusieurs modèles théoriques ont été proposés. Il s'agit entre autre du modèle de Lagergren ou de pseudo-premier ordre [207–209], du modèle de Ho et McKay ou du pseudo-second ordre [210,211], du modèle cinétique de Weber et de Morris [212], du modèle de réaction réversible de premier ordre [213], du modèle de premier ordre de Bhattacharya et Venkobachar [214], de la relation d'Adam-Bohart-Thomas [215,216], du modèle de transfert de masse [217], du modèle d'Elovich [218]. Les modèles cinétiques de pseudo-premier et pseudo-second ordre sont les plus utilisés dans le traitement des eaux.

#### **IV-1.1. Modèle de pseudo-premier ordre**

Le modèle cinétique de pseudo-premier ordre peut suggérer une adsorption limitée de l'adsorbat par la formation d'une liaison entre soluté et site actif. L'adsorption peut être

considérée comme un processus plus rapide et réversible [209]. Le modèle cinétique de pseudo-premier ordre proposé par Lagergren [209] est exprimé par l'équation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (9)$$

Avec :  $q_e$  et  $q_t$  sont respectivement les quantités adsorbées (mg/g) à l'équilibre et au temps  $t$ ,  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) est la constante de vitesse d'adsorption de pseudo-premier ordre.

L'intégration de l'équation 9 en fonction des conditions aux limites donne l'équation (10), applicable aux données expérimentales :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (10)$$

Dans la plupart des cas d'adsorption présentés dans la littérature, le modèle cinétique de pseudo-premier ordre s'est avéré approprié au cours des 30 premières minutes d'adsorption [219,220]. De plus, il a été constaté que  $k_1$  dépend de la concentration initiale de l'adsorbat et varie considérablement en fonction du système d'adsorption [221].

#### IV-1.2. Modèle de pseudo-second ordre

Le modèle de pseudo-second-ordre suggère l'existence d'une chimisorption [22], impliquant les forces de valence par le partage ou l'échange d'électrons entre l'adsorbant et l'adsorbat [222,223]. Comparé au modèle cinétique de pseudo-premier ordre, le modèle de pseudo-second ordre nécessite une énergie d'adsorption constante, une hétérogénéité des sites d'adsorption, une indépendance du taux de recouvrement des sites et aucune interaction entre les molécules adsorbées.

L'expression de ce modèle est souvent exprimée par l'équation suivante [210,211] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (11)$$

Avec :  $q_e$  et  $q_t$  sont respectivement la capacité d'adsorption (mg/g) à l'équilibre et au temps  $t$  ;  $k_2$  est la constante de vitesse d'adsorption ( $\text{g/mg.mn}$ ).

Après la linéarisation de l'équation 11 et l'application des conditions aux limites, on obtient la forme intégrée (Equation 12) :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (12)$$

### IV-1.3. Modèle de diffusion intraparticulaire

La diffusion intraparticulaire est utilisée pour évaluer le transfert de soluté, ainsi que pour déterminer si l'adsorption a lieu à la surface extérieure ou dans les pores et dans les vides internes de la matrice de l'adsorbant [224]. Weber et Morris [212] ont montré que la quantité de soluté adsorbée varie en fonction de la racine carrée du temps (t). L'expression du modèle de diffusion intraparticulaire est déterminée par l'équation 13 :

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \quad (13)$$

Avec :  $q_t$  est la quantité adsorbée en mg/g au temps t ;  $k_d$  mg/(g.min) : la constante de vitesse de diffusion intraparticulaire qui dépend du coefficient de diffusion de l'espèce considérée ainsi que de la taille et le nombre des pores empruntés à l'intérieur d'adsorbant ;

C (mg/g) est la constante représentative de l'épaisseur de la couche limite de diffusion. Plus l'effet dû à la couche limite est important, plus C est élevée [225].

### IV-1.4. Modèle d'Elovich

Le modèle d'Elovich ne donne aucun mécanisme d'interaction précis adsorbant-adsorbant, mais est l'un des modèles les plus utiles pour décrire la cinétique de la chimisorption de l'adsorbant sur une surface solide [226]. La forme simplifiée du modèle d'Elovich est exprimée par l'équation 14 :

$$q_t = \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln \alpha \beta + \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln t \quad (14)$$

Avec :  $q_t$ , quantité de soluté adsorbée (en mg/g) au temps t ;

$\alpha$  est la constante d'adsorption exprimée en mg/(g.min) ;

$\beta$  (g/mg) est la constante liée à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption.

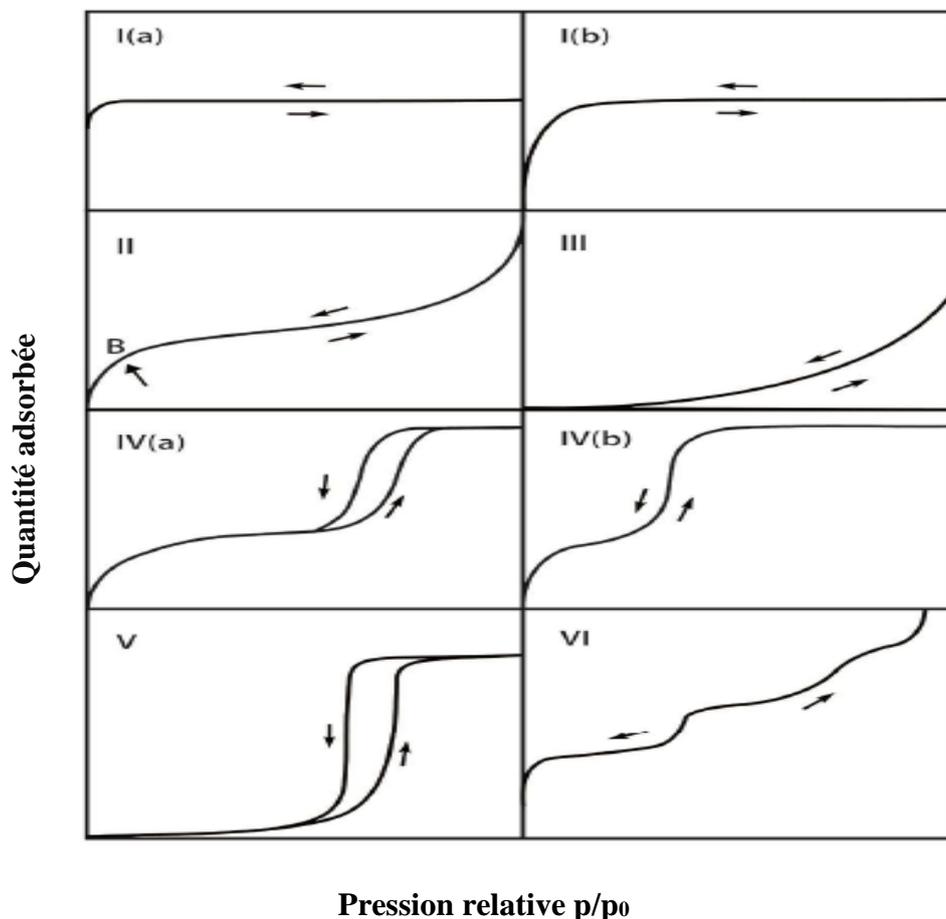
### IV-2. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption représentent la propriété principale de l'adsorbant, c'est-à-dire sa capacité à éliminer les molécules en solution. L'efficacité d'un adsorbant dépend dans une très large mesure du temps d'équilibre entre la phase liquide et la phase solide. Les isothermes d'adsorption traduisent l'existence ou non d'un équilibre dynamique qui s'établit, à température fixe, entre la concentration de l'adsorbant dans la phase liquide et celle adsorbée à

la surface de l'adsorbant [227]. La modélisation des données d'équilibre est, ainsi, un outil essentiel pour la prédiction des mécanismes d'adsorption de divers systèmes d'adsorption.

#### IV-2.1. Classification des isothermes

La **figure 9** présente les différentes formes des isothermes d'adsorption selon la classification de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (UICPA) de 1985.



**Figure 9** : Formes des isothermes d'adsorption [228]

Isothermes de type I : Ces types d'isotherme sont obtenus dans le cas des adsorbants microporeux ayant des surfaces externes relativement petites (charbons actifs, zéolites, oxydes poreux). Ces isothermes se caractérisent par un plateau suggérant l'absence de formation de multicouches. La concentration de l'adsorbat tend vers une valeur limite. Cette adsorption limite est contrôlée par l'accessibilité du volume des micropores. Ainsi, les isothermes de type I(a) sont obtenues à partir des adsorbants microporeux ayant principalement des micropores étroits ( $\text{\AA} < \sim 1$  nm) et celles de type I(b) sont également obtenues à partir des adsorbants dont la taille des pores est plus large, incluant éventuellement des mésopores étroits ( $\text{\AA} < \sim 2,5$  nm).

Isotherme de Type II : La forme normale est obtenue avec un adsorbant non poreux ou macroporeux. L'isotherme de Type II représente une adsorption monocouche-multicouche sans restriction. Le point B marque le début de la section médiane presque linéaire et indique le stade auquel la couverture monocouche est complète et le début de l'adsorption multicouche. L'épaisseur de l'empilement progressif de la couche adsorbée semble généralement augmenter sans limite lorsque la pression relative  $p/p_0 = 1$ .

Isothermes de Type III : Ces isothermes sont similaires à celles de Type II à l'exception du point B indiquant la formation de monocouche. Les interactions adsorbant-adsorbat sont relativement faibles et les molécules adsorbées sont regroupées autour des sites les plus favorables à la surface d'un adsorbant non poreux ou macroporeux. Contrairement aux isothermes de Type II, la quantité adsorbée reste finie à la pression de saturation.

Isothermes de Type IV : Ces isothermes peuvent être obtenues de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface de l'adsorbant. Dans le cas d'une isotherme de Type IV(a), la condensation capillaire s'accompagne d'une hystérésis. Cela se produit lorsque le diamètre des pores dépasse une certaine valeur critique. Les isothermes de type IV(b) sont réversibles et sont obtenues dans un milieu mésoporeux conique et cylindrique fermé à l'extrémité effilée. La partie initiale de l'isotherme de type IV correspond à une adsorption monocouche-multicouche car elle a les mêmes caractéristiques que l'isotherme de type II obtenue avec l'adsorbant sur la même surface non poreuse. Les isothermes de type IV sont obtenues par de nombreux adsorbants industriels mésoporeux.

Isothermes de Type V : Leur forme est très similaire à celle du Type IV avec des interactions adsorbant-adsorbat relativement faibles. Les isothermes de type V sont observées pour des adsorbants poreux et se rencontrent rarement.

Isothermes de Type VI : Ces isothermes sont réversibles et correspondent à un milieu poreux dans lequel les couches adsorbées se forment les unes à la suite des autres.

#### **IV-2.2. Modélisation des isothermes d'adsorption**

La capacité des adsorbants à éliminer les différents polluants d'un mélange constitue le facteur le plus déterminant pour évaluer la performance des procédés d'adsorption. Les isothermes d'adsorption sont utilisées pour obtenir des informations sur la capacité des adsorbants, les propriétés de surface, le mécanisme d'adsorption mis en jeu, la conception et le dimensionnement d'un système de traitement commercial efficace et économiquement viable. Dans la littérature, plusieurs modèles ont été utilisés pour décrire le phénomène d'adsorption. Les plus connus sont les modèles de Langmuir, de Freundlich, de Temkin et de Dubinin-

Radushkevich [229,230]. Parmi eux, les modèles de Langmuir et Freundlich sont couramment utilisés pour la description des données d'adsorption.

#### IV-2.2.1. Modèle de Langmuir

L'isotherme d'adsorption de Langmuir a été à l'origine développée pour représenter l'adsorption en monocouche à l'interface solide-liquide [231,232]. Elle peut être théoriquement appliquée à une surface homogène et lorsqu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées. Ce modèle d'adsorption repose alors sur la simplicité physique des mécanismes en relation avec diverses hypothèses :

- la surface est homogène, ce qui signifie que tous les sites sont énergétiquement équivalents ;
- l'adsorption est un processus monocouche, et chaque site ne peut adsorber qu'une seule molécule ;
- il n'y a pas de gêne stérique entre les molécules adsorbées sur deux sites voisins (énergie d'adsorption constante).
- l'adsorption est réversible, ce qui suggère que la vitesse d'adsorption est égale à la vitesse de désorption à l'équilibre.

L'expression de l'isotherme de Langmuir est donnée par l'équation 15 :

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (15)$$

Avec :

$q_e$ : Quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g) ;

$q_m$ : Capacité maximale d'adsorption (mg/g) ;

$C_e$ : Concentration du soluté dans la solution à l'équilibre (mg/L) ;

$K_L$  : Constante d'équilibre (L/mg).

La linéarisation de l'équation 15 conduit à l'équation 16.

$$1/q_e = 1/q_m + 1/q_m K_L C_e \quad (16)$$

La représentation graphique de  $1/q_e$  en fonction de  $1/C_e$  conduit à une droite de pente  $1/K_L C_e$  et d'ordonnée à l'origine  $1/q_m$ , ce qui permet d'avoir  $q_m$  et  $K_L$ .

L'une des caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir est le facteur de séparation ( $R_L$ ) [233]. Il est défini par l'expression suivante :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (17)$$

Où  $C_0$  (mg/L) est la concentration initiale de l'adsorbat et  $R_L$  la constante de Langmuir (L/mg). Pour  $R_L = 0$ , la réaction est irréversible ; favorable si  $0 < R_L < 1$  ; linéaire si  $R_L = 1$  ou défavorable si  $R_L > 1$ .

#### IV-2.2.2. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est utilisé pour décrire le processus d'adsorption réversible. Contrairement au modèle de Langmuir, dans ce cas, les sites actifs sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes. L'isotherme de Freundlich a été développée pour l'adsorption des polluants par les adsorbants tels que les charbons actifs, les argiles et les sols [234–237]. Ce modèle d'isotherme prend en compte une large gamme de données d'adsorption. L'isotherme de Freundlich est exprimée par la relation 18 [238].

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (18)$$

La forme linéaire correspondante peut être exprimée de la manière suivante :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (19)$$

Avec :

$q_e$  : Quantité de substance adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g) ;

$C_e$  : Concentration de substance dans la solution à l'équilibre (mg/L) ;

$K_F$  et  $n$ , les constantes de Freundlich caractéristique de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis du soluté.

Les valeurs de  $K_F$  et  $1/n$  du modèle de Freundlich ont été déterminées à partir du tracé de la courbe  $\ln q_e$  en fonction de  $\ln C_e$ .

#### IV-2.2.3. Modèle de Temkin

L'isotherme de Temkin suppose une variation linéaire de la chaleur d'adsorption avec une distribution uniforme des énergies de liaison jusqu'à une certaine énergie maximale de

liaison [199]. Ainsi, la variation de l'énergie d'adsorption caractérise la manière dont les molécules polluantes sont retenues à la surface de l'adsorbant [240]. Cette isotherme est généralement appliquée pour une gamme intermédiaire de concentrations et la chaleur d'adsorption est fonction de la température de toutes les molécules de la couche. L'isotherme de Temkin est exprimée par l'équation 20 [241].

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(K_T C_e) \quad (20)$$

La linéarisation de l'équation (20) donne l'équation (21) :

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln K_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e \quad (21)$$

Avec :

$q_e$  : Quantité de soluté adsorbée (mg/g) ;

$C_e$  : Concentration du soluté dans la solution à l'équilibre (mg/L) ;

R : Constante universelle des gaz parfaits ( $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ) ;

T : Température absolue (K) ;

$b_T$  : Variation de l'énergie d'adsorption ( $J \cdot mol^{-1} \cdot g \cdot mg^{-1}$ ) ;

$K_T$  : Constante de liaison à l'équilibre (L/mg).

#### IV-2.2.4. Modèle de Dubinin-Radushkevich

L'isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R) est utilisée pour déterminer l'énergie apparente d'adsorption. C'est un modèle empirique d'adsorption, généralement appliqué pour exprimer le mécanisme d'adsorption avec distribution d'énergie gaussienne sur des surfaces homogènes [242]. Il permet ainsi de différencier l'adsorption physique et chimique des molécules adsorbées. L'isotherme de Dubinin-Radushkevich est donnée par l'équation 22 [243].

$$\ln q_e = \ln q_m - k\varepsilon^2 \quad (22)$$

Où  $\varepsilon$  (potentiel Polanyi) peut être traduit comme suit :  $\varepsilon = RT \ln [1 + (1/C_e)]$

Avec :

$q_e$  (mg/g): Quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de masse d'adsorbant ;

$q_m$  (mg/g): Capacité d'adsorption maximale ;

$C_e$  (mg/L) : Concentration de substance à l'équilibre ;

$k$  ( $\text{mol}^2/\text{kJ}$ ) : Constante liée à une énergie d'adsorption ;

$R$  ( $\text{kJ/mol}\cdot\text{K}$ ) : Constante des gaz parfait ;

$T$  (K) : Température.

L'énergie moyenne d'adsorption  $E$  ( $\text{kJ/mol}$ ) peut être déterminée à partir de la valeur de  $k$  en appliquant la relation 23 [244].

$$E = \frac{1}{\sqrt{2k}} \quad (23)$$

Si  $E < 8 \text{ kJ/mol}$ , l'adsorption est de nature physique (physisorption) et si  $E$  est comprise entre 8 et 16  $\text{kJ/mol}$ , l'adsorption est de nature chimique (chimisorption) [245].

### IV.3. Etude thermodynamique de l'adsorption

Les paramètres thermodynamiques régulent la nature de l'adsorption et la possibilité du processus. Il existe divers paramètres thermodynamiques tels que l'enthalpie standard ( $\Delta H^\circ$ ), l'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) et l'entropie standard ( $\Delta S^\circ$ ). En effet, ces paramètres permettent de comprendre l'effet de la température sur le processus d'adsorption. La variation d'énergie libre, dans le cas d'une réaction d'adsorption de substances sur une surface peut être exprimée par l'équation suivante [246] :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{\text{eq}} \quad (24)$$

$K_{\text{eq}}$  est la constante d'équilibre sans dimension. Elle dérive de la constante d'équilibre ( $K_e$ ) du modèle de l'isotherme d'adsorption le mieux ajusté à une température donnée.  $R$  est la constante des gaz parfait ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ), et  $T$  est la température (K).  $K_{\text{eq}}$  est donné par l'équation suivante [246,247] :

$$K_{\text{eq}} = \frac{\rho * K_e * \text{Masse moléculaire de l'adsorbat} * [\text{Adsorbat}]^\circ}{\gamma} \quad (25)$$

Avec :

$\rho$  (g/L) : masse volumique de l'eau,

$\gamma$  : coefficient d'activité et est égal à 1,00,

$[\text{Adsorbat}]^\circ$  est la concentration standard qui est égale à 1 mol/L.

La linéarisation de l'équation de Van't Hoff (24) donne :

$$\ln K_{eq} = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (26)$$

La pente et l'ordonnée à l'origine de la droite  $\ln K_{eq}$  en fonction de  $1/T$  permettent de déduire respectivement les valeurs de  $\Delta H^\circ$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ), et  $\Delta S^\circ$  ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ).

De façon générale, le processus d'adsorption est toujours accompagné d'un phénomène thermique qui peut être endothermique ( $\Delta H^\circ > 0$ ) ou exothermique ( $\Delta H^\circ < 0$ ). La mesure de la chaleur d'adsorption ( $\Delta H^\circ$ ) est le critère essentiel qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption. En règle générale, la variation d'enthalpie pour la physisorption est comprise entre  $-40$  et  $-20$   $\text{kJ/mol}$  et dans le cas de la chimisorption, elle se situe dans une gamme de  $-400$  à  $-80$   $\text{kJ/mol}$  [248].

#### **IV.4. Influence de différents paramètres sur l'élimination des ions fluorures**

Les facteurs intervenant dans l'adsorption des ions fluorures sur des adsorbants sont très nombreux. Pour une réaction batch, les paramètres qui influencent l'adsorption sont le pH, le temps de contact, la température, le rapport solide/liquide, la force ionique, la vitesse d'agitation et les paramètres liés à la spéciation de l'adsorbant et le fluorure [18,249–251]. Dans cette partie, on va s'intéresser au temps de contact, au pH initial, à la concentration initiale en fluorure, à la quantité d'adsorbant et à la température.

##### **IV.4.1. Influence du temps de contact**

Le temps de contact doit être soigneusement optimisé car il a un impact significatif sur la cinétique, et dépend étroitement des caractéristiques des matériaux adsorbants (granulométrie, surface spécifique, porosité, etc.). Par conséquent, le temps nécessaire pour adsorber le soluté détermine l'efficacité de l'adsorbant. Plusieurs auteurs ont montré que le temps d'équilibre dépend de l'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat ainsi que des conditions du milieu. Nagaraj *et al.* [182] ont réalisé une étude sur l'équilibre d'adsorption du fluorure à l'aide d'un nanocomposite d'hydroxyapatite à substitution minérale. Le temps de contact pour la défluoruration de l'eau potable contaminée par le fluorure était de 90 minutes dans un milieu à pH neutre. Selon les travaux de Banihashemi *et al.* [199], le temps d'équilibre nécessaire pour l'élimination des ions fluorures d'une solution aqueuse par adsorption-précipitation a été obtenu en 120 minutes en utilisant des nanoparticules de carbonate de calcium. Lee *et al.* [195] ont constaté que le temps de contact pour l'élimination des ions fluorures d'une solution aqueuse à

partir des coquilles d'œufs traitées thermiquement était de 24 heures pour une capacité maximale d'adsorption de 141,70 mg/g.

#### **IV.4.2. Influence du pH initial de la solution**

Le pH de la solution est l'un des paramètres importants dans le processus d'adsorption des ions fluorures. Il affecte la forme prédominante des ions fluorures et les propriétés de surface de l'adsorbant [195,252]. Lorsque le pH de la solution est supérieur au pH de point de charge nulle (pH<sub>pcn</sub>), les espèces négatives prédominent et la surface sera chargée négativement [253]. En effet, lorsque le pH augmente, la solubilité du CaCO<sub>3</sub> diminue, ce qui diminue conséquemment la quantité d'ions Ca<sup>2+</sup> pouvant réagir avec les ions fluorures. De plus, lorsque le pH > 7, il survient une compétition entre les ions hydroxyle et fluorure favorisant ainsi la formation de complexe hydroxyle-calcium [132]. Par contre, lorsque le pH de la solution est inférieur au pH<sub>pcn</sub>, les espèces positives prédominent. La surface sera chargée positivement, favorisant ainsi l'augmentation de l'efficacité d'élimination du fluorure due aux forces d'attraction électrostatique. En effet, pour des pH acides, la concentration de H<sup>+</sup> est élevée, le groupe OH<sup>-</sup> est protoné et à pH alcalin, le groupe OH<sup>-</sup> est ionisé. L'adsorption des ions fluorures sur la surface des adsorbants dont le groupe OH<sup>-</sup> est la principale fonction peut être attribuée à plusieurs facteurs tels que la formation de paires d'ions ( -OH<sub>2</sub><sup>+</sup>-F<sup>-</sup>), la liaison hydrogène (F<sup>-</sup> --- H --- O) et l'échange d'ions (F<sup>-</sup> échangera OH<sup>-</sup>).

#### **IV.4.3. Influence de la concentration initiale**

La concentration initiale des ions fluorures est l'un des paramètres qui permet d'évaluer l'efficacité des adsorbants et de déterminer la concentration maximale de fluorure pouvant être traitée. Les travaux de Zawar *et al.*[203] sur la cinétique d'adsorption du fluorure à partir du CaCO<sub>3</sub> suggèrent que l'efficacité d'élimination du fluorure dépend de la concentration initiale de celui-ci. Lorsque la concentration de fluorure dans le milieu augmente, l'efficacité d'élimination du fluorure augmente considérablement et la précipitation devient dominante [204]. Contrairement aux travaux de Workeneh *et al.* [151], la capacité d'élimination du fluorure diminue avec l'augmentation de la concentration du fluorure en présence d'autres adsorbants. En effet cela pourrait être dû à la saturation des sites actifs sur la surface des adsorbants et des concentrations de fluorure plus élevées [255].

#### **IV.4.4. Influence de la quantité d'adsorbant**

Dans le processus d'adsorption, la quantité de l'adsorbant est aussi une variable principale. En effet, plus la quantité de l'adsorbant est importante dans la solution, plus l'efficacité d'élimination est élevée. Ceci est dû à l'augmentation du nombre de sites actifs disponibles sur la surface pour l'adsorption. Maity *et al.* [205] ont éliminé les ions fluorures de l'eau par une nouvelle nanoparticule d'hydroxyapatite et ont constaté que l'efficacité d'élimination du fluorure a augmenté progressivement de 5,28% à 97,36 % lorsque la quantité d'adsorbant a varié de 0,2 à 6 g/L. Par contre, d'autres auteurs ont montré que le taux d'élimination des ions fluorures reste inchangé malgré l'augmentation de la quantité d'adsorbant [250,254]. En effet, ce phénomène peut être attribué à la saturation des sites actifs présents à la surface des particules des adsorbants [256].

#### **IV.4.5. Influence de la température**

Dans les processus d'adsorption des ions fluorures, plusieurs travaux portant sur l'effet de la température ont été réalisés. Certains auteurs ont montré que l'augmentation de la température favoriserait l'efficacité de l'élimination du fluorure et le processus d'adsorption est de nature endothermique [132,257]. En effet, l'augmentation de l'efficacité d'adsorption en fonction de la température est probablement due à l'augmentation de la taille des pores et/ou de l'activation de la surface de l'adsorbant. En revanche, si le processus est exothermique, une augmentation de la température entraînerait une diminution du rendement d'adsorption des ions fluorures [258]. L'effet de la température sur l'élimination des ions fluorures à partir de divers adsorbants a fait l'objet de plusieurs études [199,229,259–262].

#### **Conclusion partielle**

Les équilibres d'adsorption sont importants pour mieux comprendre le mécanisme d'adsorption d'un système donné. A cet effet, les résultats expérimentaux peuvent être également modélisés par les cinétiques et les isothermes d'adsorption couramment utilisés dans la littérature. Ces modèles présentent l'avantage d'apporter un éclairage sur les mécanismes d'élimination mis en jeu au cours des processus d'adsorption. Dans la pratique, des études cinétiques sont effectuées dans des réacteurs discontinus en utilisant diverses concentrations en adsorbat et en adsorbant. En effet, dans la plupart des cas présentés, le modèle de pseudo-premier ordre ne simule pas bien les données expérimentales pour la gamme entière du temps de contact. Ce dernier sous-estime généralement les valeurs de la capacité maximale

d'adsorption. Comparé au modèle de premier ordre, le modèle de pseudo-second ordre est plus approprié pour la simulation de données cinétiques dans le système d'adsorption. Cependant, les isothermes d'adsorption traduisent l'existence ou non d'un équilibre dynamique qui s'établit à température constante, entre la fraction du fluorure fixé à l'adsorbant et la fraction du fluorure restant en solution.

**Deuxième Partie :**  
**MATERIEL ET**  
**METHODES**

## Chapitre V : Matériel utilisé

Dans le cadre de cette étude, les caractéristiques des réactifs chimiques et le matériel de laboratoire utilisés au cours de l'expérimentation ont été décrits.

### V-1. Réactifs

Les réactifs chimiques utilisés sont tous de qualité analytique. Les différentes solutions ont été préparées à partir de l'eau bidistillée. Le **tableau 6** présente les différents réactifs utilisés ainsi que leurs caractéristiques.

**Tableau 6** : Liste et caractéristiques des réactifs chimiques

Désignation	Formule chimique	Pureté (%)	Origine	Pays
Fluorure de sodium	NaF	99,995	Merck	Allemagne
Acide acétique	CH <sub>3</sub> COOH	100,0	Panreac	Espagne
Acidediamino-1,2cyclohexane N,N,N',N'-tétraacétique	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ,H <sub>2</sub> O	98,0	Panreac	Espagne
Acide sulfurique	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98,0	Panreac	Espagne
Chlorure de sodium	NaCl	99,0	Panreac	Espagne
Hydroxyde de sodium	NaOH	99,0	Panreac	Espagne
Chlorure d'ammonium	NH <sub>4</sub> Cl	99,5	Prolabo	France
Ethylènediaminetétraacétique tétrasodique tétrahydraté	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ,4Na,4H <sub>2</sub> O	99,0	Prolabo	France
Nitrate de potassium	KNO <sub>3</sub>	99,0	Prolabo	France
Chlorure de sodium	NaCl	99,99	Prolabo	France
Sulfate de sodium	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	99,9	Prolabo	France
Carbonate de calcium	CaCO <sub>3</sub>	99,0	Prolabo	France
Peroxyde d'hydrogène	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	15,0	Prolabo	France
Acide phosphorique	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	85,0	Prolabo	France

### V-2 . Coquilles de *Corbula trigona*

Les coquilles de *Corbula trigona* (CCT) (**Figure 10**) ont été collectées au bord de la lagune Aby (Côte d'Ivoire). Ce sont des déchets sous exploités et disponibles en grande quantité avec une masse estimée à 1 147 000 tonnes [45]. L'utilisation de ces déchets de coquilles de

*Corbula trigona* en tant qu'adsorbant constitue donc un moyen de les valoriser dans le traitement de l'eau



**Figure 10** : Coquilles de *Corbula trigona*

### **V-3. Eau souterraine utilisée**

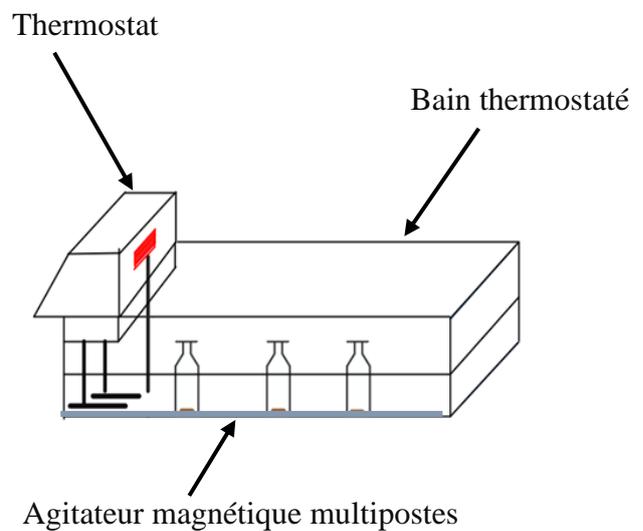
L'étude a été menée sur de l'eau souterraine en provenance d'un forage. Ce forage est une source d'approvisionnement en eau potable pour les populations de Boguédia (Côte d'Ivoire). Elle a été échantillonnée dans des flacons en polyéthylène de capacité 1 litre chacun (**Figure 11**). Ces échantillons ont été conservés à 4°C à l'aide de carbo glaces dans une glacière bien fermée afin d'éviter toute variation de la composition chimique. Au cours de cette étude, six prélèvements ont été effectués dont trois pendant la saison des pluies et trois autres au cours de la saison sèche. Les trois échantillonnages pendant la saison des pluies ont eu lieu respectivement le 20 juin 2018, 12 avril 2019 et 20 septembre 2020. Les trois autres prélèvements pendant la saison sèche ont été effectués respectivement le 25 novembre 2018, 10 février 2019 et 22 janvier 2020.



**Figure 11** : Echantillons d'eau de forage

#### V-4. Dispositif expérimental d'adsorption

Les tests sont réalisés dans un réacteur discontinu selon le dispositif de la **figure 12**. Ce dispositif comprend un bain thermostaté réglé à 25 °C déposé sur un agitateur magnétique multipostes de type IKA MAG EOA 9 (Janke & Kunkel).



**Figure 12** : Dispositif expérimental en mode discontinu

#### V-5. Appareillage

##### V-5.1. Spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP OES)

La spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy) est une technique de laboratoire qui permet de déterminer la

composition élémentaire d'un échantillon à l'aide d'un plasma et d'un spectrophotomètre. La solution à analyser est conduite par une pompe péristaltique à travers un nébuliseur dans une chambre de nébulisation. La composition élémentaire des échantillons a été déterminée à l'aide d'un appareil de marque Agilent 5800 ICP-OES (**Figure 13**). Les analyses ont été effectuées au Canada, à l'Institut National de la Recherche Scientifique (INRS).



**Figure 13** : Spectromètre d'émission optique à plasma à couplage inductif

### V-5.2. Diffractomètre

Le diffractomètre est un appareil qui est utilisé pour caractériser des matériaux cristallins. Il permet d'identifier les phases cristallines d'un matériau à partir de la position des pics caractéristiques présents sur le diagramme de diffraction ou diffractogramme. Le diffractomètre des rayons X (DRX) fonctionne à des tensions et des courants connus en utilisant des rayons X  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 0,15406 \text{ nm}$ ) sur la plage  $2\theta$  de  $10$  à  $100^\circ$  par pas de  $0,01^\circ$  à température ambiante. Les analyses DRX ont été réalisées à l'Université de Strasbourg à l'aide d'un diffractomètre de marque Rigaku - Miniflex II, Japon (**Figure 14**).



**Figure 14** : Diffractomètre des rayons X

### V-5.3. Spectrophotomètre infra rouge

Le spectrophotomètre infra rouge à transformée de Fourier (IRTF) a été utilisé pour identifier, au sein d'un spectre, les groupements fonctionnels présents à la surface de la PCCT et des HAP. Les données ont été collectées entre les nombres d'onde comprises entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$  à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge Alpha-p de marque Brukers (**Figure 15**). Cette analyse a été également effectuée à l'Université de Strasbourg.



**Figure 15** : Spectrophotomètre IR Alpha-p

#### V-5.4. Microscope électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage (MEB) de type HIROX SH- 4000M présenté sur la **figure 16**. Il a été conjointement utilisé avec la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS) pour étudier la morphologie, la distribution et la composition des éléments chimiques présents dans les échantillons. Les analyses MEB et EDS ont été réalisées à l'Université de Man.



**Figure 16** : Photographie de l'appareil utilisé pour les analyses MEB/EDS des échantillons

#### V-5.5. pH/Ionomètre XL250

La concentration des ions fluorures dans l'eau a été déterminée par potentiométrie à l'aide d'une électrode spécifique (Cat.# 13-620-629), combinée à une électrode pH/potentiel (Cat.# 13-620-183A) (**Figure 17**).



**Figure 17** : pH/Ionomètre XL250

Le potentiomètre, XL250 pH/ISE offre des fonctionnalités avancées avec un fonctionnement simple pour garantir la fiabilité des mesures. L'étalonnage ISE a été effectué en utilisant trois points avec une résolution de 0,001 mg/L. La plage de mesure ISE varie de 0,02 à 1900 mg/L F.

### **Conclusion partielle**

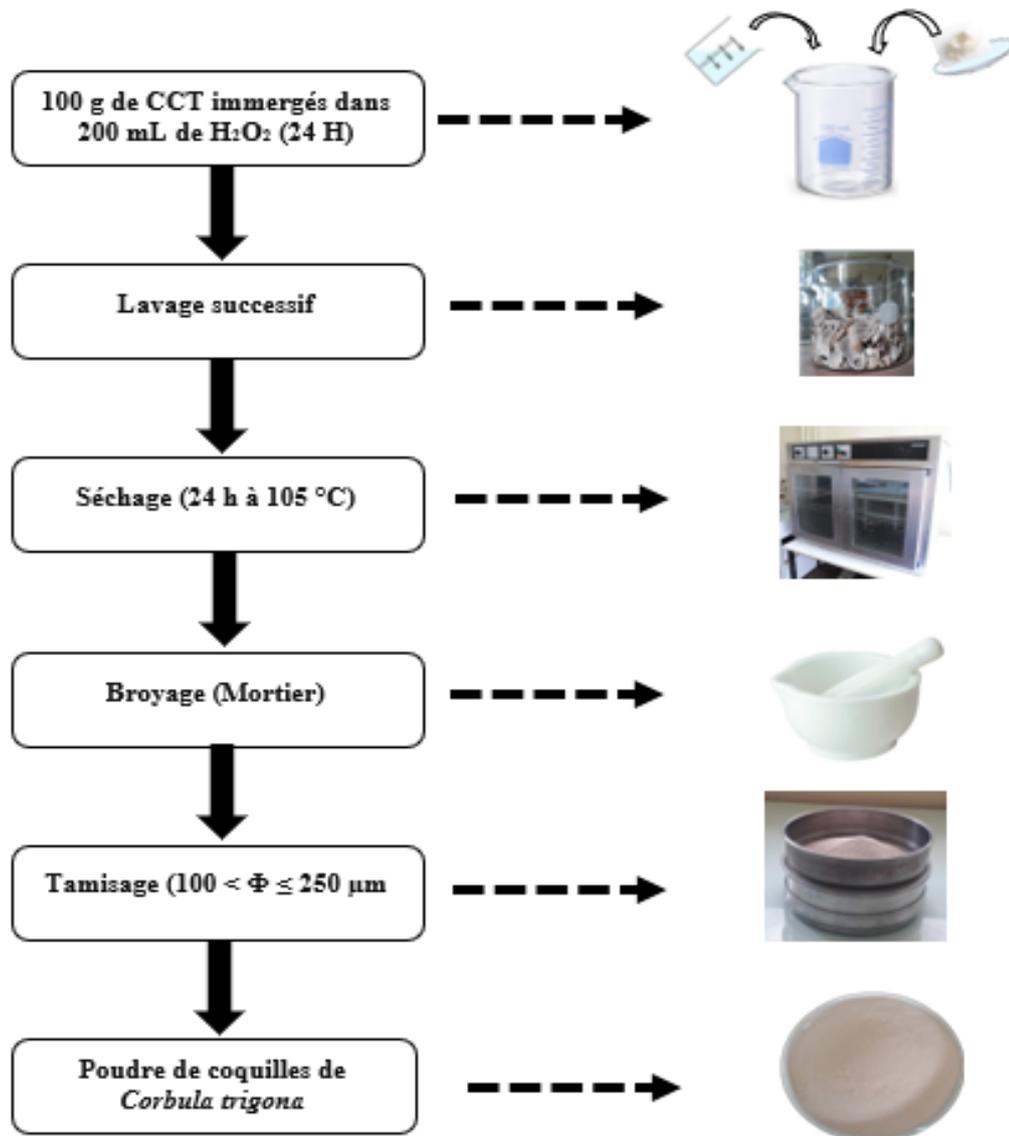
Dans ce Chapitre, le matériel utilisés pour atteindre les résultats est décrit. Il est composé de réactifs chimiques, de l'eau de forage, de la matière première, du dispositif expérimental et des appareils de laboratoire. Les différents appareils ont servi aux mesures et aux caractérisations physico-chimiques des échantillons utilisés.

# Chapitre VI : Méthodes expérimentales

## VI-1. Préparation des adsorbants

### VI-1.1. Poudre de coquilles de *Corbula trigona*

La **figure 18** présente le protocole pour la préparation de la poudre de coquilles de *Corbula trigona* (PCCT). Afin d'éliminer les impuretés, 100 g de coquilles de *Corbula trigona* (CCT) ont été immergés dans 200 mL de peroxyde d'hydrogène (50 volumes soit 15% massique) pendant 24 heures. Ces coquilles ont été ensuite lavées à plusieurs reprises avec de l'eau distillée puis séchées à l'étuve à 105 °C durant 12 heures. Après refroidissement au dessiccateur, elles ont été concassées puis broyées dans un mortier en porcelaine.

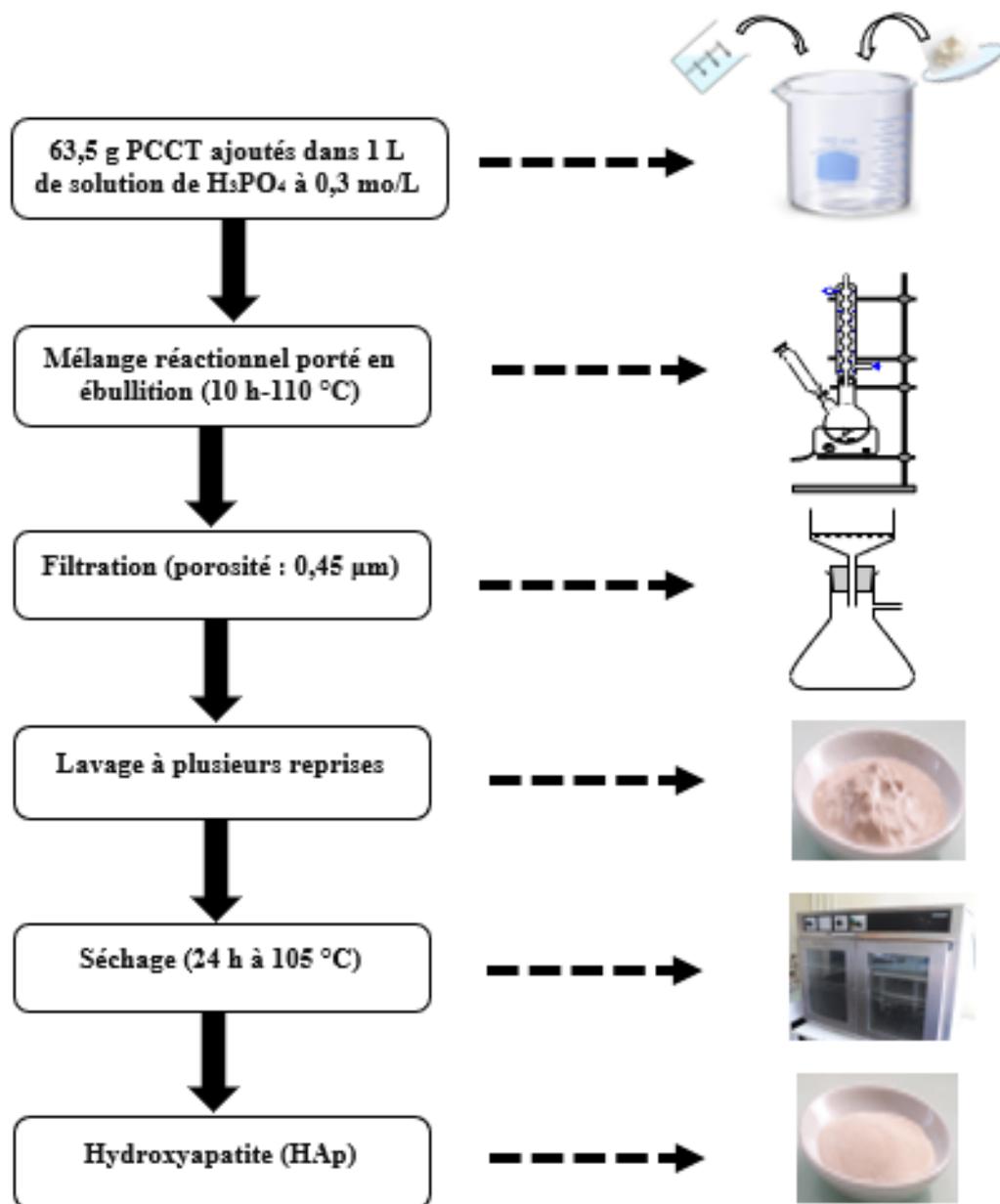


**Figure 18** : Schéma synoptique de la préparation de la poudre de coquilles de *Corbula trigona*

Deux tamisages successifs à l'aide des tamis de maille 250  $\mu\text{m}$  et 100  $\mu\text{m}$  ont permis d'avoir des matériaux en poudre ayant une granulométrie comprise entre 100 et 250  $\mu\text{m}$ .

### VI-1.2. Préparation des échantillons d'hydroxyapatites

Les conditions opératoires de traitement à l'acide phosphorique de la poudre de calcaire par Gogoi et Dutta [229] et Mohan et Dutta. [31] ont servi de base pour la synthèse des hydroxyapatites (HAP) dans cette étude. Le protocole défini pour la préparation des hydroxyapatites à partir de la PCCT est résumé à la **figure 19**.



**Figure 19** : Schéma synoptique de la préparation des hydroxyapatites à partir de la poudre de coquilles de *Corbula trigona*

Trois solutions d'acide phosphorique ( $H_3PO_4$ ) de concentrations 0,10 M, 0,20 M et 0,30 M ont été préparées. Ainsi, à un litre de chaque solution de  $H_3PO_4$  est ajouté 63,5 g de PCCT. Ces suspensions sont agitées et portées à reflux dans différents ballons pendant 10 heures à 110 °C. Dans toutes les expériences, le rapport molaire Ca/P a été maintenu constant à 1,67. Les précipités ainsi obtenus sont filtrés à chaud sur Büchner en utilisant du papier filtre Wattman de porosité 0,45  $\mu m$ , puis lavés avec de l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un pH autour de 7. Enfin, les échantillons de PCCT modifiés sont séchés à l'étuve à 105 °C pendant 24 heures et refroidis dans des dessiccateurs.

## **VI-2. Caractérisation des adsorbants préparés**

Plusieurs techniques expérimentales ont été utilisées pour caractériser la PCCT et les HAP préparées. Il s'agit du pH de charge nulle (pH<sub>pcn</sub>), de la spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP OES), de la diffraction des rayons X (DRX), de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF), de la microscopie électronique à balayage (MEB), de la spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDS).

### **VI-2.1. Spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP OES)**

Les échantillons ont été digérés en utilisant de l'eau régale qui est un mélange d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique dans un ratio de 1 : 3. A un échantillon de 0,3 g de PCCT, on ajoute 5 mL d'eau régale. La minéralisation a été effectuée dans des téflons hermétiquement fermés pendant 24 heures. Les surnageants ont été filtrés à l'aide d'un filtre à seringue de diamètre 0,36  $\mu m$ . Les solutions filtrées ont ensuite été diluées à l'aide d'acide nitrique 4 % pour obtenir des concentrations en solution comprises dans l'intervalle des étalons utilisés. La préparation est introduite par vaporisation au plasma d'argon, puis placée à très hautes températures. Les atomes excités libèrent de l'énergie pour revenir à l'état fondamental et l'énergie libérée peut être détectée sous forme de spectres d'émission de différentes longueurs d'onde. En comparant les longueurs d'onde avec des données standard et en déterminant les intensités des spectres, la composition élémentaire chimique contenue dans l'échantillon est enfin quantifiée.

### VI-2.2. pH de point de charge nulle (pH<sub>pcn</sub>)

Le pH de point de charge nulle (pH<sub>pcn</sub>) est le pH pour lequel la charge électrique globale à la surface de l'adsorbant est nulle. Le pH<sub>pcn</sub> a été déterminé selon la méthode de Lopez-Ramon *et al.* [263]. Six solutions de NaCl à 0,1 mol/L et de pH compris entre 2 et 12 (ajustées soit par ajout de NaOH ou HCl de concentration 0,1 mol/L) ont été préalablement préparées. 0,1 g d'adsorbant (PCCT ou hydroxyapatite) a été mis en contact avec 20 mL de chacune des six solutions sous agitation avec un barreau aimanté pendant 48 heures. Ces solutions sont ensuite filtrées avec du papier filtre (Whatman, porosité = 0,45 µm) et le pH final est mesuré à l'aide d'un pH/Ionomètre XL250. Le pH<sub>pcn</sub> correspond au point où la courbe de variation ΔpH en fonction du pH initial coupe l'axe des abscisses.

### VI-2.3. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Les DRX ont été réalisées en utilisant 1 g du matériau à analyser finement broyé et homogénéisé, placé dans un porte-échantillon en quartz. Les pics DRX sont produits par interférence constructive d'un faisceau monochromatique de rayons X diffusé à des angles spécifiques à partir de chaque ensemble de plans de réseau dans le matériau. Les intensités des pics sont déterminées par les positions atomiques dans les plans du réseau. A partir des conditions de diffraction d'un rayonnement X, des interférences constructives sont observées suivant la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d(hkl)\sin\theta \quad (27)$$

Où n est un nombre entier représentant l'ordre de diffraction ; λ est la longueur d'onde du faisceau monochromatique (Kα du cuivre vaut 1,5401 Å) ; d, la distance inter réticulaire des plans hkl ; θ est l'angle de diffraction.

### VI-2.4. Identification des groupements fonctionnels

Les spectres IR ont été obtenus en utilisant 2 mg de poudre d'échantillon avec 300 mg de bromure de potassium (KBr) afin d'atténuer les pertes en énergie. Le champ électrique induit par l'onde électromagnétique incidente pénètre à l'intérieur de l'échantillon à analyser et subit des effets de réflexion, réfraction, diffusion et d'adsorption. Il est par la suite réémis dans toutes les directions d'un espace hémisphérique. Les réponses obtenues sont traduites sous forme de spectre IR avec les pics caractéristiques des groupements fonctionnels présents.

### **VI-2.5. Morphologie structurale par microscopie électronique à balayage couplée avec la spectrométrie à dispersion d'énergie (MEB/EDS)**

Le principe consiste à analyser les rayons X émis par un échantillon placé sous le faisceau d'électrons du MEB. Le rayonnement émis lors de l'interaction des rayons X avec la matière de l'échantillon permet de recueillir les signaux significatifs lors du balayage de la surface et de reconstruire une image point par point de la surface. Ces signaux émis sont ensuite amplifiés et transformés en signaux électriques de sortie utilisés pour produire des images numériques. La spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX) est une méthode non destructive permettant d'examiner des échantillons pour déterminer leur composition élémentaire à l'aide des rayons X émis par le bombardement d'un échantillon solide à l'aide d'un faisceau d'électrons focalisé. Ce processus implique l'interaction d'un électron avec un atome, ce qui entraîne l'éjection de l'électron de la couche interne de l'atome. Une vacance est alors créée, qui est remplie par un électron d'une orbite électronique supérieure. Pour remplir cette vacance, l'électron d'ordre supérieur doit se désexciter. Pendant ce processus, un rayon X sera émis pour conserver l'énergie. L'énergie de ce rayon X généré par chaque élément est unique, ce qui nous permet de déterminer de quel élément provient le rayon X. L'intensité des rayons X est proportionnelle à la concentration de l'élément.

### **VI-3. Détermination des paramètres physiques et chimiques des eaux brutes et traitées**

Le **tableau 7** présente les méthodes et principes de dosages des différents paramètres physiques et chimiques étudiés. Il s'agit des paramètres mesurés *in-situ* (pH, turbidité, conductivité) et non mesurés *in-situ* (chlorure, sulfate, orthophosphate, nitrate, titre alcalimétrique complet et les cations métalliques).

**Tableau 7 : Méthodes analytiques et principes des paramètre physiques et chimiques**

<b>Paramètres</b>	<b>Méthodes analytiques</b>	<b>Principes</b>
<b>Potentiel hydrogène (pH)</b>	[264]	La différence de potentiel existant entre une électrode de verre et une électrode de référence plongeant dans une même solution, est une fonction linéaire du pH de celle-ci. La valeur du pH est liée à l'activité des ions H <sup>+</sup> présents dans la solution.
<b>Conductivité</b>	[264]	La conductivité électrique d'une eau ( $\gamma$ ) est la conductance d'une colonne d'eau délimitée par deux électrodes métalliques de 1 cm <sup>2</sup> de surface et séparées l'une de l'autre de 1 cm. Elle est l'inverse de la résistivité électrique ( $\rho$ ).
<b>Turbidité</b>	[264]	La détermination de la turbidité de l'eau peut s'effectuer en utilisant l'effet Tyndall. L'effet Tyndall est utilisé plus spécifiquement pour la mesure des faibles turbidités (eau de boisson). Dans ce cas, le liquide trouble s'éclaire vivement lorsqu'il est traversé par un faisceau lumineux, dû aux particules insolubles en suspension diffusant latéralement une partie des rayons lumineux.
<b>Fluorure (F<sup>-</sup>)</b>	[264]	La mesure de l'activité du fluorure dans l'échantillon analysé, ou dans une dilution de cet échantillon est obtenue par la différence de potentiel entre une électrode sélective de l'ion fluorure et une électrode de référence. Le pH de la solution à analyser est compris entre 5 et 8 et à température et force ionique totale du milieu constant.
<b>Chlorure (Cl<sup>-</sup>)</b>	[264]	Les ions chlorures sont dosés en milieu neutre par une solution titrée de nitrate d'argent en présence de chromate de potassium. L'apparition de la teinte rouge, caractéristique du chromate d'argent indique la fin de la réaction.
<b>Sulfate (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)</b>	[264]	Les ions sulfates sont précipités en milieu chlorhydrique à l'état de sulfate de baryum. Le précipité ainsi obtenu est stabilisé à l'aide d'une solution de Tween 20. Le mesurage néphélométrique de la solution d'essai est effectué à une longueur d'onde de 650 nm. La concentration des ions sulfates est déterminée à l'aide d'une courbe d'étalonnage
<b>Phosphate (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>)</b>	[264]	Les orthophosphates donnent un complexe phosphomolybdique en milieu acide et en présence de molybdate d'ammonium. Le complexe formé est réduit par l'acide ascorbique en un complexe coloré en bleu qui présente deux valeurs maximales d'adsorption, l'une vers 700 nm et l'autre, la plus importante à 880 nm.
<b>Nitrate (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)</b>	[264]	Les ions nitrates sont dosés par spectrophotométrie après traitement à l'alcali. Le sel disodique de l'acide éthylènediamine-tétraacétique (Na <sub>2</sub> EDTA) est ajouté en même temps que l'alcali pour empêcher la précipitation des sels de calcium et de magnésium. Enfin, l'azoture de sodium est ajouté pour neutraliser l'interférence des nitrites.
<b>Titre alcalimétrique (TA) et titre alcalimétrique complet (TAC)</b>	[264]	La détermination des volumes successifs d'acide fort en solution diluée est nécessaire pour neutraliser, au niveau de pH 8,3 et 4,3, le volume de l'échantillon à analyser. Le premier essai sert à calculer le titre alcalimétrique (TA), le second à déterminer le titre alcalimétrique complet (TAC). Aucun remplissage de la burette n'intervient entre les

		deux lectures. Le TA sera inclus dans le TAC, et de ce fait, lui sera toujours inférieur. On peut utiliser soit un indicateur coloré, soit à l'aide d'un pH-mètre.
<b>Cations métalliques</b> <b>(Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Fe<sup>2+</sup>)</b>	[264]	L'échantillon à doser est nébulisée dans la flamme (air-acétylène) du spectrophotomètre d'absorption atomique. La concentration de chaque élément est déterminée directement à partir d'une courbe d'étalonnage. Les solutions d'étalonnage sont préparées par dilution d'une solution étalon multi-éléments à 1000 ppm.

## VI-4. Etude de l'élimination des ions fluorures

### VI-4.1. Cinétique d'élimination des ions fluorures

L'étude cinétique est réalisée pour déterminer le temps de contact nécessaire à l'établissement de l'équilibre chimique de fixation des ions fluorures sur les matériaux.

Dans des erlenmeyers, sont introduits 100 mL de solution de fluorure de concentration initiale 16,8 mg/L et 1,6 g de PCCT ou 0,5 g de HAp. Les mélanges réactionnels sont agités à 250 tr/min à  $25 \pm 2^\circ\text{C}$ .

Des prélèvements sont effectués à des intervalles de temps régulier et filtrés à travers une membrane de  $0,45 \mu\text{m}$  de porosité. La concentration résiduelle en fluorure est déterminée à l'aide du pH/Ionomètre XL250.

La quantité de fluorure fixée en mg/g au temps t et l'efficacité d'élimination des ions fluorures ( $\Gamma$ ) ont été calculées respectivement à l'aide des équations (28) et (29).

$$q_t(\text{mg/g}) = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (28)$$

$$\Gamma(\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (29)$$

Où  $C_0$  est la concentration initiale du fluorure (mg/L),  $C_t$  est la concentration de fluorure au temps t (mg/L), m est la masse de l'adsorbant et V (L), volume de de la solution.

La détermination des constantes  $q_e$ ,  $q_t$ ,  $k_1$ ,  $k_2$  des modèles a été faite à l'aide des équations (10) et (12). Le choix du modèle à partir des coefficients de détermination est souvent difficile pour sélectionner le modèle cinétique le plus adapté au processus. Le pourcentage de la moyenne des erreurs ( $\Sigma$ ) [265], et la somme de carrés des erreurs (SSE) [266] ont été utilisés pour apprécier la qualité d'ajustement des modèles de cinétique d'adsorption.

$$\Sigma (\%) = \frac{\sum \left| \frac{q_{e,\text{exp}} - q_{e,\text{cal}}}{q_{e,\text{exp}}} \right|}{N} \times 100 \quad (30)$$

$$\text{SSE} = \sum_{i=1}^n (q_{e,\text{exp}} - q_{e,\text{cal}})^2 \quad (31)$$

Où  $q_{e,\text{exp}}$  (mg/g) est la capacité d'adsorption obtenue expérimentalement et  $q_{e,\text{cal}}$  (mg/g) est la capacité d'adsorption obtenue à partir du modèle cinétique.

## **VI-4.2. Facteurs influençant l'élimination des ions fluorures**

Les expériences se sont déroulées dans un bain thermostaté réglé à  $25 \pm 2$  °C déposé sur un agitateur magnétique multiposte. Pour chaque matériau (PCCT ou HAp), les effets des facteurs influençant le processus d'adsorption ont été évalués. Il s'agit des facteurs tels que le pH du milieu, la masse de l'adsorbant, la concentration initiale du fluorure, la température et les anions co-existants.

### **VI-4.2.1. Effet de la masse d'adsorbant**

L'effet de la masse de l'adsorbant est évalué en faisant varier la dose d'adsorbant en présence d'une solution d'eau de forage contenant 2,20 mg/L de fluorure. Dans des flacons contenant 100 mL d'eau de forage, sont ajoutés différentes masses (0,1 à 2,4 g) de chaque matériau. Les mélanges réactionnels sont mis sous agitation à 250 tr/min pendant 8 heures pour le PCCT et 2 heures 55 minutes pour les HAp. Ces temps correspondent respectivement au temps d'équilibre d'adsorption du fluorure par PCCT et HAp. A la fin, les suspensions sont filtrées et la concentration résiduelle en fluorure dans les filtrats est déterminée à l'aide du pH/Ionomètre XL250.

### **VI-4.2.2. Effets de la concentration initiale des ions fluorures**

L'influence de la concentration initiale des ions fluorures est réalisée en faisant varier la concentration du fluorure de 2,2 à 16,8 mg/L et en ajoutant une masse requise pour chaque type d'adsorbants (PCCT et HAp). A cet effet, la concentration initiale de cette eau en ions fluorures a été modifiée à l'aide d'une solution synthétique contenant 1000 mg/L de fluorure (0,221 g NaF dans 100 mL d'eau distillée). Les mélanges obtenus sont agités à 250 tr/min pendant 8 heures pour la PCCT et 2 heures 55 minutes pour HAp. Après agitation, les échantillons sont filtrés et le filtrat est analysé comme précédemment.

### **VI-4.2.3. Effet du pH**

Le pH du milieu est l'un des paramètres importants contrôlant le processus d'élimination des ions fluorures en raison de son influence sur la structure de l'adsorbant et de la spéciation de l'adsorbat. Ainsi, une série de tests a été effectuée avec 1,6 g de PCCT ou 0,5 g de HAp et 100 mL d'eau de forage ayant une concentration de 2,20 mg/L de fluorure. Les expériences ont été réalisées en faisant varier le pH de 2 à 10. Le pH initial de l'eau a été ajusté en utilisant une solution d'acide acétique à 0,1 M ou une solution de NaOH à 0,1 M. Les mélanges ont été agités pendant 8 h et 2 h 55 min à 25 °C correspondant respectivement aux

temps d'équilibre pour la PCCT et HAp. Les échantillons sont ensuite filtrés et la concentration résiduelle en fluorure est déterminée à l'aide du pH/Ionomètre XL250.

#### **VI-4.2.4. Effet de l'ajout des anions co-existants (chlorure, nitrate, sulfate)**

L'effet des anions co-existants sur l'élimination des ions fluorures est étudié en faisant varier la concentration des anions ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) de 10 à 400 mg/L. Les solutions de  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  ont été préparées respectivement à partir des sels de nitrate de potassium ( $\text{KNO}_3$ ), de chlorure de sodium ( $\text{NaCl}$ ) et de sulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Les essais sont réalisés avec 100 mL de solution contenant 10,5 mg/L de fluorure et une masse requise de chaque type d'adsorbant. Les mélanges obtenus sont agités à 250 tr/min pendant 8 heures pour PCCT et 2 heures 55 minutes pour HAp. Après filtration, la concentration résiduelle en fluorure est déterminée à l'aide du pH/Ionomètre XL250.

#### **VI-4.2.5. Effets de la température**

L'effet de la température sur l'élimination des ions fluorures est effectué en faisant varier la température de 25 à  $55 \pm 2$  °C. Cette étude s'est déroulée dans un bain thermostaté. Dans différents flacons contenant 16 g/L de PCCT et 5 g/L de HAp, on ajoute 100 mL d'une solution de fluorure à 10,5 mg/L. Les mélanges obtenus sont agités à 250 tr/min pendant 8 heures pour PCCT et 2 heures 55 minutes pour HAp. La suspension est filtrée puis la concentration résiduelle en fluorure est déterminée à l'aide du pH/Ionomètre XL250.

#### **VI-4.3. Isothermes d'adsorption**

L'étude des isothermes a été réalisée dans un réacteur discontinu et les tests ont été effectués à diverses températures (25, 35, 45 et 55°C). Ainsi, dans des flacons de 250 mL, sont introduits 100 mL de solution de fluorure à différentes concentrations (0 à 16,8 mg/L) et une masse connue de matériau (1,6 g de PCCT ou 0,5 g de HAp). Ces flacons sont ensuite disposés dans le dispositif d'adsorption (**Figure 11**). Une fois l'équilibre atteint, les suspensions sont filtrées et la concentration résiduelle en fluorure dans les filtrats est analysée à l'aide du pH/Ionomètre XL250.

### **VI-5. Régénérations des adsorbants**

#### **VI-5.1. Régénération de la poudre de coquille de *Corbula trigona* (PCCT)**

Pour la régénération de la PCCT, des tests de désorption des ions fluorures ont été effectués après contamination du matériau. Pour cela une quantité de 10 g de PCCT est mise en

contact avec 1 litre de NaOH à 0,5 mol/L. Après 1 heure d'agitation, la PCCT est séparée de la solution par filtration sur un filtre de 0,45 µm de porosité et les filtrats sont analysés pour déterminer la concentration de fluorure désorbée. La PCCT récupérée a été lavée 5 fois avec de l'eau distillée et séchée à 80 °C pendant 2 heures à l'étuve pour être réutilisée. Cinq cycles d'adsorption-désorption ont été réalisés selon le même protocole. La quantité des ions fluorures désorbés de la PCCT est donnée par la relation suivante :

$$\text{Désorption (\%)} = \frac{\text{Quantité d'ions fluorures désorbée}}{\text{Quantité d'ions fluorures adsorbée}} \times 100 \quad (32)$$

### VI-5.2. Régénération de l'hydroxyapatite

La régénération des échantillons de HAp a été réalisée en utilisant une solution de NaOH comme régénérant. Ainsi, une masse de 10 g de HAp saturée en fluorure a été mise en contact avec 500 mL de solution de NaOH de concentration 0,3 mol/L afin de libérer les sites actifs. Après 2 heures d'agitation, HAp est séparée de la solution à l'aide d'un papier filtre de porosité 0,45 µm et les filtrats sont analysés pour déterminer la concentration de fluorure désorbée. HAp récupérée a été lavé 5 fois avec de l'eau distillée et séché à 105 °C pendant 2 heures à l'étuve pour être réutilisée. Cinq cycles d'adsorption-désorption ont aussi été réalisés.

### Conclusion partielle

La présente étude a permis de décrire le matériel et la méthodologie utilisés pour atteindre les résultats. Les méthodes de préparation et de caractérisation de la coquille de *Corbula trigona* et des hydroxyapatites ont été exposées. A cet effet, plusieurs techniques de caractérisation ont été décrites : composition chimique, pHpcn, la diffraction des rayons X, l'infra-rouge à transformée de Fourier, microscopie électronique à balayage couplée avec la spectrométrie à dispersion d'énergie. Le suivi de la variation des paramètres opératoires et la détermination des meilleures conditions des procédés étudiés ont permis de déterminer les conditions optimales. Ces derniers feront l'objet de commentaires et de discussion dans la suite de cette étude.

**Troisième Partie :**  
**RESULTATS ET**  
**DISCUSSION**

## Chapitre VII : Caractéristiques des adsorbants préparés et de l'eau souterraine de Boguédia

### VII-1. Caractéristique de la poudre de coquille de *Corbula trigona* (PCCT)

#### VII-1.1. Composition chimique de PCCT

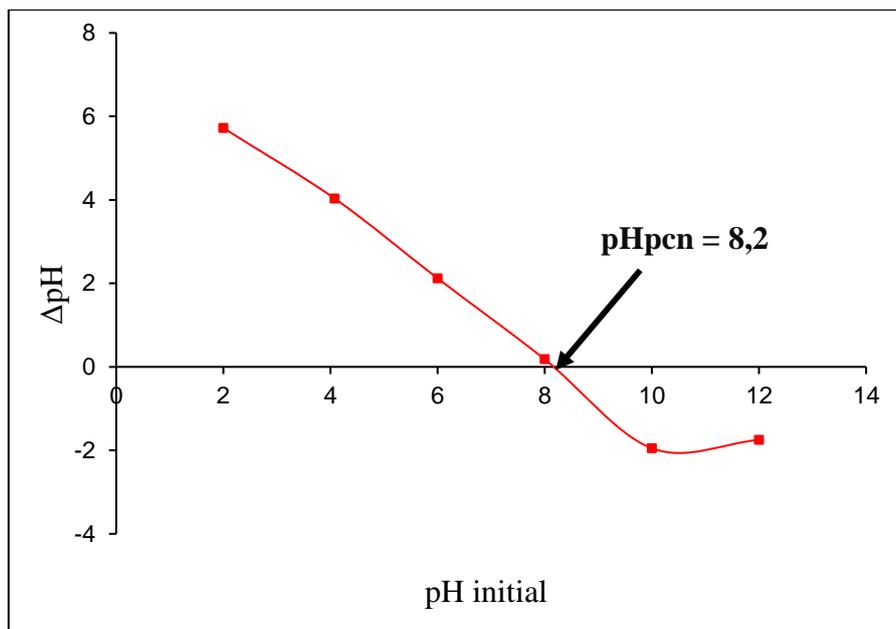
La composition élémentaire de PCCT est présentée dans le **tableau 8**. Il ressort que ce matériau est constitué de 97,8 % de CaCO<sub>3</sub>, de 0,46 % de chrome, de 0,3 % de mercure et de plomb ainsi que d'autres éléments traces métalliques (As, Cd, Ni, Sb, Se). Cette PCCT a une composition proche de celle déterminée par Jacob *et al.* [38] dans la poudre de coquille de bivalves. Le CaCO<sub>3</sub> présent dans la coquille de bivalve est de la calcite, très stable et moins soluble dans l'eau à température et pression standard. La PCCT serait de bonne qualité et pourrait être utilisée comme un adsorbant pour éliminer les ions fluorures dans les eaux.

**Tableau 8** : Composition chimique de la coquille de *Corbula trigona*

Composés chimiques	Pourcentage (%)
CaCO <sub>3</sub>	97,8
Cr	0,46
Hg	0,3
Pb	0,3
As	0,26
Cd	0,25
Ni	0,23
H <sub>2</sub> O	0,23
Sb	< 0,1
Se	< 0,1
Matière insoluble	< 0,1

#### VII-1.2. pH de point de charge nulle (pH<sub>pcn</sub>) de PCCT

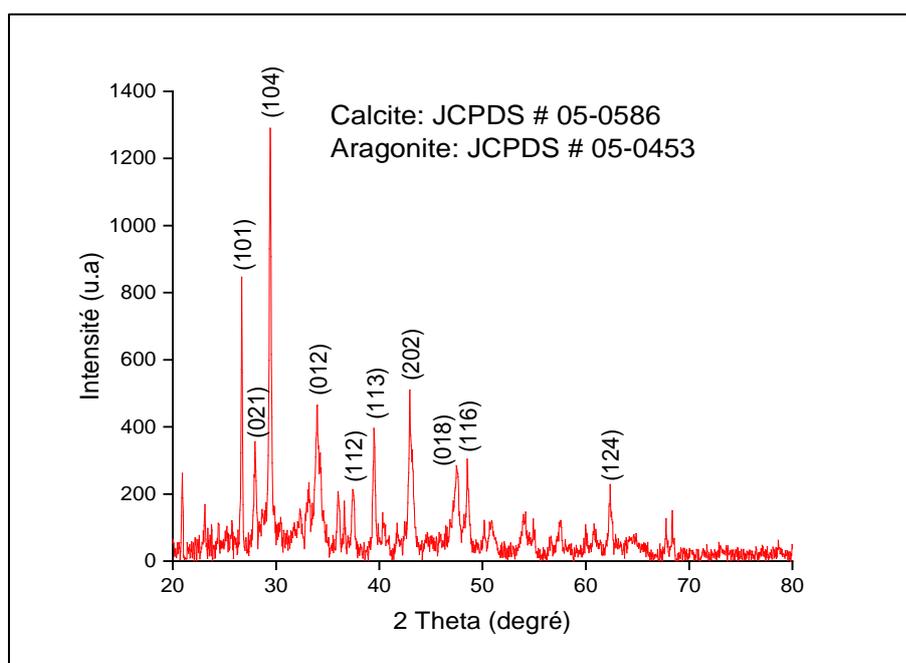
Le pH<sub>pcn</sub> se définit comme étant le pH de la solution aqueuse dans laquelle le solide existe sous un potentiel électrique neutre. La PCCT a un pH<sub>pcn</sub> de 8,2 (**Figure 20**). Ce paramètre joue un rôle important dans le mécanisme d'adsorption. Ainsi, lorsque le pH de la solution est inférieur à 8,2, la surface de l'adsorbant se charge positivement. Par contre, pour un pH de la solution supérieur au pH<sub>pcn</sub>, la surface de l'adsorbant est chargée négativement.



**Figure 20** : pHpcn de la poudre de coquille de *Corbula trigona*

### VII-1.3. Analyse des spectres DRX de PCCT

La diffraction des rayons X a été utilisée pour identifier les phases cristallines dans le matériau PCCT. La **figure 21** présente le diffractogramme de PCCT obtenu avec les différentes phases identifiées à partir des bases de données du Comité Mixte des Normes de diffraction des poudres (JCPDS).

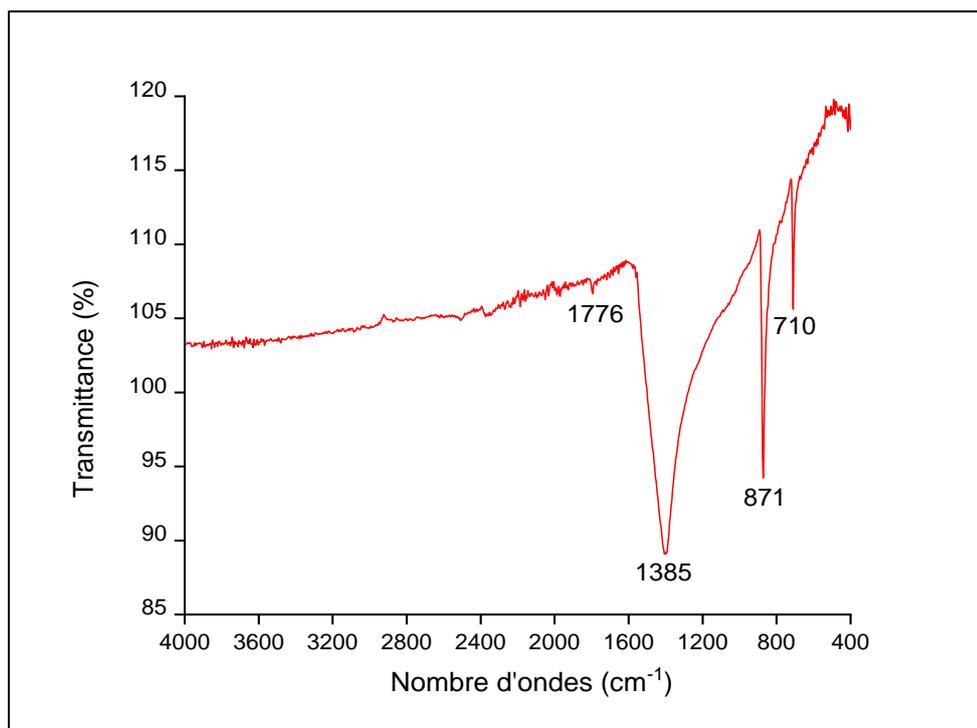


**Figure 21** : DRX de PCCT brute

La composition des microsphères de cet adsorbant indique deux polymorphes cristallins, à savoir la calcite et l'aragonite. Les pics caractéristiques obtenus à 29,5°, 26,9°, 39,5°, 42,9°, 47,6°, 48,5° et 62,3° correspondent respectivement aux réflexions (104), (101), (113), (202), (018), (116) et (124). Ceux-ci sont attribués à la calcite (CaCO<sub>3</sub>), tandis que les pics de l'aragonite (CaCO<sub>3</sub>) sont observés à 27,5° (021), 33,4° (012) et 37,9° (112).

#### VII-1.4. Analyse du spectre IRTF de PCCT

Pour cet échantillon, les principaux pics obtenus ont été localisés respectivement à 1385 cm<sup>-1</sup>, 871 cm<sup>-1</sup> et 710 cm<sup>-1</sup> (**Figure 22**).

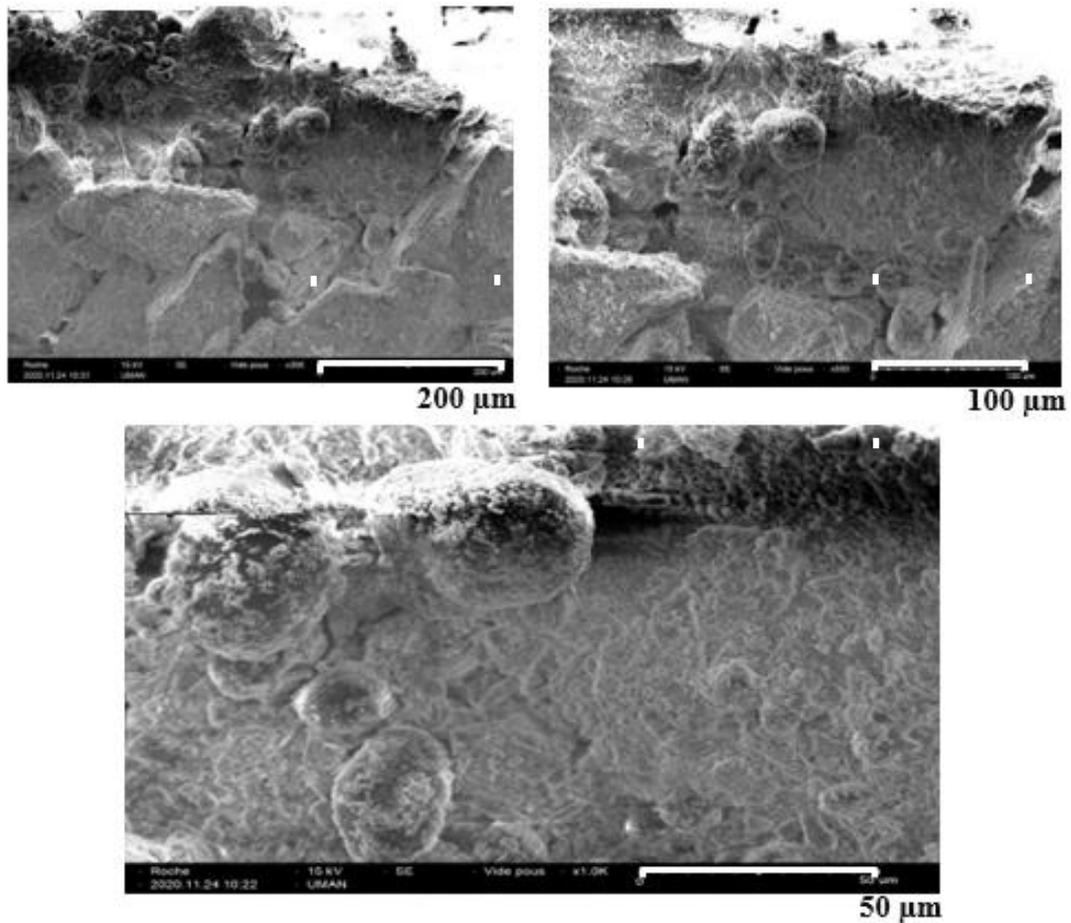


**Figure 22** : Spectre IRTF de la coquille de *Corbula trigona* brute

Un pic de faible intensité situé à 1776 cm<sup>-1</sup> a aussi été observé. Ce pic peu intense à 1776 cm<sup>-1</sup> correspond à la liaison C = O du carbonate tandis que les pics situés à 1385 cm<sup>-1</sup>, 871 cm<sup>-1</sup> et 710 cm<sup>-1</sup> sont associés à la liaison C – O. Les groupements fonctionnels obtenus sont en accord avec la structure des coquilles de bivalves étudiées par Elwakeel *et al.* [41]. Ainsi, les bandes d'absorption à 1776 cm<sup>-1</sup>, 1385 cm<sup>-1</sup>, 871 cm<sup>-1</sup> et 710 cm<sup>-1</sup> correspondent également à la calcite et la bande à 710 cm<sup>-1</sup> est un pic commun à la fois à la calcite et à l'aragonite [267–270].

### VII-1.5. Morphologie de surfaces de la PCCT

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour illustrer les différentes morphologies de surface et les caractéristiques de la PCCT. La **figure 23** présente le cliché de la microscopie électronique à balayage (MEB) de l'adsorbant étudié.

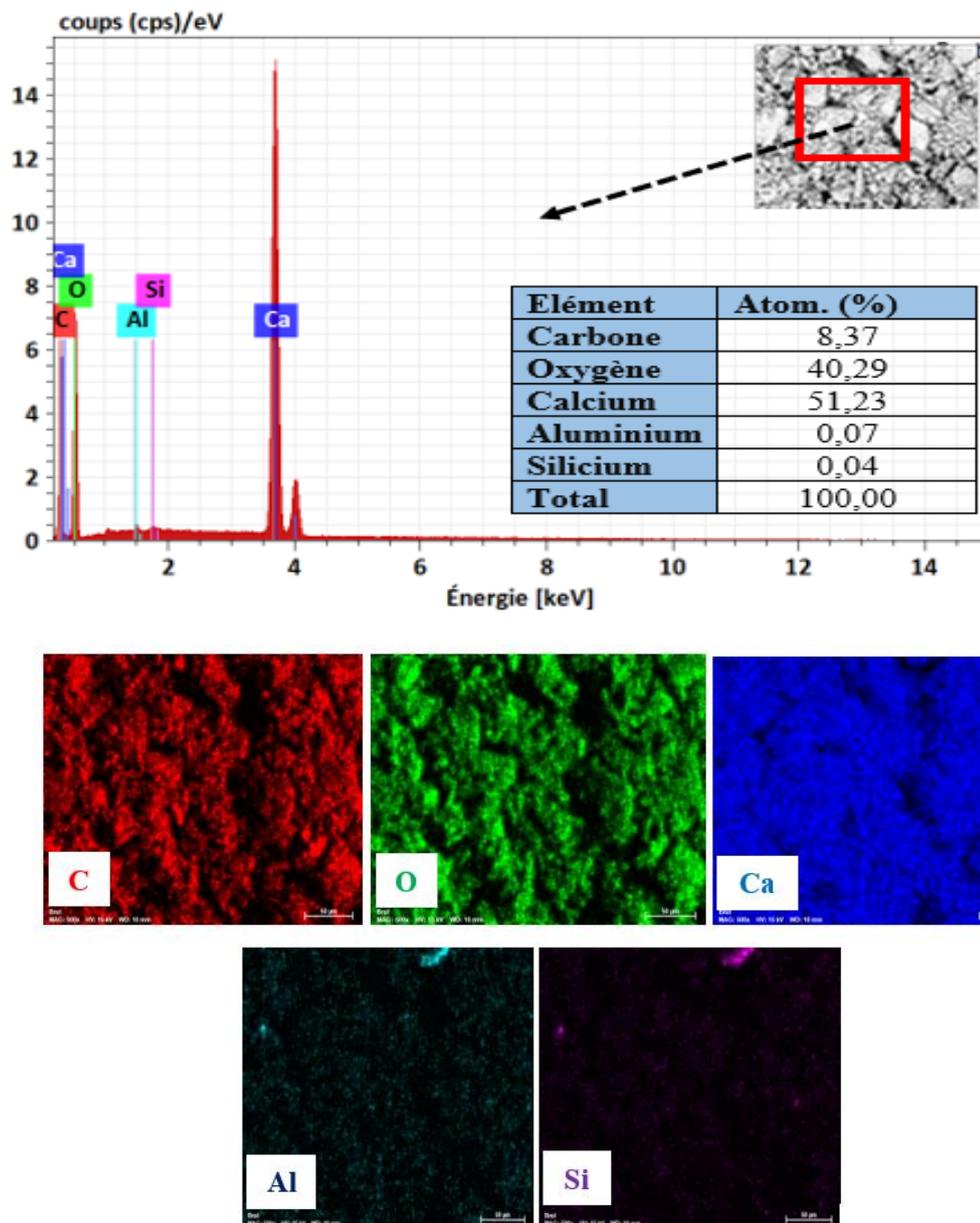


**Figure 23** : Photographie MEB de la PCCT

Les photographies MEB de la PCCT ont été enregistrées avec des grossissements de 300 x, 500 x et 1000 x afin de mettre en évidence les nuances perçues au niveau de la topographie de l'adsorbant. Ces photos indiquent clairement que la surface de la PCCT est floconneuse et grossière. En outre, l'on observe l'apparition de nombreuses lacunes qui pourraient faciliter les mécanismes d'adsorption.

## VII-1.6. Analyse du spectre et cartographie EDS

Le spectre et la cartographie EDS (**Figure 24**) ont été réalisés pour connaître la composition chimique élémentaire de PCCT. Il ressort que ce matériau est constitué principalement de calcium (51,23 %), d'oxygène (40,29 %) et de carbone (8,37 %). Cette composition est relativement proche de celle déterminée par Elwakeel *et al.* [41] dans les coquilles de bivalve (47,6 % Ca, 41,1 % O et 11,1 % C) issues des plages situées sur la côte de Port Saïd en Egypte.

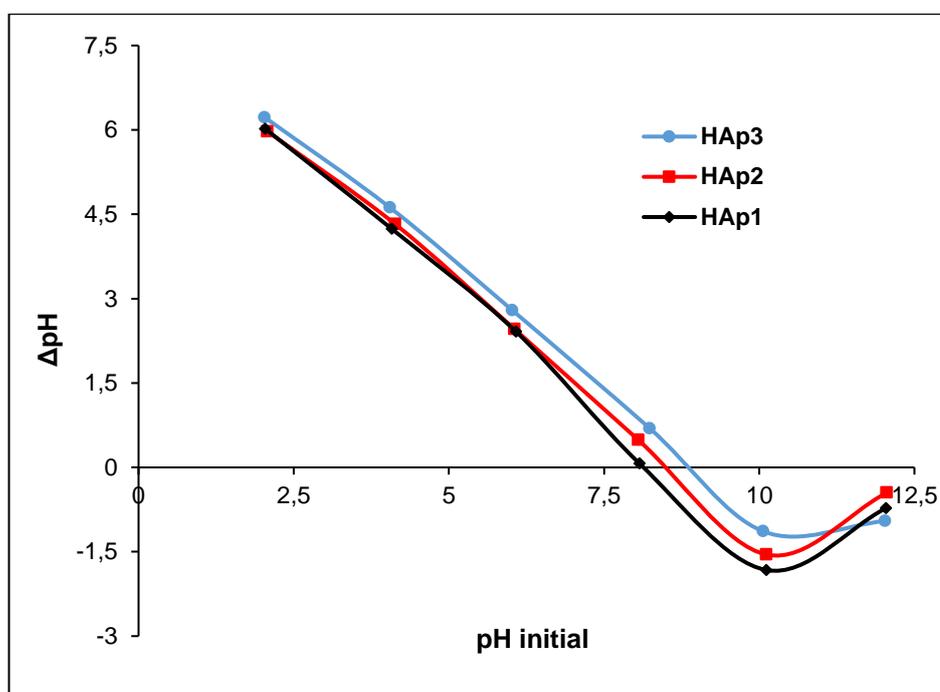


**Figure 24** : Spectre EDS et images cartographiques des éléments chimiques de la PCCT

## VII-2. Caractéristiques des hydroxyapatites (HAp)

### VII-2.1. pHpcn des hydroxyapatites

La nature des charges existantes au niveau de la surface des composés d'hydroxyapatite peut influencer leur performance sur l'efficacité d'élimination des ions fluorure en solution. La **figure 25** présente le pHpcn des hydroxyapatites préparées à partir de la PCCT. Les pHpcn des échantillons HAp1, HAp2 et HAp3 sont respectivement 8,1, 8,5 et 9,0. Ces valeurs supérieures à 7 révèlent que le groupe hydroxyle est le principal groupe fonctionnel présent sur la surface des HAp. En effet, ce groupe hydroxyle est très sensible au changement du pH du milieu réactionnel aqueux. Les pHpcn des HAp sont relativement proches de la valeur 8,28 obtenue par Samant *et al.* [132] pour l'hydroxyapatite préparée à partir des coquilles de *Limacine artica* lors de l'élimination des ions fluorures.

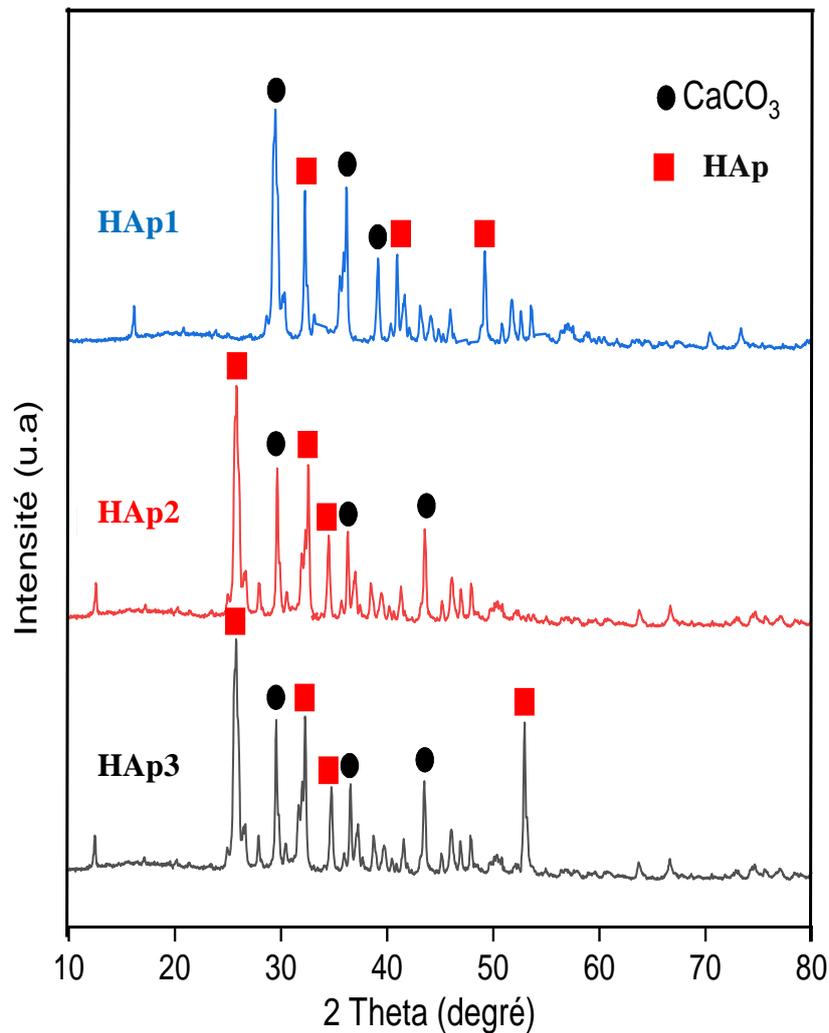


**Figure 25** : Détermination des pHpcn des HAp synthétisés à partir de la coquille de *Corbula trigona*

### VII-2.2. Analyse des HAp par diffraction des rayons X (DRX)

Les spectres DRX des HAp (HAp1, HAp2 et HAp3) sont présentés sur la **figure 26**. Les pics avec des intensités significatives à 29,5°, 36,2° et 39° indiquent la présence de calcite [41,229] dans l'échantillon HAp1. Les pics caractéristiques observés à 32,2° et 40,9° et 49,3° confirment la formation de HAp [229]. Dans le cas des échantillons HAp2 et HAp3, des pics

situés à 29,5°, 36,2° et 43,5° témoignent aussi la présence de calcite polymorphe du carbonate de calcium [36]. Par conséquent, les pics majeurs à 25,8°, 32,2°, 34,4° et 53° suggèrent la formation de  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$  dans les échantillons HAp2 et HAp3 [34,229].

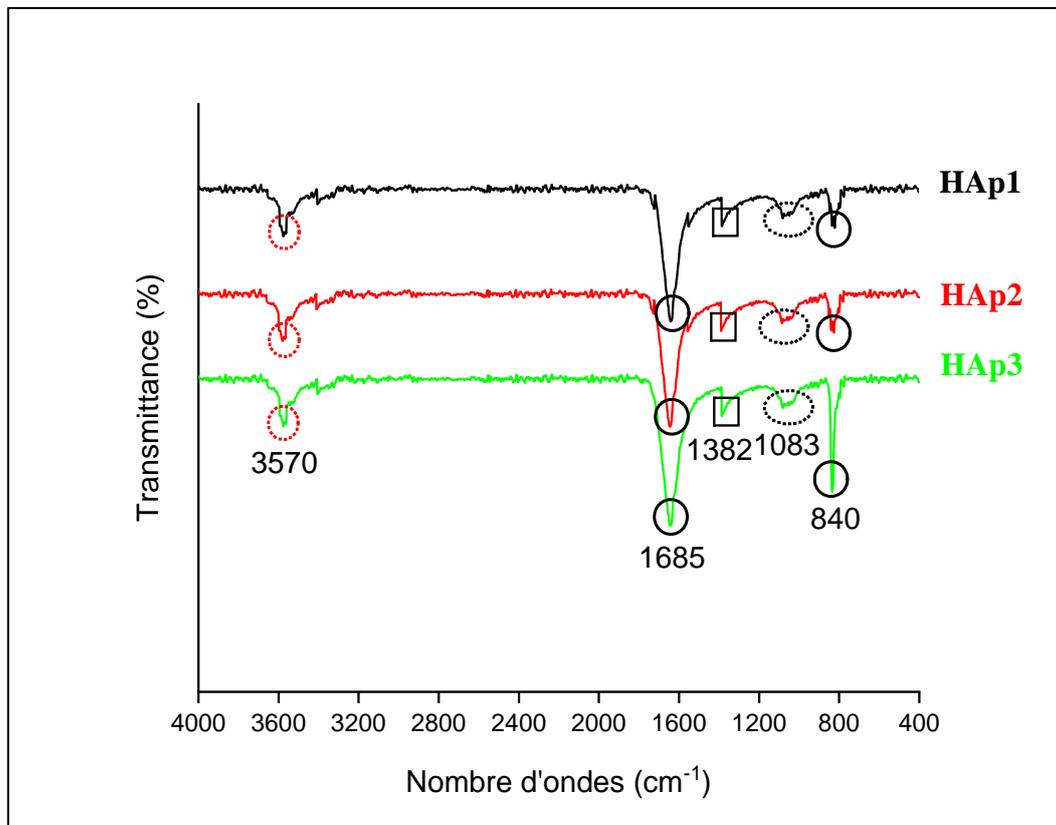


**Figure 26** : Diffractogramme des HAp1, HAp2 et HAp3

### VII-2.3. Analyse IR-TF des HAp1, HAp2 et HAp3

L'examen du spectre de la **figure 27** a permis d'associer les pics caractéristiques à des groupements fonctionnels présents sur la surface des hydroxyapatites (HAp1, HAp2 et HAp3). Les bandes observées à 840, 1382 et 1685  $\text{cm}^{-1}$  peuvent être attribuées au groupe  $\text{CO}_3^{2-}$  du carbonate de calcium [34,229]. Pour ce qui est de la bande observée à 1083  $\text{cm}^{-1}$ , elle serait probablement due à la formation d'hydroxyapatite [132]. De plus, la bande obtenue autour de 3670  $\text{cm}^{-1}$  peut être associée à la liaison O – H [278]. Il faut noter que ces groupements fonctionnels (O – H) actifs à la surface des HAp sont connus pour être généralement impliqués

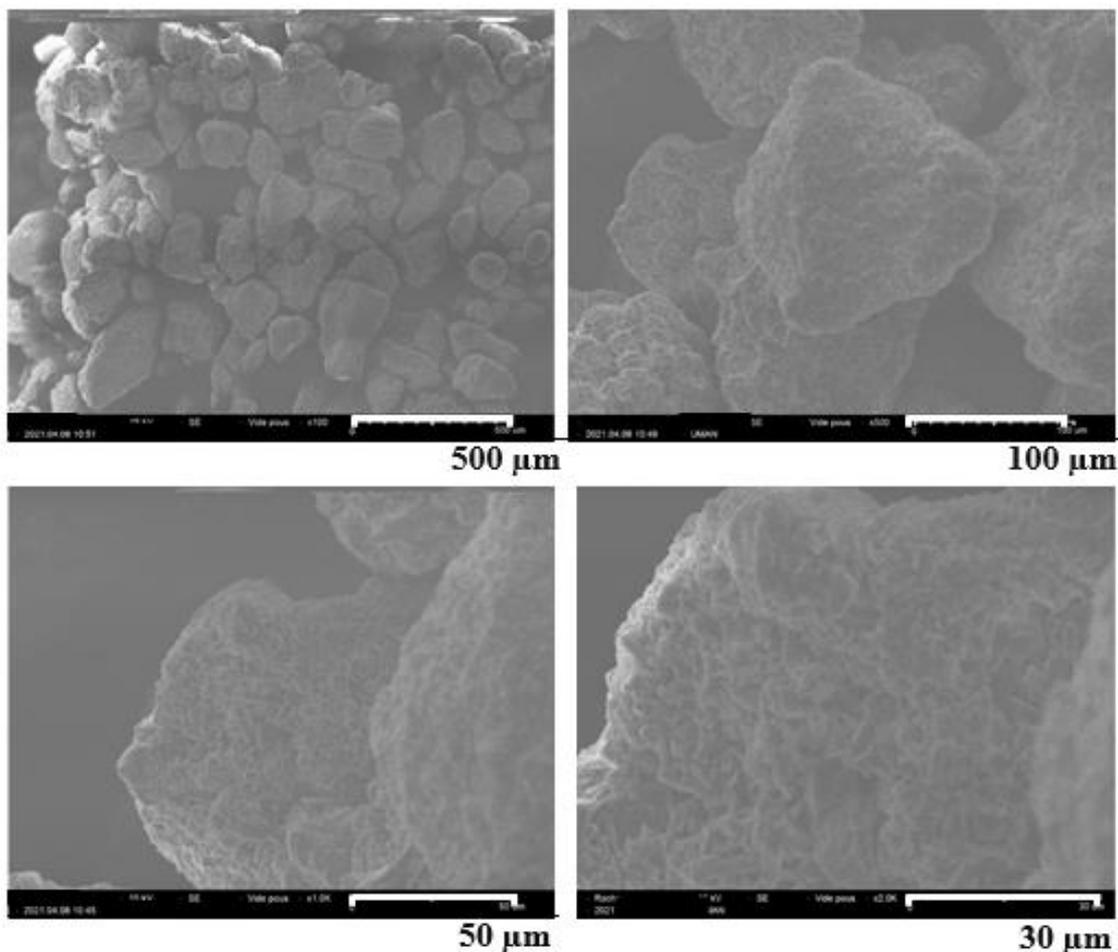
dans des mécanismes d'échange de ligands lors de l'adsorption des ions fluorure en solution [160].



**Figure 27** : Spectres IR-TF des HAp synthétisées à partir de la PCCT

#### VII-2.4. Morphologie des surfaces de HAp3

La morphologie d'un adsorbant joue un rôle important dans les études d'adsorption des polluants. La **figure 28** présente la photographie de la microscopie électronique à balayage (MEB) de HAp3. A première vue, ce matériau présente une morphologie visqueuse en formes sphériques avec une taille maximale de 3,2  $\mu\text{m}$ . De plus, les images MEB montrent que HAp3 possède une surface avec une morphologie de produits cristallins, ce qui est cohérent avec les résultats de la DRX.



**Figure 28** : Photographie MEB de HAp3

### VII-2.5. Analyse des spectres EDS et cartographie des éléments chimiques de HAp3

Les résultats de la microanalyse chimique par EDS ont permis d'identifier les éléments chimiques présents dans les échantillons ainsi que leur répartition (**Figures 29**). Il ressort que l'adsorbant HAp3 est constitué principalement de carbone (52,58%), d'oxygène (40,88%), de phosphore (2,98%), de calcium (2,48%), de cuivre (0,86%) et d'aluminium (0,22%) (**Figure 29 a**). Les images de la cartographie des éléments chimiques confirment nettement la présence des atomes de carbone, d'oxygène, de phosphore, de calcium et de cuivre sur toute la surface de l'adsorbant (**Figure 29 b**).

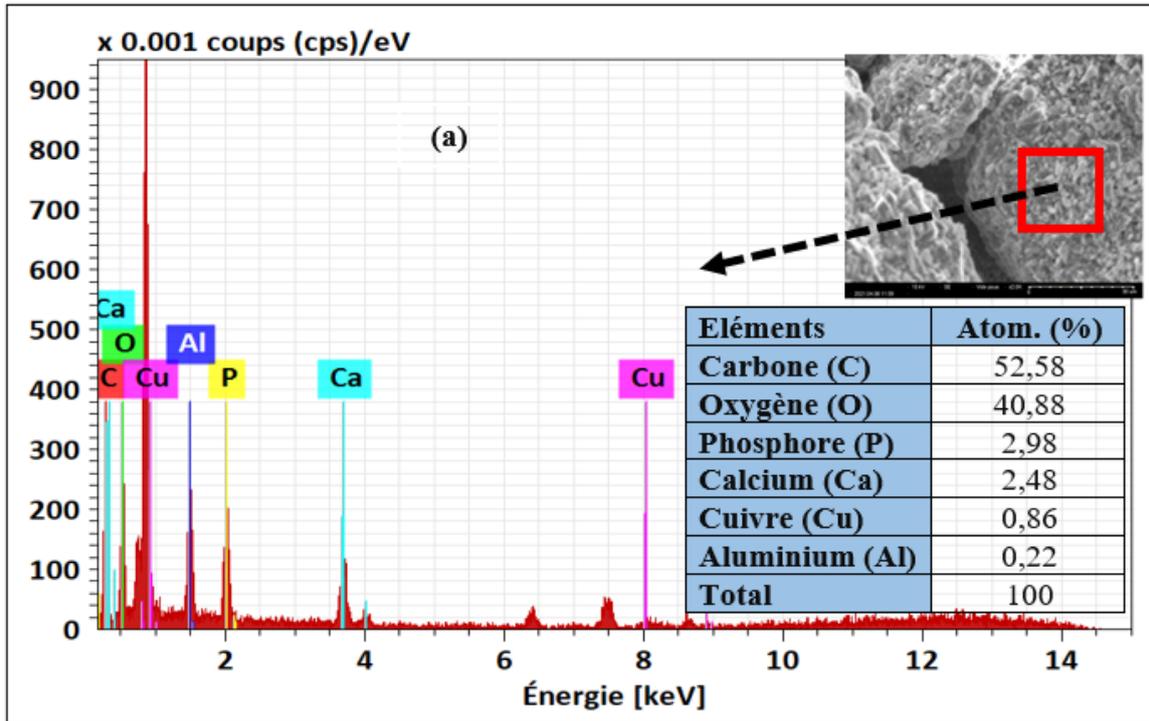


Figure 29 : Spectre EDS de HAp3 (a) et cartographie des éléments chimiques de HAp3 (b)

### VII-3. Caractéristiques physiques et chimiques de l'eau souterraine

Le **tableau 9** présente les caractéristiques physiques et chimiques de l'eau brute de forage de Boguédia. La concentration des ions fluorures déterminée au cours de la saison des pluies (20 juin 2018, 12 avril 2019 et 20 septembre 2020) et celle de la saison sèche (25

novembre 2018, 10 février 2019 et 22 janvier 2020) n'a pas connu de variation, elle était de 2,20 mg/L de fluorure pour ces différentes saisons.

L'analyse de ce tableau montre que cette eau respecte les normes de potabilité des eaux destinées à la consommation humaine à l'exception du fluorure qui est au-delà de la limite maximale prescrite par la norme ivoirienne ( $> 1,5$  mg/L). Cette forte teneur en fluorure semble être due au lessivage de roches phosphatées par dissolution des apatites fluorées dont la solubilité augmente avec la température des nappes considérées [59]. En outre, le traitement de cette eau doit être envisagé avant sa mise à disposition aux consommateurs.

**Tableau 9** : Caractéristiques physiques et chimiques de l'eau de forage de Boguédia (Centre ouest de la Côte d'Ivoire) comparées aux recommandations de l'OMS et aux normes ivoiriennes

Paramètres	Unités	Valeurs de l'eau brute	OMS (2017)	Norme ivoirienne* (2020)
pH	-	$7,5 \pm 0,2$	6,5 – 8,5	6,5 – 9,0
Température	°C	25,05	< 30	< 30
Conductivité à 25 °C	μS/cm	$195,00 \pm 0,23$	< 1200	200 – 1100
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/L	$148,84 \pm 0,18$	≤500	-
Ca <sup>2+</sup>	mg/L	$22,04 \pm 0,72$	PVG**	PVG
Mg <sup>2+</sup>	mg/L	$5,83 \pm 0,28$	PVG	PVG
K <sup>+</sup>	mg/L	$2,84 \pm 0,23$	PVG	-
Na <sup>+</sup>	mg/L	$23,8 \pm 0,30$	< 200	-
Fe <sup>2+</sup>	mg/L	$0,053 \pm 0,18$	< 0,2	0,2
Cl <sup>-</sup>	mg/L	$62,13 \pm 0,33$	< 250	250
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/L	$1,14 \pm 0,23$	< 50	50
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	mg/L	$0,09 \pm 0,28$	< 0,4	-
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/L	$0,69 \pm 0,23$	< 250	-
F <sup>-</sup>	mg/L	$2,20 \pm 0,15$	< 1,5	< 1,5

\*Arrêté N° 0168 du 03 Août 2020

\*\*PVG : Pas de Valeur Guide

### Conclusion partielle

Les résultats obtenus à l'issue de ce Chapitre ont montré que PCCT est majoritairement constituée de CaCO<sub>3</sub> (97,8 %) sous forme de calcite très stable et moins soluble dans l'eau à température et pression standard et le pH<sub>pcn</sub> est de 8,2. L'analyse DRX sur la PCCT a montré

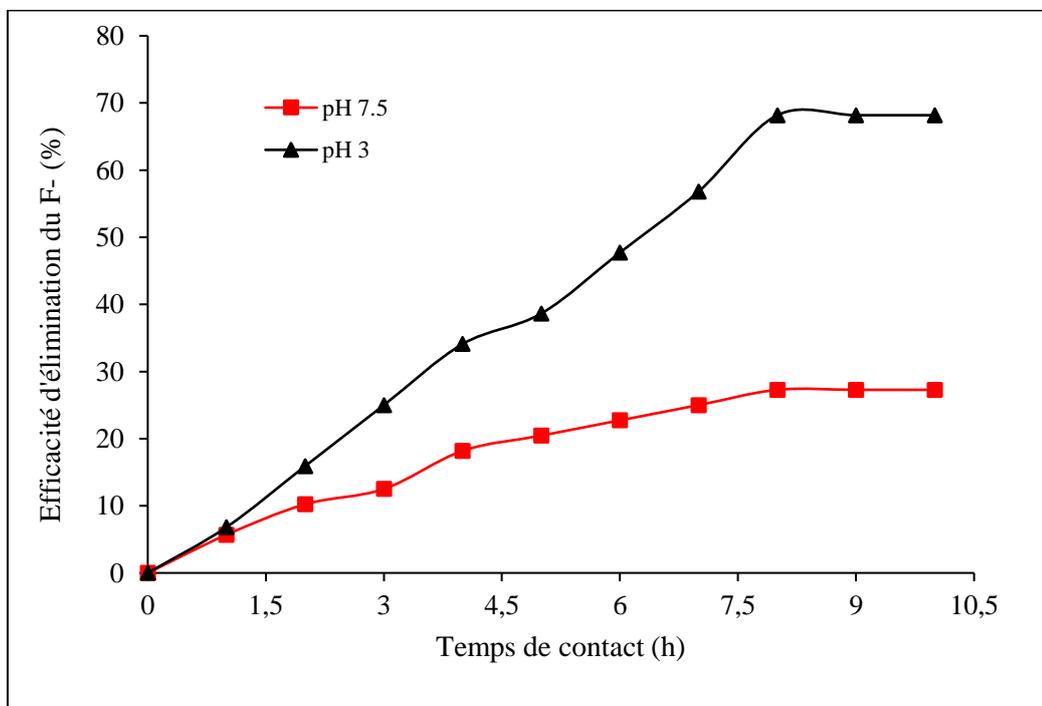
qu'elle est principalement constituée de  $\text{CaCO}_3$  sous forme de calcite. En outre, IR-TF a permis de mettre en évidence la présence de groupes fonctionnels tels que  $\text{C}-\text{O}$  et  $\text{C}=\text{O}$  qui pourraient jouer un rôle essentiel dans le mécanisme d'élimination des ions fluorures. Quant à l'analyse EDS, elle a révélé que les pourcentages atomiques de Ca, C, O sont respectivement de 47,6%, 41,1%, 11,1 %. Les résultats obtenus ont montré également que le pH pourrait jouer un rôle essentiel dans le mécanisme d'adsorption étant donné que le pH de l'eau (7,5) est inférieur à celui du point de charge nulle, c'est-à-dire à  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcn}}$  (8,1, 8,5 ou 9,0). Par ailleurs, l'analyse EDS a montré que les HAP préparées sont constituées principalement de carbone, d'oxygène, de phosphore, le calcium, le cuivre et l'aluminium. Les résultats DRX ont révélé la formation des HAp et de  $\text{CaCO}_3$  lors de la synthèse. Quant à l'analyse par IR-TF, elle a permis de mettre en évidence la présence de groupements fonctionnels tels que O-H et du groupe  $\text{CO}_3^{2-}$  du carbonate qui pourraient jouer un rôle dans le mécanisme d'élimination des ions fluorures. Enfin, les caractéristiques de ces adsorbants pourraient être un avantage pour une élimination efficace des ions fluorures par adsorption-précipitation dans un réacteur discontinu en tenant compte des effets des facteurs pour mieux comprendre le mécanisme.

## Chapitre VIII : Application de PCCT sur l'élimination des ions fluorures par adsorption

### VIII-1. Effet des facteurs influençant l'élimination des ions fluorures

#### VIII-1.1. Effet du temps de contact

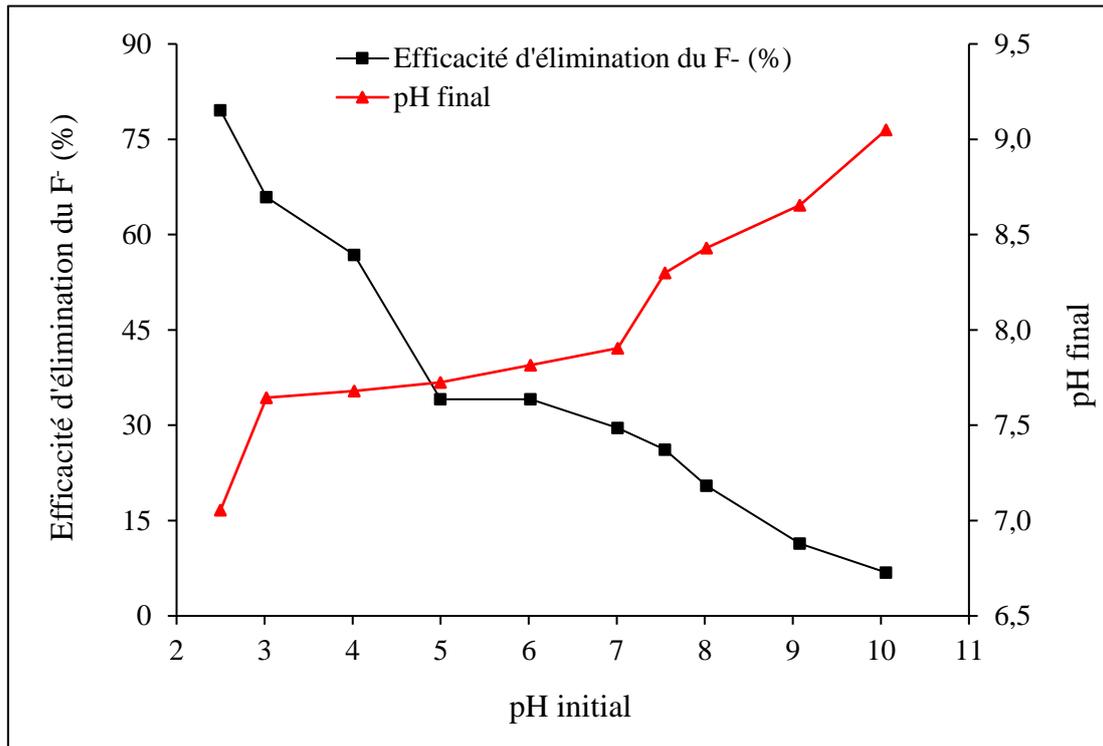
La **figure 30** présente l'influence du temps de contact sur l'efficacité d'élimination des ions fluorures présents dans l'eau souterraine. Après 8 heures de traitement, le taux maximal d'élimination est de 27,3% à pH 7,5 (pH initial de l'eau de forage) contre 68,2% à pH 3. Ces taux d'abattement sont restés pratiquement constants jusqu'à 10 heures traduisant ainsi la limite de la capacité d'adsorption par rapport aux conditions initiales. Le pH initial (7,5) de l'eau brute limite l'apparition des charges positives à la surface de l'adsorbant car ce pH est relativement proche du  $pH_{pcn}$  (8,2). Par conséquent, l'attraction électrostatique des ions fluorure à la surface de l'adsorbant est faible dans cette condition. Des résultats similaires ont été trouvés par Nath et Dutta [271] lors de la défluoruration des eaux souterraines à l'aide de la calcite. Les résultats obtenus dans cette étude stipulent que l'élimination des ions fluorure par la calcite est une opération très lente avec un temps de contact de 6 à 12 h. Le temps de contact, relativement long est probablement dû à la faible porosité des particules de calcite.



**Figure 30** : Effet du temps de contact sur l'élimination des fluorures ( $[F^-] = 2,2 \text{ mg/L}$  ; dose de l'adsorbant = 16 g/L)

### VIII-1.2. Effet du pH de la solution

Le pH de la solution joue un rôle essentiel dans le processus d'élimination des ions fluorure présents dans l'eau souterraine. Il influence non seulement la forme prédominante des ions fluorure mais aussi la charge de surface de l'adsorbant [253]. Ainsi, l'effet du pH sur l'efficacité d'élimination du fluorure a été étudié à différents pH allant de 2,5 à 10,0 (**Figure 31**).



**Figure 31** : Influence du pH initial sur la défluoruration (dose de l'adsorbant 16 g/L, [F<sup>-</sup>] = 2,2 mg/L et temps de contact 8 heures)

Il a été observé que le taux d'élimination maximal du fluorure était de 79,5 % à pH 2,5, puis a diminué jusqu'à atteindre 6,8% à pH 10. En effet, selon Lee *et al.* [272], lorsque les valeurs de pH < pHPcn (8,2), les groupes fonctionnels à la surface de la PCCT auront une charge positive nette qui améliore l'attraction électrostatique selon la réaction suivante :

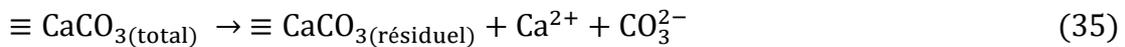


Ainsi, les groupes fonctionnels protonés ( $\equiv \text{SOH}_2^+$ ) sont dominants sur la surface de PCCT pour adsorber les ions fluorure. Le mécanisme de la réaction est illustré comme suit :

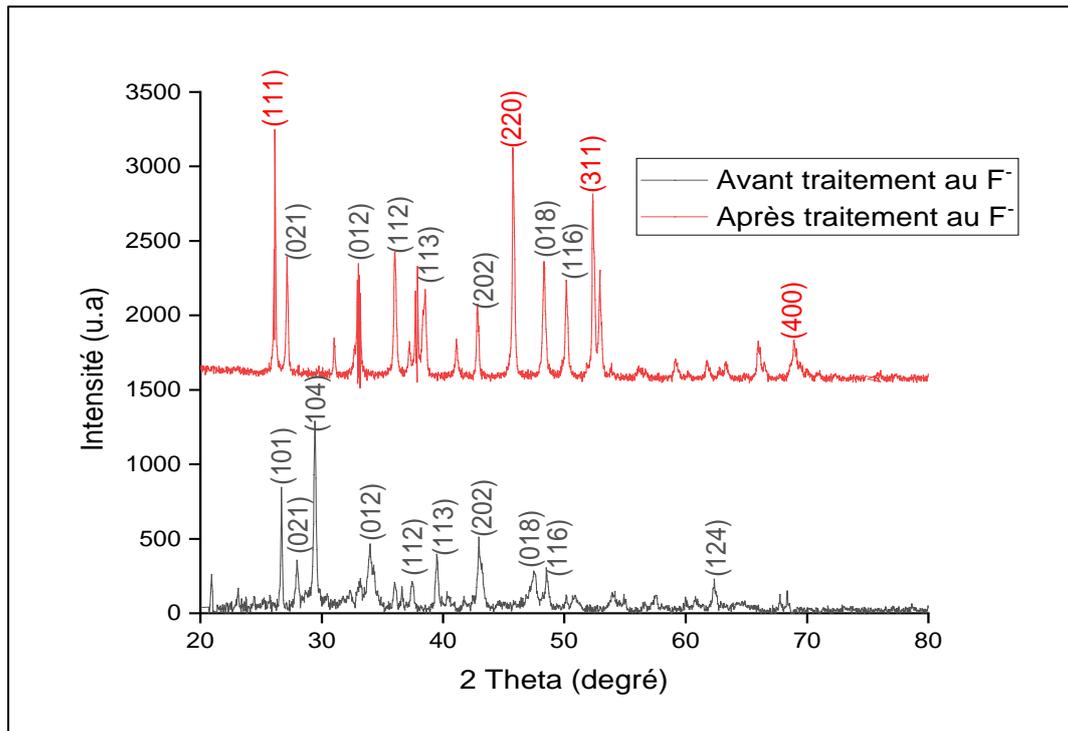


En revanche, à pH supérieur au pH<sub>pcn</sub>, l'efficacité d'élimination du fluorure est inhibée. Cela pourrait être attribué à l'augmentation des ions hydroxydes conduisant à la formation de Ca(OH)<sub>2</sub> plutôt que de CaF<sub>2</sub> [195]. Un résultat similaire a été rapporté par Gogoi et Dutta [229] lors de l'élimination du fluorure à l'aide de la poudre de calcaire modifiée par l'acide phosphorique. Dans ce cas, l'efficacité d'élimination du fluorure la plus élevée (96%) a été enregistrée à pH = 3.

De plus, comme la PCCT est composée principalement de CaCO<sub>3</sub>, on peut supposer que le milieu acide pourrait provoquer une dissolution partielle de CaCO<sub>3</sub> en Ca<sup>2+</sup> et CO<sub>2</sub><sup>3-</sup>. La libération des ions Ca<sup>2+</sup> favoriserait simultanément la réaction de précipitation du fluorure en CaF<sub>2</sub> et la protonation du CO<sub>2</sub><sup>3-</sup> selon la réaction suivante :



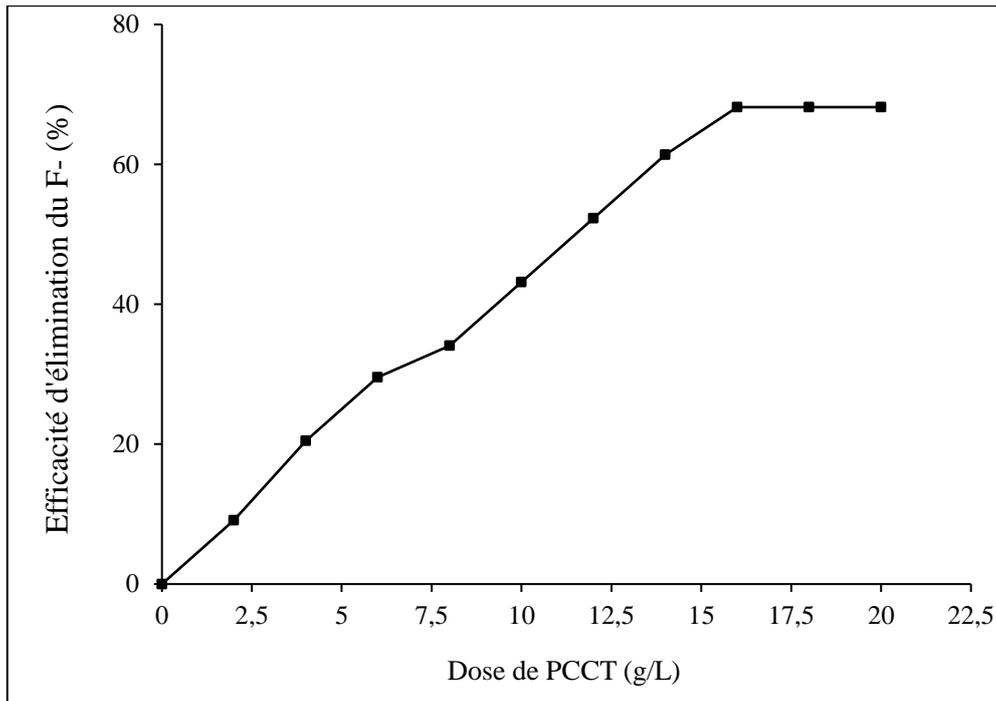
Cette demi-neutralisation du CO<sub>2</sub><sup>3-</sup> explique l'alcalinisation progressive du milieu (**Figure 31, courbe en rouge**) pour atteindre le pH final à la fin de la réaction. Alors que la solution de pH initial 2,5 atteignait une valeur de 7,0 après traitement, une valeur de 8,3 a été mesurée pour la solution de pH initial 7. Par ailleurs, la DRX du précipité obtenu après le traitement a confirmé la formation de CaF<sub>2</sub> (**Figure 32**) par les réflexions (111), (220), (311) et (400) [273,274]. Ainsi, les précipités de CaF<sub>2</sub> s'agglomèrent à la surface de l'adsorbant par les effets de pontage [275]. La formation de CaF<sub>2</sub> a été confirmée sur le diffractogramme des rayons X (**Figure 32**) par les réflexions (111), (220), (311) et (400) dans le précipité obtenu après traitement au fluorure [273,274].



**Figure 32** : Structure de la coquille de *Corbula trigona* avant et après adsorption et précipitation selon le spectre DRX

### VIII-1.3. Effet de la masse de PCCT

La **figure 33** présente l'évolution de l'efficacité d'élimination du fluorure en fonction de la quantité de PCCT. Lorsque la quantité d'adsorbant varie de 2 à 16 g/L, l'efficacité de l'élimination du fluorure augmente de 9,1 à 68,2 %. Ceci est probablement dû à l'augmentation du nombre de sites actifs disponibles pour l'adsorption des ions fluorure et de la forte libération des ions  $\text{Ca}^{2+}$  en solution suite à la dissolution d'une fraction de  $\text{CaCO}_3$  à pH 3. Pour des doses supérieures à 16 g/L, le taux de rétention reste pratiquement constant. Ceci pourrait être expliqué par un effet de saturation du milieu dans les particules adsorbantes, car certaines particules restent en solution sans être en contact avec les ions fluorure. L'excès de particules adsorbantes peut conduire à leur agglomération par une accumulation de masse. Cette tendance a été observée par Ben Nasr *et al.* [32] lors de l'élimination du fluorure sur la poudre d'os de seiche. En effet, les résultats obtenus par ces auteurs ont montré que le taux d'élimination des ions fluorure est passé de 40 à 85 %, soit une augmentation de 45 % lorsque la dose varie de 5 à 15 g/L pour une concentration initiale de 5 mg/L de fluorure.



**Figure 33** : Effet de la dose de l'adsorbant sur l'élimination des fluorures

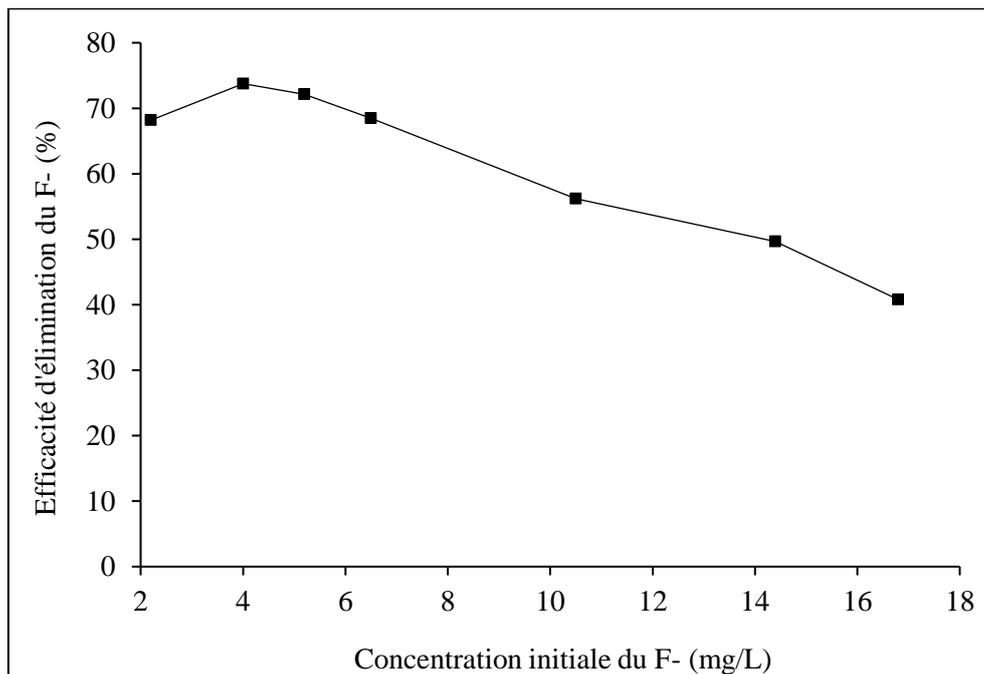
( $[F^-] = 2,2 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $\text{pH } 3 \pm 0,1$  et temps de contact = 8 heures)

#### VIII-1.4. Effet de la concentration initiale des ions fluorures

L'influence de la concentration initiale des ions fluorure lors de la défluoruration des eaux sur la PCCT est illustrée sur la **figure 34**. Cette étude a été faite à différentes concentrations allant de 2,2 à 16,8 mg/L. Il ressort que le taux de réduction maximal était de 73,8 % pour une teneur initiale de fluorure de 4 mg/L (soit une concentration résiduelle de 1,04 mg/L de fluorure) avant de diminuer progressivement jusqu'à 41 % pour 16,8 mg/L de fluorure. Un taux d'abattement de 68 % a été obtenu pour les concentrations initiales égales à 2,2 mg/L et 6,5 mg/L. De manière générale, pour les faibles concentrations en fluorure, le nombre de sites d'adsorption disponibles est élevé par rapport au nombre d'ions fluorures présents en solution. Lorsque la concentration des ions fluorure augmente, les sites d'adsorption disponibles se saturent tandis que le nombre des ions fluorure en solution reste élevé, ce qui entraîne une diminution de l'efficacité d'élimination. La légère augmentation du taux d'élimination jusqu'à 4 mg/L est probablement due au nombre de sites d'adsorption disponibles élevé par rapport au nombre d'ions fluorure en solution. En effet, au-delà de 4 mg/L, les sites d'adsorptions se saturent entraînant une diminution de l'efficacité d'élimination. Samant *et al.*[132] ont obtenu des résultats similaires en étudiant l'élimination des ions fluorure à l'aide

de l'hydroxyapatite. Ils ont constaté une augmentation de l'efficacité d'élimination jusqu'à 10 mg/L et ensuite une diminution de celle-ci pour des concentrations supérieures à 10 mg/L.

Bien que le taux de réduction soit moins élevé pour les concentrations initiales relativement faibles (jusqu'à 5,2 mg/L), la concentration résiduelle en fluorure reste cependant conforme à la recommandation de l'OMS ( $\leq 1,5$  mg/L). Par conséquent, les coquilles de *Corbula trigona* riches en calcite sont prometteuses pour faire face à toute augmentation de la concentration des ions fluorures dans les eaux souterraines.



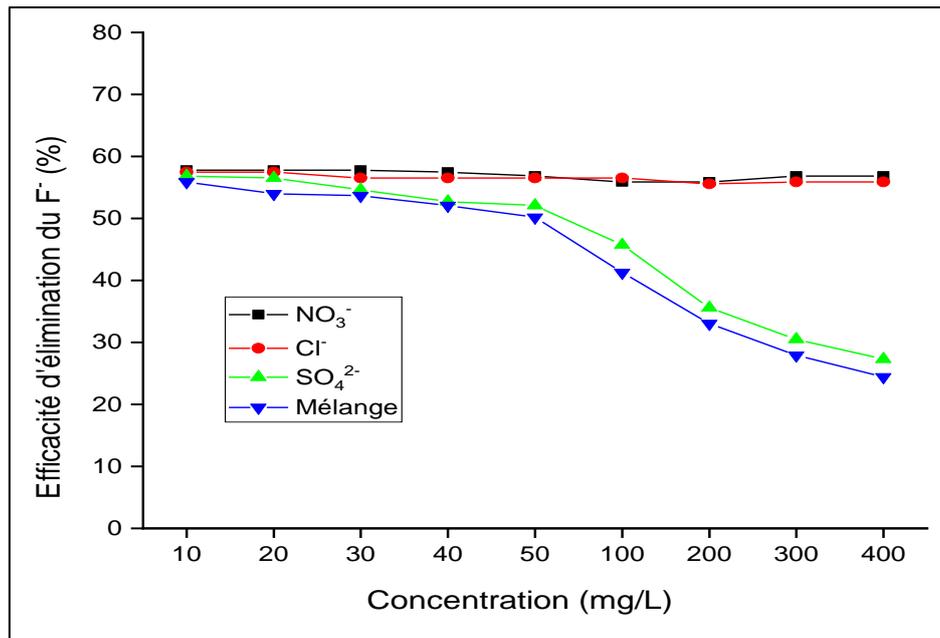
**Figure 34** : Réduction de fluorure en fonction de la concentration initiale en fluorure

(Dose de l'adsorbant 16 g/L, pH  $3,0 \pm 0,1$  et temps de contact = 8 heures)

#### VIII-1.5. Effet de la présence de différents anions (chlorure, nitrate, sulfate) sur l'élimination des ions fluorures

Les eaux souterraines contiennent naturellement en plus des ions fluorures, d'autres anions tels que le sulfate, le nitrate, le chlorure. Pour confirmer cette hypothèse, quelques essais d'adsorption ont été menés en présence de différents sels ( $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ , et  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) pour une solution contenant 10,5 mg/L de  $\text{F}^-$  traitée dans les conditions optimales. La concentration initiale en différents ions ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ ) varie entre 10 et 400 mg/L. La **figure 35** présente l'effet de chaque ion et du mélange des différents ions sur l'efficacité d'élimination des ions fluorures. Les résultats montrent que les ions  $\text{SO}_4^{2-}$  inhibent l'efficacité de l'élimination des

fluorures (de 56,8 % à 27,3 %). En effet, la diminution du taux de rétention des ions fluorures est probablement due au blocage des sites d'adsorption disponibles pour la fixation des ions fluorures par les ions  $\text{SO}_4^{2-}$ . Ben Nasr *et al.* [32] ont obtenu des résultats similaires lors de l'élimination des ions fluorures sur l'os de seiche en présence des ions sulfate. De plus, lorsque tous ces anions coexistent en solution, l'efficacité d'élimination du  $\text{F}^-$  diminue plus drastiquement (de 56,8 % à 24.4 %), ce qui pourrait s'expliquer également par le blocage des sites par les co-anions.



**Figure 35** : Effet des anions sur l'efficacité d'élimination des ions fluorures par PCCT

( $[\text{F}^-]$  : 10,5 mg/L, dose de PCCT : 16 g/L, pH  $3,0 \pm 0,1$  et température  $25 \pm 2$  °C)

## VIII-2. Modèles cinétiques et isothermes d'adsorption des ions fluorures

### VIII-2.1. Cinétiques d'adsorption

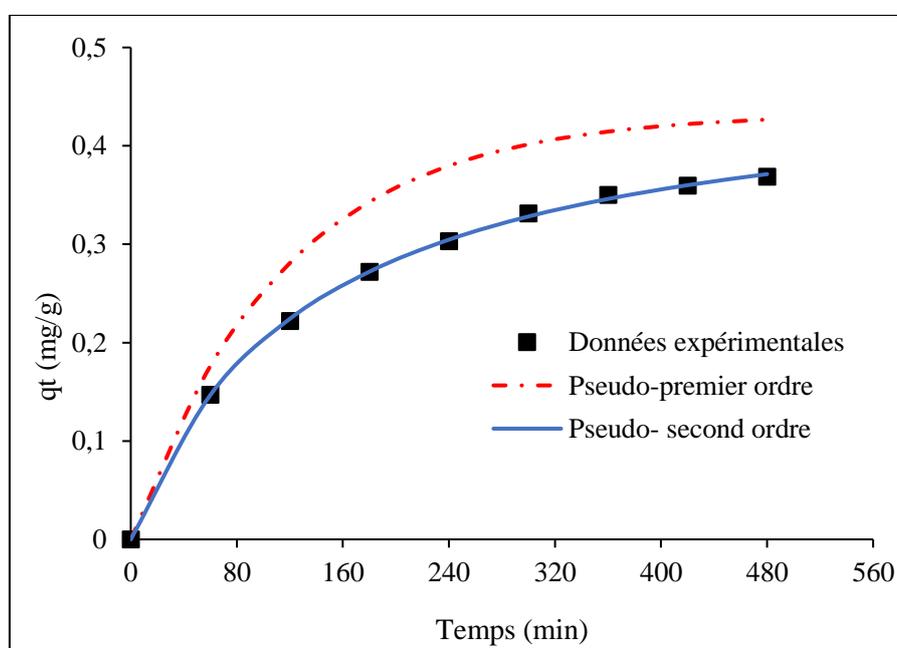
Les régressions linéaires pour les différents modèles cinétiques d'adsorption des ions fluorures sont présentées dans l'**annexe 2**. Les valeurs des constantes pour les deux modèles étudiés sont consignées dans le **tableau 10**. L'ajustement des données expérimentales par les modèles cinétiques de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre a conduit respectivement à des valeurs de coefficients de détermination ( $R^2$ ) égales à 0,983 et 0,999. Ces valeurs étant relativement proches, le  $R^2$  seul ne peut pas être considéré comme le seul critère pour choisir le modèle cinétique qui s'adapte le mieux aux données expérimentales. Le critère statistique SSE (somme des carrés des erreurs) du modèle cinétique pseudo-second ordre est

environ 70 fois plus petit que celui du pseudo-premier ordre (**Tableau 10**). On peut donc en déduire que le modèle de pseudo-premier ordre ne décrit pas de manière satisfaisante la cinétique d'élimination des ions fluorures bien que le coefficient de détermination ( $R^2$ ) soit élevé. En revanche, compte tenu de la faible valeur de SSE et de la valeur du coefficient de détermination ( $R^2$ ) qui est plus proche de 1, nous pouvons affirmer que l'élimination des ions fluorure par la PCCT lors du procédé d'adsorption suit une loi cinétique de pseudo-second ordre. Il faut noter que la cinétique d'élimination par adsorption de plusieurs polluants obéit à cette loi [27,153,157,164]

**Tableau 10** : Paramètres des modèles cinétiques de pseudo-premier et pseudo-second ordre pour l'élimination des ions fluorures

		Pseudo -1 <sup>er</sup> Ordre				Pseudo -2 <sup>nd</sup> Ordre			
$C_0$	$q_{e,exp}$	$k_1$	$q_{e,cal}$	$R^2$	SSE	$k_2$	$q_{e,cal}$	$R^2$	SSE
mg/L	mg/g	min <sup>-1</sup>	mg/g	%	–	g/(mg.min)	mg/g	%	–
10,5	0,369	0,0087	0,433	<b>98,3</b>	<b><math>39 \times 10^{-3}</math></b>	0,0156	0,475	<b>99,9</b>	<b><math>5,6 \times 10^{-4}</math></b>

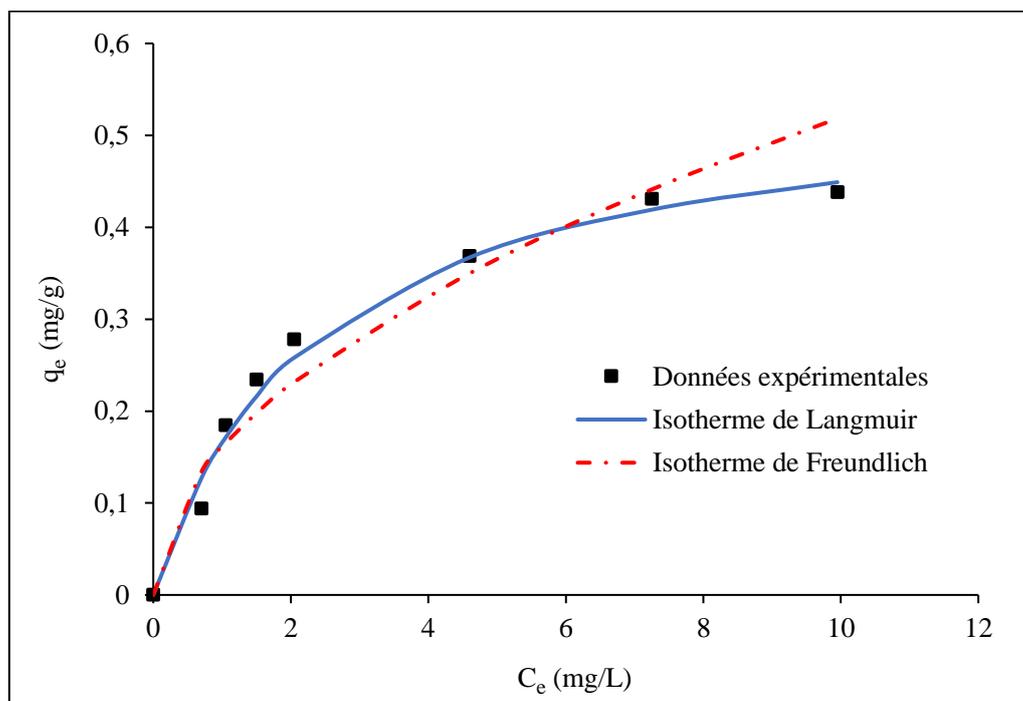
La **figure 36** présente les données expérimentales et les représentations des modèles cinétiques de pseudo-premier et pseudo-second ordre.



**Figure 36** : Conformité entre les données théoriques issues des paramètres cinétiques des modèles de pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre et les données expérimentales ( $[F^-]$ : 10,5 mg/L, Dose de PCCT: 16 g/L, pH  $3 \pm 0,1$ )

## VIII-2.2. Isothermes d'adsorption

Dans cette étude, les régressions linéaires pour les différents isothermes d'adsorption des ions fluorures sont présentées dans l'annexe 1. La figure 37 présente les données expérimentales et les représentations des formes non linéarisées des isothermes de Langmuir et de Freundlich.



**Figure 37** : Ajustement non linéaire avec des isothermes d'adsorption des ions fluorures sur la PCCT à 25°C

Les constantes  $Q_m$ ,  $K_L$ ,  $K_F$  et  $1/n$  déterminées à partir des pentes et des ordonnées à l'origine des droites sont rassemblées dans le **tableau 11**.

**Tableau 11** : Constantes des isothermes de Langmuir et Freundlich relatifs à l'adsorption des ions fluorures sur la PCCT

Langmuir		Freundlich	
Variable	Valeur	Variable	Valeur
$K_L$ (L/mg)	0,414	$1/n$	0,513
$Q_m$ (mg/g)	0,56	$K_F$ (L/mg)	0,16
<b><math>R^2</math></b>	<b>0,972</b>	<b><math>R^2</math></b>	<b>0,864</b>
<b><math>\xi</math>(%)</b>	<b>10,25</b>	<b><math>\xi</math>(%)</b>	<b>16,36</b>
$R_L$	0,13 – 0,52		

Le coefficient de détermination de l'isotherme de Langmuir ( $R^2 = 0,972$ ) est supérieur à celui du modèle de Freundlich ( $R^2 = 0,864$ ). De plus, le pourcentage de la moyenne des erreurs pour l'isotherme de Langmuir ( $\bar{\epsilon} = 10,25 \%$ ) est inférieur à celui de l'isotherme de Freundlich ( $\bar{\epsilon} = 16,36 \%$ ). Ainsi, sur la base des hypothèses formulées par Langmuir, nous pouvons suggérer que l'adsorption des ions fluorure s'effectue en monocouche sur les sites actifs de la PCCT avec notamment une faible interaction entre les ions fluorure adsorbés.

Les résultats obtenus montrent que la capacité maximale de la PCCT peut être estimée théoriquement à 0,56 mg/g. On pourrait donc rapporter que ce matériau est un bon adsorbant car sa capacité d'adsorption est plus élevée que celle obtenue par Nasr *et al.* [204] qui était de 0,10 mg/g lors de la défluoruration des eaux souterraines sur des particules de calcite. Enfin, la constante de séparation  $R_L$  (0,13 – 0,52) est comprise entre 0 et 1, ce qui voudrait dire que l'adsorption est favorable.

### VIII-3. Paramètres thermodynamiques

En supposant que  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  ne varient pas dans l'intervalle de température considéré, alors les valeurs des grandeurs thermodynamiques sont données respectivement par la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite  $\ln K_{eq} = f(1/T)$  (**Annexe 1**). Les résultats des paramètres thermodynamiques correspondant à  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  sont consignés dans le **tableau 12**. Les valeurs de  $\Delta G^\circ$  calculées étant toutes négatives, ceci confirme que le processus d'adsorption des ions fluorure sur la PCCT a lieu spontanément. De plus, l'augmentation de  $\Delta G^\circ$  avec l'augmentation de la température suggère qu'une température plus élevée n'est pas favorable à l'adsorption des ions fluorure. En revanche, la valeur négative de  $\Delta H^\circ$  reflète la nature exothermique de ce processus d'adsorption. Enfin, la valeur négative de  $\Delta S^\circ$  indique une diminution du degré de liberté de l'espèce adsorbée sur la surface solide pendant l'adsorption [258].

**Tableau 12** : Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption des ions fluorures sur la PCCT

Temperature (K)	$K_{eq}$	$\ln K_{eq}$	$\Delta G^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
298	8083,08	8,998	- 22,29		
308	6177,47	8,729	- 22,35	- 22,80	- 29,19
318	3940,68	8,379	- 21,89		
328	2829,99	7,948	- 21,67		

#### VIII-4. Désorption des ions fluorures et cycles d'adsorption

Les ions fluorures fixés sur la PCCT ont été désorbés dans la solution de NaOH. Le **tableau 13** montre les efficacités d'élimination et de désorption au cours des différents cycles de régénération.

**Tableau 13** : Efficacité d'élimination et de désorption des ions fluorure (Concentration initiale : 2,2 mg/L, dose de PCCT : 10 g/L, température : 25°C et temps de contact : 8 heures)

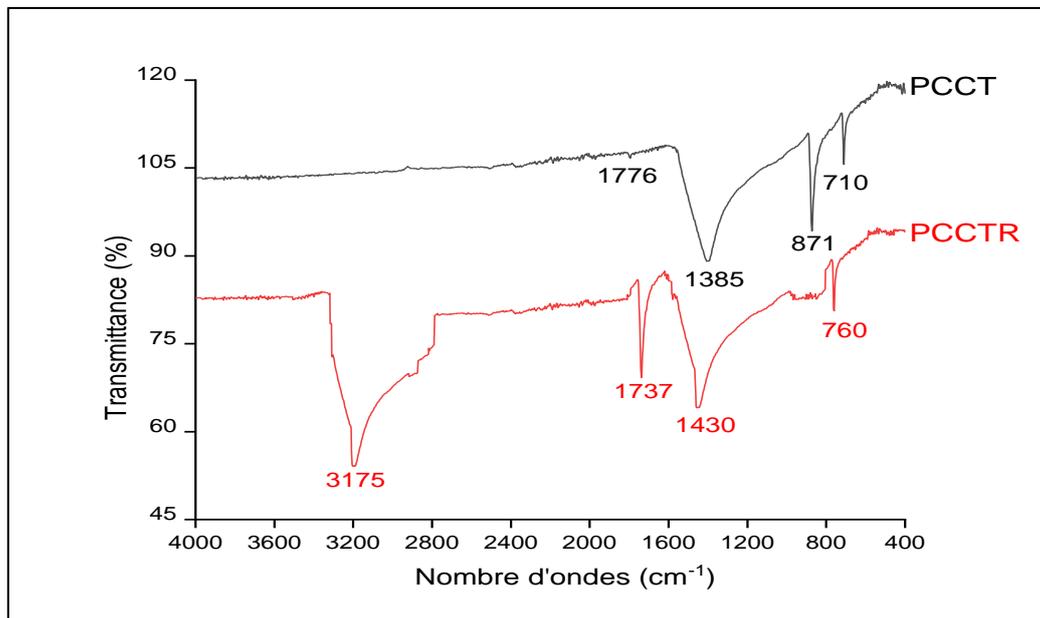
Nombre de cycles	Efficacité d'élimination (%)	Efficacité de désorption (%)
Cycle 1	68,18	-
Cycle 2	66,67	98,48
Cycle 3	65,15	96,97
Cycle 4	63,64	87,88
Cycle 5	60,61	84,85

Les résultats de cette étude montrent une diminution de la capacité d'adsorption de la PCCT au cours des 5 cycles. En effet, la PCCT enregistre une perte de sa capacité maximale d'adsorption de 7,57 %. Concernant la désorption successive des ions fluorures, on enregistre une diminution de l'efficacité de désorption de 13,63 %. Les résultats montrent que la PCCT pourrait être utilisée plusieurs fois au cours de l'élimination des ions fluorures sans perte significative de leur capacité maximale d'adsorption. À chaque réutilisation de la PCCT, la quantité de fluorure nouvellement adsorbée diminue du fait de l'occupation des sites actifs par des ions fluorures non désorbés pendant la régénération de l'adsorbant. Tan *et al.* [276] ont utilisé des armatures organométalliques à base de zirconium dans quatre cycles de régénération d'adsorption/désorption du fluorure sans perte significative de la capacité d'adsorption de l'adsorbant. En effet, les résultats obtenus dans cette étude confirment que cet adsorbant pouvait éliminer jusqu'à 79 % des ions fluorures après le quatrième cycle.

#### VIII-5. Comparaison des caractéristiques de PCCT et PCCT régénérée (PCCTR)

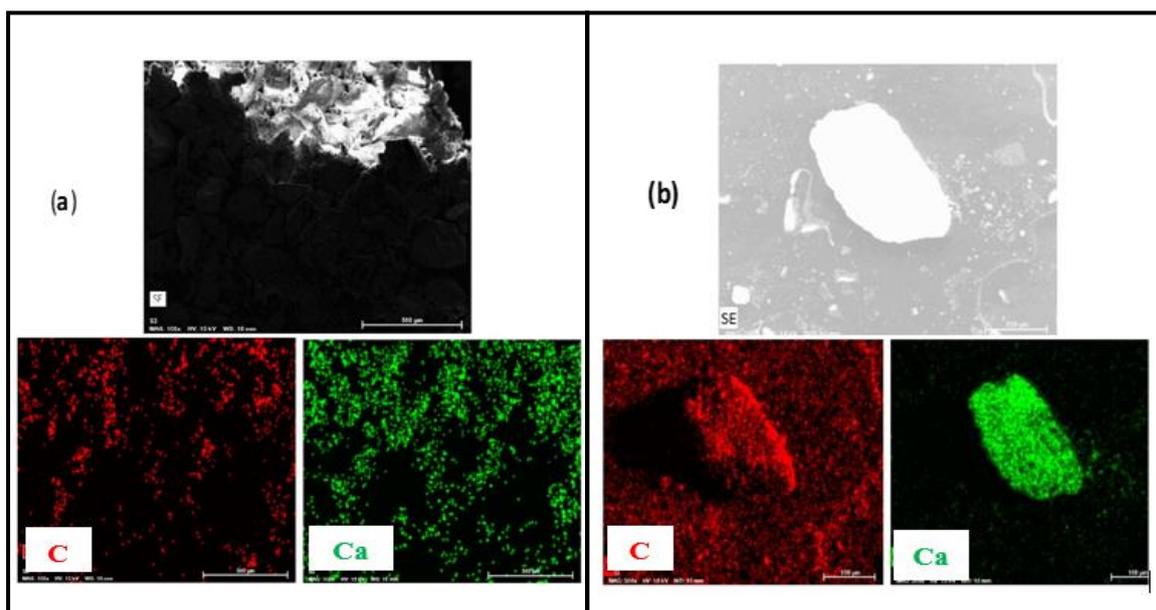
La **figure 38** présente les spectres IR-TF de PCCT et PCCTR. En comparant ces spectres, il est constaté une nouvelle bande située à 3175 cm<sup>-1</sup> correspondant à une vibration d'étirement de la liaison OH après la régénération (PCCTR). Ce groupement OH est certainement lié à la molécule d'eau (H<sub>2</sub>O) qui a hydraté PCCT pendant la réaction d'adsorption. De plus, on note un léger décalage des bandes d'absorption de PCCTR par rapport à celles de PCCT. Cela

montre que la surface de la PCCT après les 5 cycles de régénération a subi une légère modification.



**Figure 38** : Spectres infrarouges de PCCT avant traitement au fluorure (PCCT) et après régénération (PCCTR)

Les images MEB et les cartographies EDS de PCCT et de PCCTR (**Figure 39**) confirment la modification de la surface de l'adsorbant après les cycles de recyclage. En effet, les atomes d'oxygène sont nettement plus présents que ceux du calcium au niveau des recyclés. Ceci reflète la dissolution du  $\text{CaCO}_3$  et la dégradation progressive de la surface de l'adsorbant.



**Figure 39** : Photographie MEB et cartographie des éléments chimiques de la PCCT avant (a) et après régénération (b) (C : carbone, Ca : calcium)

## Conclusion partielle

L'étude portant sur l'élimination des ions fluorures par les procédés d'adsorption-précipitation sur l'adsorbant PCCT a révélé que son efficacité dépend de plusieurs paramètres. Ainsi, on retiendra qu'il est avantageux de fixer le pH de la solution à 3 et la dose optimale de PCCT à 16 g/L. L'étude des cinétiques indique que le temps optimal nécessaire pour atteindre l'équilibre est de 8 heures. En outre, l'élimination des ions fluorure sur la PCCT est tributaire de la concentration initiale et donc de l'état d'équilibre du système (adsorbat-adsorbant). Des interactions électrostatiques (attraction/répulsion), chimiques et/ou la formation de  $\text{CaF}_2$  se produiraient lors de l'élimination des ions fluorures sur la PCCT.

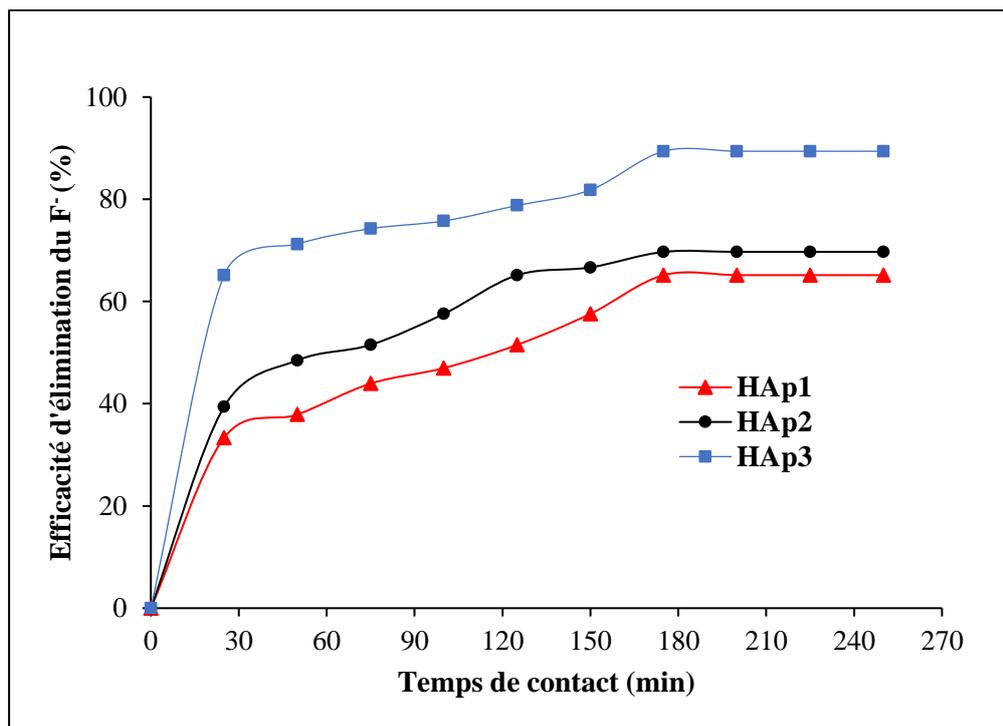
Le modèle de pseudo-second ordre et l'isotherme de Langmuir décrivent mieux le processus d'adsorption. La spontanéité de l'adsorption des ions fluorure a été révélée par les valeurs négatives de  $\Delta G^\circ$ . Ces valeurs  $\Delta G^\circ$  ont augmenté de -22,29 à -21,67 kJ/mol avec l'augmentation de la température (298 à 328 K), reflétant l'efficacité du processus à basse température. Cette efficacité était aussi liée à la durée du processus d'adsorption qui était trop longue. C'est pourquoi la modification de la surface de PCCT pour obtenir des HAp serait une solution pour atteindre rapidement en un temps record un traitement efficient.

## Chapitre IX : Application des surfaces modifiées de PCCT par l'acide phosphorique à la défluoruration des eaux

### IX-1 . Efficacité des HAp sur la défluoruration des eaux

#### IX-1.1. Effet du temps de contact

L'influence du temps de contact sur l'efficacité d'élimination des ions fluorures de l'eau souterraine ( $\text{pH } 7,5 \pm 0,2$ ) a été évaluée en faisant varier le temps de 0 à 250 min. L'élimination du fluorure augmente en passant de HAp1 à HAp3 comme illustré sur la **figure 40**. Cette efficacité d'élimination dans cet ordre est probablement due à une augmentation progressive de HAp dans le matériau préparé. Cette tendance a été également observée par Gogoi et Dutta [229] lors de l'élimination du fluorure par HAp synthétisé à partir du calcaire. Le taux d'adsorption du fluorure sur HAp3 augmente rapidement, puis se rapproche plus ou moins d'une valeur constante (89,4 %) indiquant le niveau d'équilibre au bout de 2 heures 55 minutes.



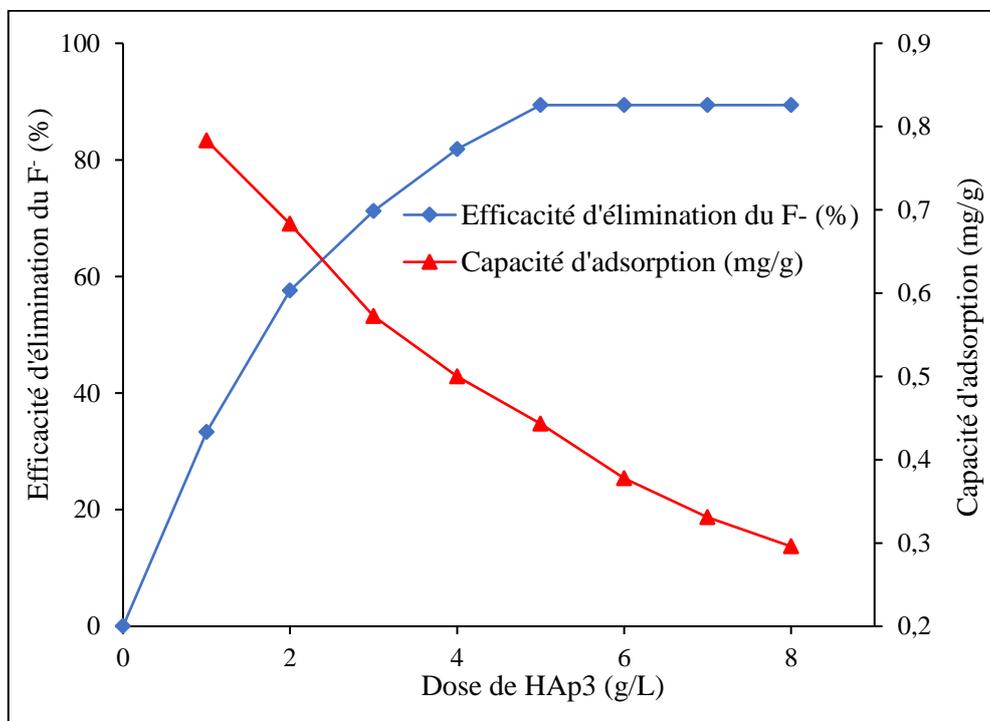
**Figure 40** : Performance des HAp synthétisées à partir de PCCT (HAp1, HAp2 et HAp3) sur l'élimination des ions fluorures en fonction du temps à 25 °C (dose d'adsorbant = 5 g/L,  $[\text{F}^-] = 2,2 \text{ mg/L}$  and  $\text{pH} = 7,5 \pm 0,2$ )

Le niveau d'équilibre peut être attribué soit à la formation d'une monocouche de fluorure à l'interface eau-HAp ou soit par des interactions électrostatiques, d'échange ou de liaison H.

L'adsorbant HAp3 a été retenu pour les tests de défluoruration car il présente une meilleure efficacité d'élimination des ions fluorures par rapport aux deux autres adsorbants (HAp1 et HAp2).

### IX-1.2. Influence de la dose de l'adsorbant

La **figure 41** présente l'effet de HAp3 sur l'élimination du fluorure dans l'eau souterraine. Ainsi, l'efficacité d'élimination du fluorure augmente progressivement de 33 % à 89 % lorsque la quantité d'adsorbant varie de 1 à 5 g/L. L'élimination du fluorure avec l'augmentation de la dose d'adsorbant est probablement due à l'augmentation du nombre de sites actifs disponibles pour l'adsorption du fluorure.

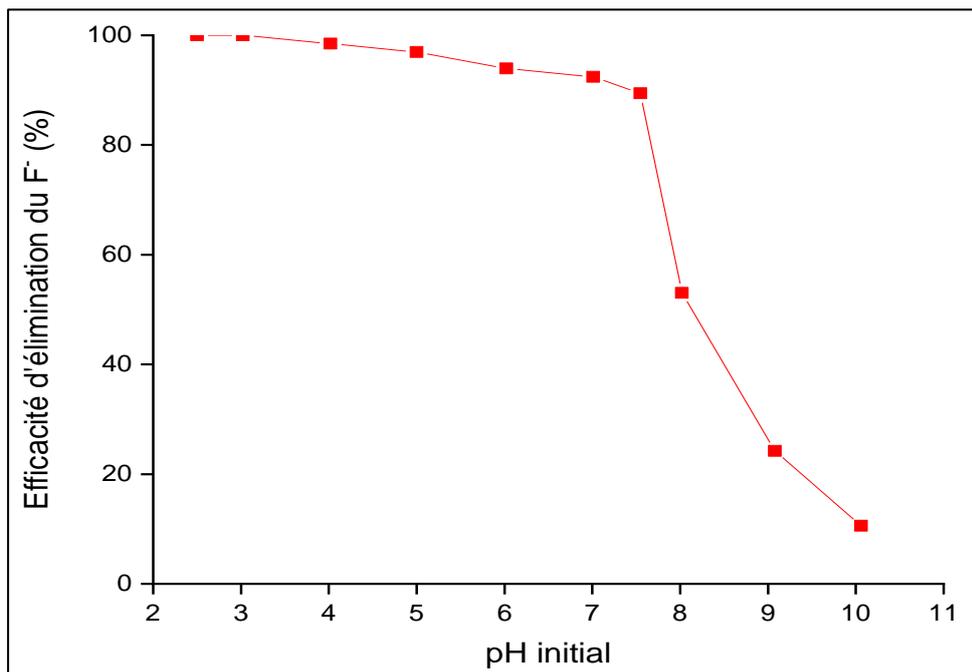


**Figure 41** : Efficacité d'élimination et capacité d'adsorption des ions fluorures en fonction de la dose d'adsorbant à 25°C avec  $[F^-] = 2,2$  mg/L, temps de contact = 2 h 55 min et  $pH = 7,5 \pm 0,2$

Un résultat similaire a été obtenu par Workeneh *et al.* [166] avec une nanohydroxyapatite synthétisée à partir de coquille d'œuf pour la défluoruration de l'eau potable. Cependant, lorsque la dose d'adsorbant augmente, la capacité d'adsorption diminue en raison de la disponibilité d'un plus grand nombre de sites actifs d'adsorption insaturés pendant le processus d'adsorption. Comme identifier, au-delà de la dose de 5 g/L, le taux d'élimination des ions fluorure reste constant malgré l'augmentation de la dose de HAp3, indiquant ainsi le niveau d'équilibre.

### IX-1.3. Influence du pH et mécanisme d'adsorption des ions fluorures sur HAp

Le groupe hydroxyle est le principal groupe fonctionnel présent à la surface de HAp. Il est très sensible aux changements de pH de la solution. L'efficacité d'élimination des ions fluorures sur l'adsorbant HAp3 a été évaluée en ajustant le pH avec une solution de concentration 0,1 M de NaOH ou HCl dans la plage de 2,5 à 10. Comme illustré sur la **figure 42**, pour une concentration initiale de 2,2 mg/L de fluorure, la défluoruration maximale a été obtenue à pH 2,5 avec un taux d'élimination de 100 %, puis a diminué progressivement jusqu'à pH 7.



**Figure 42** : Effet du pH sur l'efficacité d'élimination des ions fluorures sur HAp3 à 25°C (Dose d'adsorbant = 5 g/L, [F<sup>-</sup>] = 2,2 mg/L, temps de contact = 2 h 55 min)

La défluoruration maximale à de faibles valeurs de pH pourrait s'expliquer par la présence d'un grand nombre d'ions H<sup>+</sup>. La présence de ces ions peut conduire à la neutralisation des ions OH<sup>-</sup> sur la surface du matériau, entraînant ainsi la réduction de la gêne de la diffusion des ions fluorures. Cependant, la diminution rapide de l'élimination du fluorure au-dessus du pH 8 peut être attribuée à une compétition entre le nombre élevé des ions OH<sup>-</sup> et les ions fluorures présents dans la solution [277]. Cela pourrait aussi s'expliquer par la répulsion électrostatique entre les ions fluorures (F<sup>-</sup>) chargés négativement et la surface négative de HAp3. En revanche, à pH < pH<sub>pcn</sub>, la surface de HAp3 devient positive rendant possible les attractions électrostatiques des ions fluorure vers la surface. Les conséquences de cette attraction sont manifestées par de meilleur rendement d'élimination du fluorure. L'importance

du pH<sub>pcn</sub> a été soulignée par Samant *et al.* [132] lors de l'adsorption du fluorure par l'hydroxyapatite dont le pH<sub>pcn</sub> vaut 8,25. Dans ce cas, les taux d'élimination les plus élevés ont été enregistrés pour des valeurs de pH inférieures à 6,3. En effet, les résultats expérimentaux ont montré qu'en fixant le pH à 2,1 (pH < pH<sub>pcn</sub> le taux d'élimination des ions fluorure s'élevait à 92,51%.

De plus, lorsque la concentration en ions H<sup>+</sup> est élevée (pH très acide), le HF faiblement ionisé (**Equation 37**), favoriserait la formation de HF<sub>2</sub><sup>-</sup> et de H<sub>2</sub>F<sup>+</sup> par le mécanisme d'homoassociation (**Equation 38**). Ces réactions diminueraient la concentration effective des ions fluorures dans la solution.



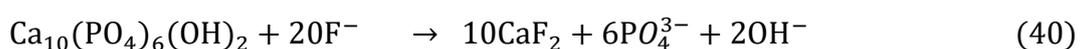
Par ailleurs, selon plusieurs auteurs, le mécanisme d'élimination des ions fluorures par adsorption peut impliquer les trois étapes suivantes [202,278] :

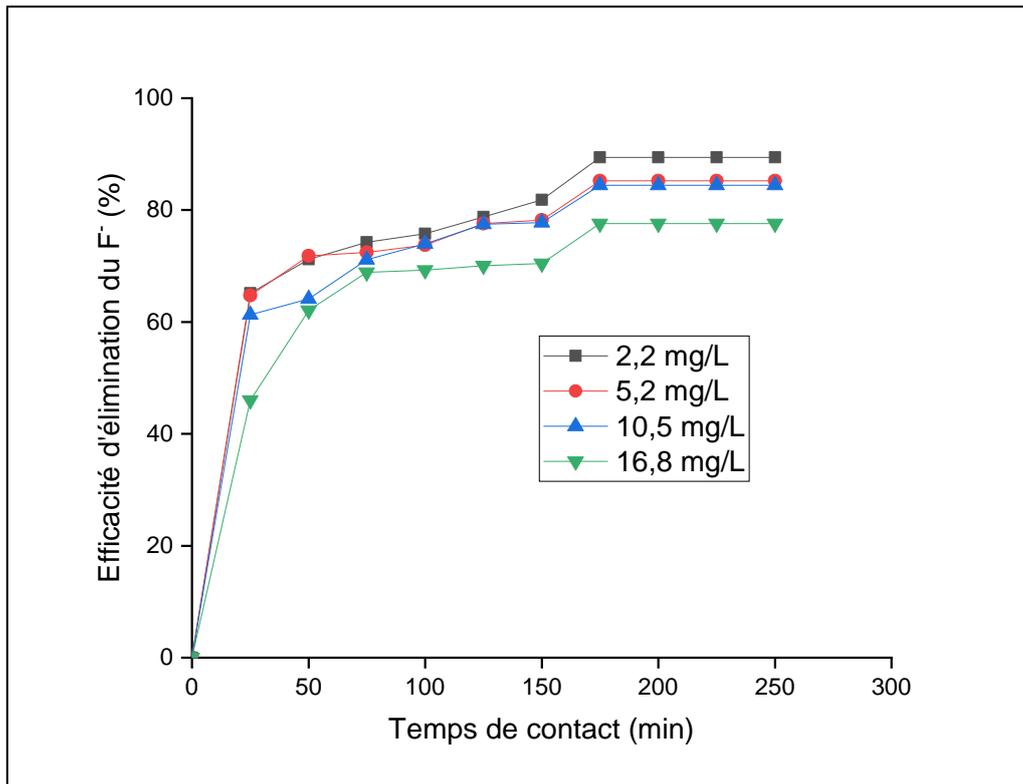
- (i) la diffusion du fluorure de la solution vers la surface de HAp ;
- (ii) l'adsorption du fluorure sur un site actif à la surface de HAp,
- (iii) l'échange d'ions entre F<sup>-</sup> et OH<sup>-</sup> de HAp peut-être traduite par l'équation 39 :



#### IX-1.4. Influence de la concentration initiale des ions fluorures

La **figure 43** présente l'effet de la concentration du fluorure en fonction du temps. L'élimination du fluorure augmente avec le temps de contact pour atteindre l'équilibre au bout de 2 h 55 min. L'efficacité d'élimination du fluorure diminue avec l'augmentation de sa concentration. Des taux d'élimination de 89 %, 85 %, 84 % et 74 % ont été obtenus respectivement pour des concentrations de 2,2 ; 5,2 ; 10,5 et 16,8 mg/L de fluorure. Aux faibles concentrations, on observe une élimination rapide des ions fluorures due à un grand nombre de sites actifs disponibles à la surface de HAP pour un nombre restreint de fluorure. L'efficacité d'élimination des ions fluorures augmente progressivement jusqu'à ce que tous les sites vacants soient occupés. Par contre, pour des concentrations des ions fluorures élevées, la phase superficielle de HAP est dissoute pour former du fluorure de calcium (CaF<sub>2</sub>) [132].

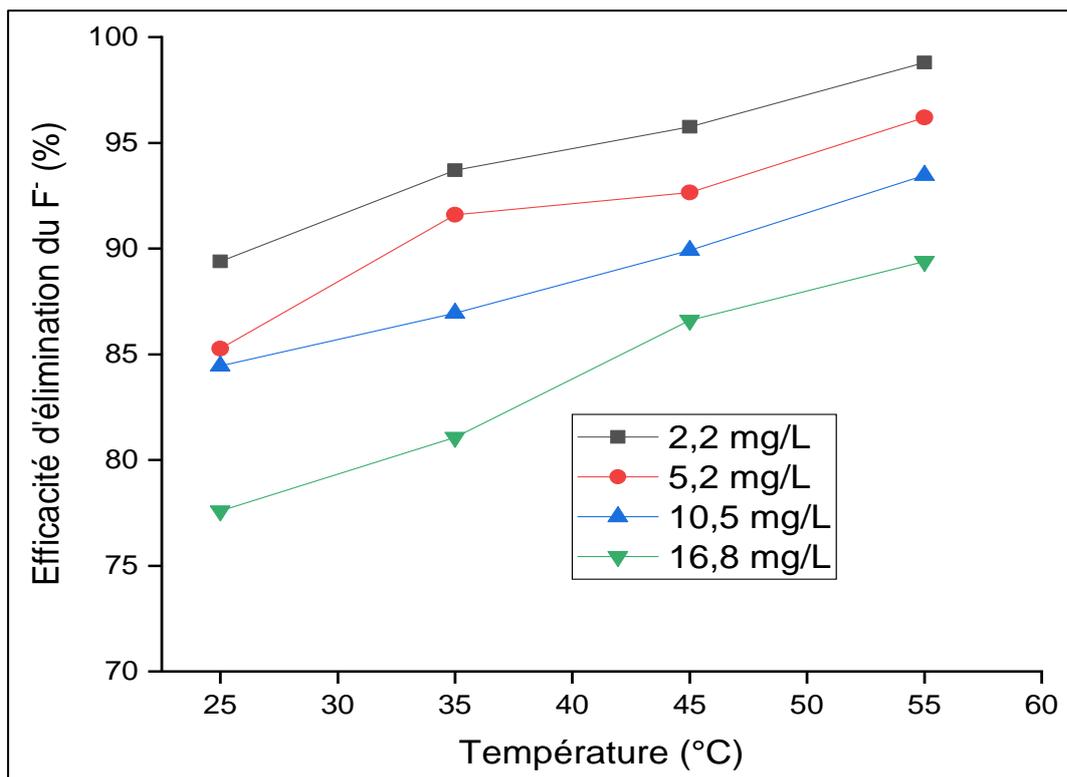




**Figure 43** : Effet de la concentration initiale et du temps de contact sur l'efficacité d'élimination par HAp3 à 25°C (Dose de HAP3 = 5 g/L, pH = 7,5 ± 0,2)

#### IX-1.5. Influence de la température sur l'élimination des fluorures

Pour étudier l'influence de la température sur l'efficacité d'élimination des ions fluorures, des tests ont été effectués à différentes températures entre 30 et 55°C. Les résultats sont présentés sur la **figure 44**. Les résultats montrent que pour les différentes concentrations, l'efficacité d'élimination augmente avec la température. Elle varie de 89,39 % à 99,78 % pour 2,2 mg/L, de 85,26 % à 96,21 % pour 5,2 mg/L, de 84,44 % à 93,46 % pour 10,5 mg/L et de 77,59 % à 89,38 % pour 16,8 mg/L de fluorure. Cela pourrait s'expliquer par une activation de la surface de l'adsorbant ou à l'ouverture de nouveaux pores pour la fixation des ions fluorures. L'augmentation de l'efficacité d'élimination des ions fluorures avec la température montre que le processus d'adsorption des ions fluorures sur HAp3 est endothermique. Ce qui indique que l'élimination des ions fluorures est défavorisée à basse température.

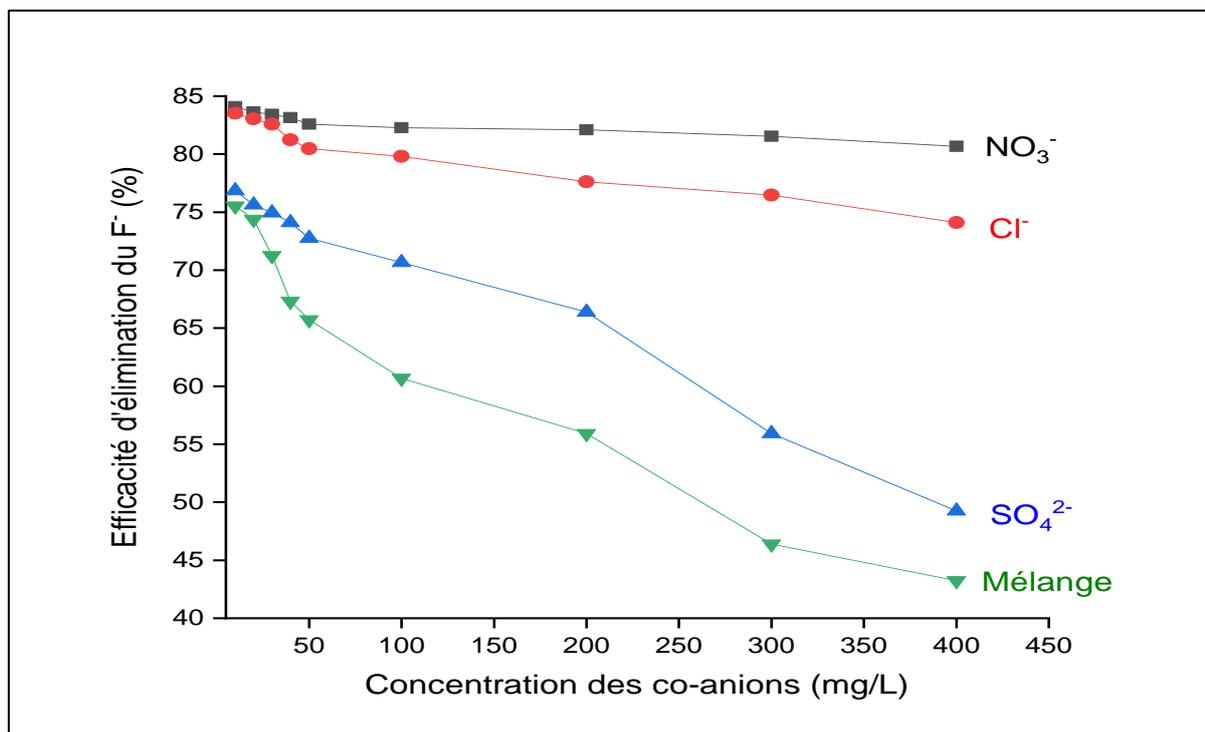


**Figure 44** : Effet de la température sur l'efficacité d'élimination du fluorure par HAp3

(Dose d'adsorbent dose = 5 g/L, pH = 7,5 ± 0,2 et temps de contact 2 h 55 min)

#### IX-1.6. Influence des co-anions (chlorure, nitrate, sulfate) sur l'élimination des ions fluorures

La concentration des anions  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  a été maintenue dans la gamme de 10 à 400 mg/L en ajoutant des quantités appropriées de NaCl,  $\text{NaNO}_3$  et  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Il ressort de cette étude (**Figure 45**) que les ions  $\text{Cl}^-$  et  $\text{NO}_3^-$  n'ont pas d'effet significatif sur l'efficacité d'élimination du fluorure dans la gamme de concentrations étudiée. Ceci est probablement dû au fait que ces ions sont des ligands de faible affinité, interagissant avec les sites d'adsorption actifs par des faibles liaisons au niveau de la complexation de la sphère externe [140]. Par contre, les sulfates ont un effet néfaste sur l'efficacité d'élimination du fluorure. Cela pourrait s'expliquer par la compétition entre  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{F}^-$  pour les sites actifs disponibles sur la surface de HAp3. De plus,  $\text{SO}_4^{2-}$  étant divalent peut également augmenter les forces de répulsion coulombiennes réduisant ainsi les chances d'interaction du fluorure avec les sites actifs [35].



**Figure 45** : Effet des anions sur l'efficacité d'élimination du fluorure par HAp3 à 25 °C (Dose de HAp3 = 5 g/L, pH = 7,5 ± 0,2 et temps de contact 2 h 55 min)

## IX-2. Modèles cinétiques et isothermes d'adsorption des ions fluorures

### IX-2.1. Cinétique d'élimination des ions fluorures

Les modèles cinétiques de pseudo- premier ordre, pseudo-second ordre, d'Elovich et de diffusion intraparticulaire ont été utilisés pour décrire les résultats obtenus (**Annexe 2**). En considérant le **tableau 14**, la cinétique de pseudo-second ordre est le modèle qui ajuste le mieux les données expérimentales car en plus des coefficients de corrélation proches de l'unité, la somme de carrés des erreurs (SSE) est la plus faible de tous les autres modèles quelle que soient les concentrations initiales. Cela est fondamentalement traduit par les valeurs de  $q_{e,cal}$  très proches de celles de  $q_{e,exp}$ .

Fort de ce constat, nous pouvons affirmer que l'élimination des ions fluorures sur HAp3 suit une loi cinétique de pseudo-second ordre. Cette élimination est certainement caractérisée par une chimisorption car  $q_e$  augmente avec l'augmentation de la concentration initiale des ions fluorures [35]. Quant au modèle de Elovich, les valeurs de  $R^2$  dépassent 85 %, ce qui est une preuve supplémentaire que la chimisorption contrôle le processus d'adsorption des ions fluorures sur l'adsorbant HAp3 [279,280].

Cependant, d'après le graphique, les courbes ne passaient pas par l'origine, ce qui indique que la diffusion intra-particulaire n'est pas le facteur déterminant de la cinétique d'adsorption des ions fluorures sur HAp3. En effet, la diffusion intraparticulaire peut être considérée comme une diffusion dépendante de la concentration, car les valeurs de  $k_i$  consignées dans le **tableau 14** se sont avérées augmenter avec l'augmentation de la concentration initiale du fluorure [229,281].

**Tableau 14** : Paramètres des modèles cinétiques pour l'élimination des ions fluorures à différentes concentrations

Paramètres	[ $F_0^-$ ] mg/L			
	2,20	5,20	10,50	16,80
<b>Modèle pseudo-premier ordre</b>				
$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	0,009	0,008	0,011	0,011
$q_{e,cal}$ (cal) (mg g <sup>-1</sup> )	0,130	0,242	0,666	0,981
$q_{e,exp}$ (exp) (mg g <sup>-1</sup> )	0,393	0,887	1,773	2,607
<b>R<sup>2</sup></b>	<b>0,977</b>	<b>0,939</b>	<b>0,970</b>	<b>0,786</b>
<b>SSE</b>	<b>0,494</b>	<b>3,0</b>	<b>8,811</b>	<b>18,646</b>
<b>Modèle pseudo-second ordre</b>				
$k_2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	0,161	0,085	0,031	0,019
$q_{e,cal}$ (cal) (mg g <sup>-1</sup> )	0,407	0,908	1,873	2,773
$q_{e,exp}$ (exp) (mg g <sup>-1</sup> )	0,393	0,887	1,773	2,607
<b>R<sup>2</sup></b>	<b>0,988</b>	<b>0,991</b>	<b>0,992</b>	<b>0,992</b>
<b>SSE</b>	<b>0,002</b>	<b>0,011</b>	<b>0,043</b>	<b>1,737</b>
<b>Modèle de diffusion intra particulaire</b>				
$k_i$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1/2</sup> )	0,011	0,022	0,057	0,105
$C_i$	0,228	0,569	0,979	1,216
<b>R<sup>2</sup></b>	<b>0,937</b>	<b>0,909</b>	<b>0,967</b>	<b>0,834</b>
<b>SSE</b>	<b>0,053</b>	<b>0,326</b>	<b>0,964</b>	<b>2,592</b>
<b>Modèle d'Elovich</b>				
$\alpha$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	1,17	1,39	1,54	1,15
$1/\beta$ (mg g <sup>-1</sup> )	0,039	0,091	0,240	0,467
<b>R<sup>2</sup></b>	<b>0,98</b>	<b>0,874</b>	<b>0,931</b>	<b>0,904</b>
<b>SSE</b>	<b>0,008</b>	<b>2,573</b>	<b>0,150</b>	<b>6,640</b>

## IX-2.2. Isothermes d'adsorption

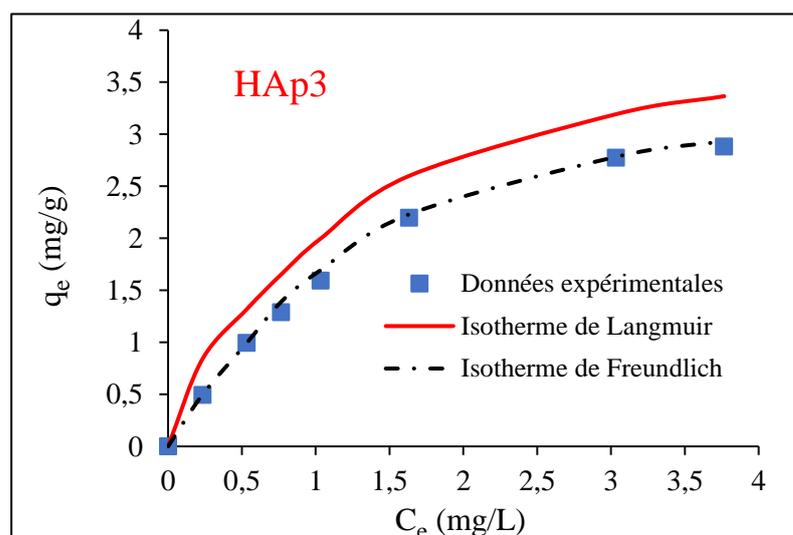
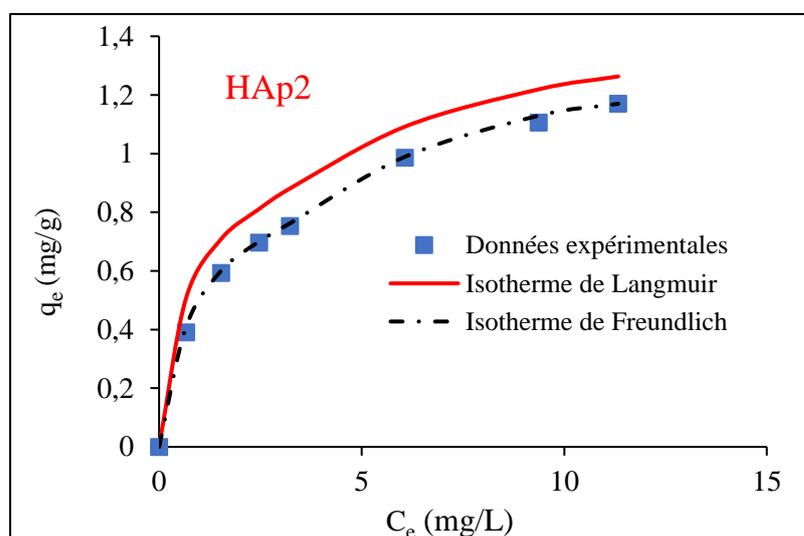
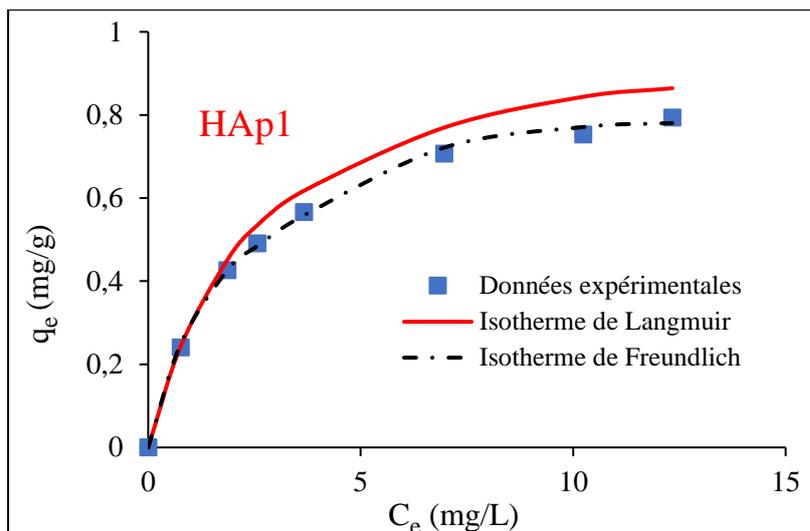
Dans la présente étude, les formes non linéaires des isothermes de Langmuir et Freundlich [280], ont été utilisées non seulement pour évaluer la capacité d'adsorption des ions fluorure sur les matériaux modifiées (HAp1, HAp2 et HAp3) mais aussi pour comprendre le

mécanisme d'adsorption du fluorure. La **figure 46** présente les tracés des formes non-linéaires des isothermes de Langmuir et Freundlich pour les différents adsorbants. Les constantes  $Q_{\max}$ ,  $K_L$ ,  $K_F$  et  $n$  déterminées à partir des pentes et des ordonnées à l'origine des droites sont rassemblées dans le **tableau 15**.

**Tableau 15** : Constantes des isothermes de Langmuir et Freundlich relatifs à l'élimination des ions fluorures sur les HAp

Paramètres d'adsorption	HAp1	HAp2	HAp3
Langmuir			
$q_{\max}$ (mg/g)	1,052	1,339	4,517
$K_L$ (L/g)	0,373	0,340	0,349
$R_L$	0,549 – 0,137	0,572 - 0.175	0,565 – 0,146
<b><math>R^2</math></b>	<b>0,988</b>	<b>0,986</b>	<b>0,953</b>
<b><math>\xi</math> (%)</b>	<b>6,172</b>	<b>7,293</b>	<b>6,296</b>
Freundlich			
$K_F$ (mg/g)	0,333	0,382	1,089
$1/n$	0,3983	0,443	0,694
<b><math>R^2</math></b>	<b>0,990</b>	<b>0,991</b>	<b>0,991</b>
<b><math>\xi</math> (%)</b>	<b>2,818</b>	<b>3,617</b>	<b>4,062</b>

Le  $R^2$  de l'isotherme de Freundlich pour les différents adsorbants est supérieur à celui du modèle de Langmuir (**Tableau 15**). De plus, le pourcentage de la moyenne des erreurs,  $\xi$  (%) pour l'isotherme de Freundlich est inférieure à celui de l'isotherme de Langmuir (**Tableau 15**). Par conséquent, l'isotherme de Freundlich est plus appropriée pour décrire l'adsorption des ions fluorure par les hydroxyapatites. Cela suggère que cette adsorption s'effectue sur des sites actifs hétérogènes avec des énergies de fixation différentes. De ce fait, la capacité maximale d'adsorption ( $q_{\max}$ ) est de 1,052 mg/g pour HAp1, 1,339 mg/g pour HAp2 et 4,517 mg/g pour HAp3. La capacité d'adsorption à l'équilibre augmente dans l'ordre HAp1 < HAp2 < HAp3. Cela suggère une augmentation de la formation des particules de HAp dans le même ordre pendant la modification hydrothermale de la PCCT. [132]. Les valeurs de la constante de Freundlich ( $K_F$ ), relative à la capacité d'adsorption, sont plus élevées dans le cas de HAp3, confirmant la plus forte adsorption des ions fluorures par HAp3. En outre, l'adsorption des fluorures par HAp1, HAp2 et HAp3, est favorable car  $1/n$  varie de 0,3983 à 0,694.



**Figure 46** : Ajustement non linéaire avec des isothermes d'adsorption du fluorure les adsorbants (HAp1, HAp2 et HAp3) à 25 °C

### IX-3. Paramètres thermodynamiques

En supposant que  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  ne varient pas dans l'intervalle de température considéré, alors les valeurs des grandeurs thermodynamiques,  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  sont données respectivement par la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite  $\ln K_{eq} = f(1/T)$  (**Annexe 2**). Les valeurs correspondant à  $\Delta G^\circ(T)$ ,  $\Delta H^\circ(T)$  et  $\Delta S^\circ(T)$  sont consignées dans le **tableau 16**.

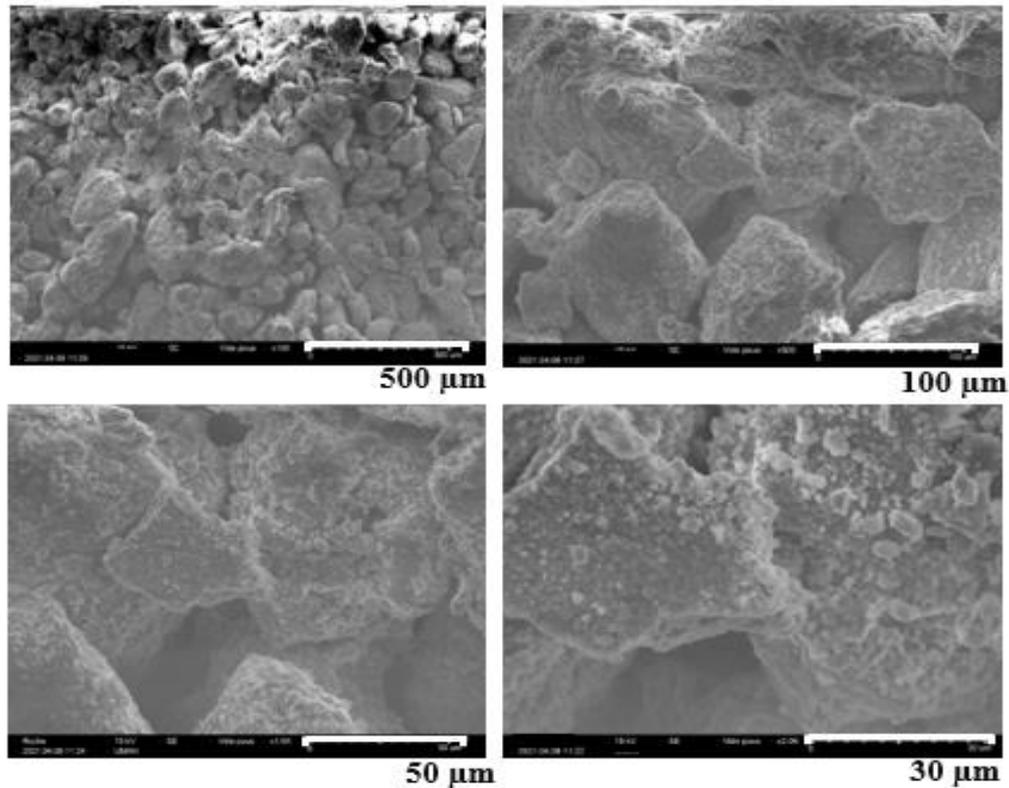
**Tableau 16** : Valeurs des grandeurs thermodynamiques du processus d'adsorption des ions fluorures sur les HAp

Adsorbant	$\Delta S^\circ$ (kJ/K/mol)	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)			
			298 K	308K	318K	328K
<b>HAp1</b>	0,144	21,34	-21,69	-23,19	-24,78	-25,96
<b>HAp2</b>	0,154	23,67	-22,03	-23,91	-25,28	-26,67
<b>HAp3</b>	0,152	20,50	-24,62	-26,26	-27,78	-29,16

Les valeurs de  $\Delta G^\circ$  calculées étant toutes négatives, confirment que le processus d'adsorption des ions fluorures sur les adsorbants (HAp1, HAp2 et HAp3) est spontané. En outre, l'augmentation de la température favorise la réaction. L'amélioration du processus avec l'augmentation de la température pourrait être attribuée à l'élargissement de la taille des pores des HAp et/ou l'activation de leur surface. Par ailleurs, la valeur positive de l'enthalpie  $\Delta H^\circ$  indique la nature endothermique de la réaction qui a lieu. Quant à l'entropie  $\Delta S^\circ$ , sa valeur positive traduit l'augmentation du caractère aléatoire accru à l'interface adsorbant/solution pendant l'adsorption des ions fluorures [132].

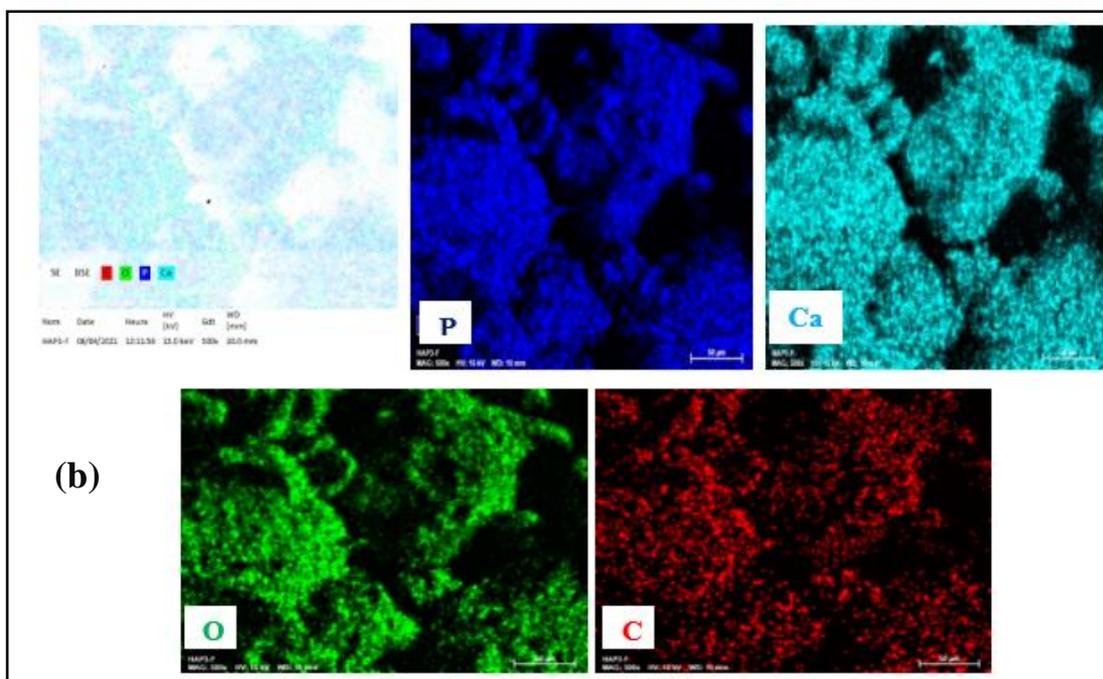
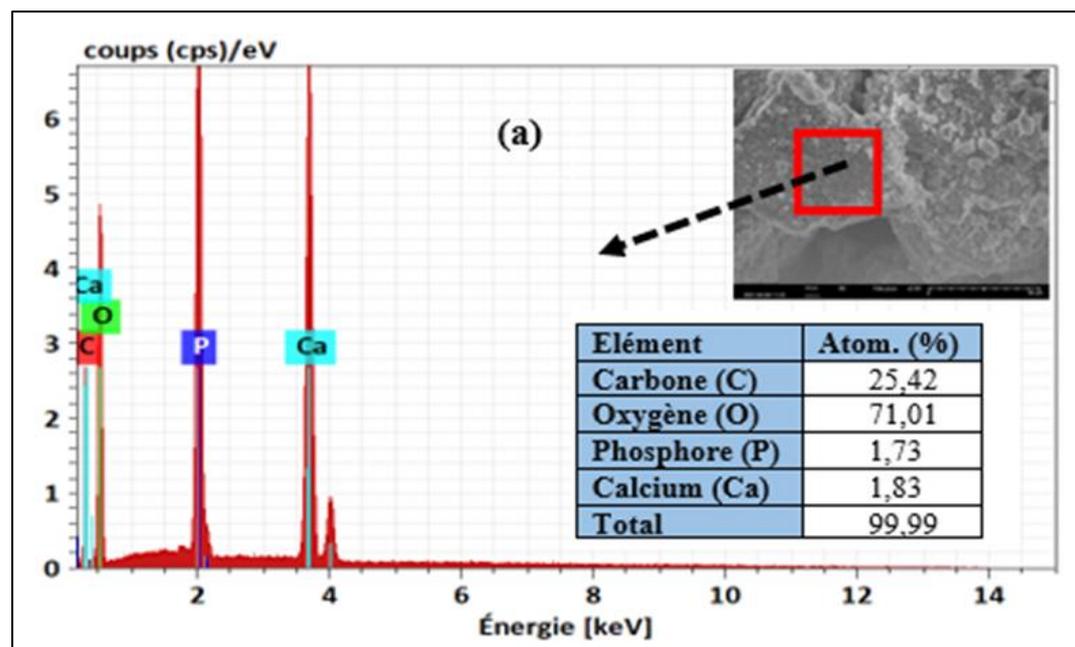
### IX-4. Désorption des ions fluorures et cycles d'adsorption

Du point de vue de la rentabilité, la récupération de HAp après chaque phénomène d'adsorption est nécessaire (**Annexe 2**). Afin de rendre compte de la faisabilité de la réutilisation de l'adsorbant, les cycles d'adsorption-désorption ont été effectués cinq fois. **Les figures 46 et 47** montrent respectivement les photographies MEB, le spectre des EDS et la cartographie des éléments chimiques de HAp3 régénérée (HAp-R).



**Figure 47** : Photographie MEB à différents agrandissements de HAp3-R

Les images MEB de HAp3 après régénération indiquent des changements structurels dans l'adsorbant (**Figure 47**). Ces résultats sont soutenus par l'analyse EDS, montrant une diminution de la fraction pondérale du carbone, du phosphore, du calcium et une augmentation de l'oxygène. En revanche, le cuivre et l'aluminium, initialement présents dans HAp3 ont disparu (**Figure 48 a**). La non-présence de ces derniers dans l'adsorbant pourrait s'expliquer par la formation de précipités sous forme de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  et  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  au cours des différents cycles de recyclage [144]. La cartographie des éléments chimiques observés présente un regroupement de ces éléments par endroit après les différents cycles de régénération (**Figure 48 b**). Ceci est probablement dû à la dégradation progressive de notre adsorbant suite aux cycles d'adsorption-désorption.



**Figure 48** : Spectre à rayons X à dispersion d'énergie de HAp3-R (a) et cartographie des éléments chimiques de HAp3-R (b)

Le **tableau 17** présente l'efficacité d'élimination et de désorption des ions fluorures. Les résultats de cette étude montrent une diminution progressive de l'efficacité d'élimination des ions fluorures sur HAp au cours des différents cycles de régénération. En effet, la capacité maximale d'adsorption était de 89,3 % au cours du premier cycle et a diminué progressivement avec l'augmentation du nombre de cycles. Ainsi, HAp3 pourrait être utilisée jusqu'à 5 fois lors de l'élimination des ions fluorures avec une perte de près de 56 % de son efficacité d'adsorption. La diminution de l'efficacité de désorption pourrait s'expliquer par la non-désorption des ions

fluorures sur des sites actifs au cours de la régénération de l'adsorbant. Par ailleurs, des résultats similaires ont été obtenus par Nagaraj *et al.* [182] lors de la défluoruration des eaux à l'aide de HAp dans cinq cycles de régénération d'adsorption/désorption des ions fluorures avec une perte de la capacité d'adsorption de l'adsorbant. En effet, les résultats obtenus dans cette étude confirment que HAp pouvait éliminer jusqu'à 33,33 % des ions fluorures après le cinquième cycle.

**Tableau 17** : Efficacité d'élimination et de désorption des ions fluorures (Concentration initiale : 2,2 mg/L, dose de HAp3 : 10 g/L, température : 25°C et temps de contact : 2 heures 55 minutes)

Nombre de cycles	Efficacité d'élimination (%)	Efficacité de désorption (%)
Cycle 1	89,30	-
Cycle 2	65,15	98,37
Cycle 3	57,58	97,11
Cycle 4	43,94	88,97
Cycle 5	33,33	77,73

#### IX-5. Caractéristiques physico-chimiques de l'eau souterraine après traitement

Les caractéristiques de l'eau souterraine traitée à l'aide de la PCCT et de HAp3 sont résumées dans le **tableau 18**. D'une manière générale, la quantité de calcium est libérée majoritairement dans la solution alors la concentration des cations ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ) diminue dans l'eau traitée. L'augmentation de la quantité de calcium dans la solution traitée est probablement due à la libération des ions  $\text{Ca}^{2+}$  suite à la dissolution du  $\text{CaCO}_3$  présent dans la PCCT et HAp3. Toutefois, bien que la teneur des anions ( $\text{NO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_3^-$ ,  $\text{F}^-$ ) diminue dans l'eau traitée, la capacité d'adsorption par la PCCT de ceux-ci est plus faible que HAp3. Ce qui souligne que l'adsorption de ces anions par les adsorbants n'est due qu'en partie la fixation sur les sites actifs. D'autres mécanismes tels que l'échange ionique pourraient être impliqués dans l'élimination des ions fluorures aussi bien que les autres co-anions présents dans l'eau souterraine. Les résultats des différents paramètres physiques et chimiques analysés après traitement respectent les recommandations fixées par l'OMS.

**Tableau 18:** Caractéristiques physiques et chimiques de l'eau souterraine après traitement à l'aide de la PCCT et HAp

Paramètres	Unité	Valeur de l'eau brute	Traitement à la PCCT	Traitement à HAp3	Norme ivoirienne* (2020)
<b>pH</b>	-	7,5 ± 0,1	7,6 ± 0,2	8,1 ± 0,1	6,5 – 8,5
<b>Température</b>	°C	25,05 ± 0,17	26,12 ± 0,10	27,05 ± 0,18	< 30
<b>Conductivité</b>	µS/cm	195,00 ± 0,23	218,05 ± 0,18	205,25 ± 0,10	< 1200
<b>Turbidité</b>	NTU	0,14 ± 0,10	0,68 ± 0,17	0,72 ± 0,18	< 1
<b>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	mg/L	148,84 ± 0,18	182,16 ± 0,18	205,17 ± 0,15	≤500
<b>Ca<sup>2+</sup></b>	mg/L	22,04 ± 0,72	218,36 ± 0,23	47,2 ± 0,23	PVG**
<b>Mg<sup>2+</sup></b>	mg/L	5,83 ± 0,28	4,18 ± 0,23	3,52 ± 0,18	PVG
<b>K<sup>+</sup></b>	mg/L	2,84 ± 0,23	1,17 ± 0,28	3,46 ± 0,17	PVG
<b>Na<sup>+</sup></b>	mg/L	23,8 ± 0,30	22,9 ± 0,30	18,08 ± 0,23	< 200
<b>Fe<sup>2+</sup></b>	mg/L	0,053 ± 0,18	0,024 ± 0,33	0,018 ± 0,10	< 0,2
<b>Cl<sup>-</sup></b>	mg/L	62,13 ± 0,33	47,09 ± 0,23	32,17 ± 0,23	< 250
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	mg/L	1,14 ± 0,23	1,04 ± 0,72	0,83 ± 0,23	< 50
<b>PO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	mg/L	0,09 ± 0,28	0,03 ± 0,18	0,12 ± 0,28	< 0,4
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	mg/L	0,69 ± 0,23	0,51 ± 0,23	0,33 ± 0,18	< 250
<b>F<sup>-</sup></b>	<b>mg/L</b>	<b>2,20 ± 0,15</b>	<b>0,70 ± 0,18</b>	<b>0,23 ± 0,10</b>	<b>&lt; 1,5</b>

\*Arrêté N° 0168 du 03 Août 2020

PVG : \*\*Pas de Valeur Guide

## Conclusion partielle

Les travaux ont été menés dans le but d'investiguer l'influence du traitement chimique de la PCCT sur l'élimination des ions fluorures présents dans les eaux souterraines. Dans la présente étude, les hydroxyapatites ont été synthétisées avec succès en utilisant les coquilles de *Corbula trigona* comme déchets biologiques par la méthode hydrothermale. L'élimination des ions fluorures s'est améliorée avec l'augmentation de la concentration d'acide phosphorique utilisée en maintenant le rapport Ca/P constant à 1,67. En outre, l'obtention de 89,30 % d'élimination des ions fluorures à pH 7,5 en 2 h 55 min pour une dose optimale de 5 g/L de HAp3 est certainement remarquable. Les observations expérimentales suggèrent que l'élimination sélective des ions fluorures par la PCCT modifiée par la méthode hydrothermale est principalement régie par l'adsorption physique et l'échange d'ions OH<sup>-</sup> avec les ions fluorures. L'adsorption du fluorure suivait bien la cinétique de réaction du pseudo second ordre et l'adsorption était bien décrite par l'isotherme de Freundlich. Les données thermodynamiques ont montré que l'adsorption des ions fluorures sur le matériau modifié était de nature spontanée, endothermique et réalisable pour les différents adsorbants testés. La capacité maximale d'adsorption du fluorure pour le matériau HAp3 a été estimée à 4,52 mg/g. Par conséquent, les déchets de coquilles de *Corbula trigona* modifiés pourraient être un adsorbant alternatif promoteur pour la défluoruration des eaux souterraines à des niveaux inférieurs à la valeur admissible par l'OMS.

**CONCLUSION  
GENERALE ET  
PERSPECTIVES**

## CONCLUSION GENERALE

L'objectif général de cette étude était de développer un procédé d'élimination des ions fluorures présents dans les eaux souterraines destinées à la consommation humaine à l'aide de la poudre de coquille de *Corbula trigona* et des hydroxyapatites.

En ce qui concerne la caractérisation physico-chimique de l'adsorbant préparé, l'analyse ICP-OES a montré que la PCCT était majoritairement constituée de  $\text{CaCO}_3$  (97,8%). Le pH de la solution joue un rôle essentiel dans le processus d'élimination des ions fluorures étant donné qu'il a influencé non seulement la forme prédominante des ions fluorures mais aussi la charge de surface de l'adsorbant. L'analyse par DRX a montré qu'elle était constituée de deux polymorphes cristallins, la calcite et l'aragonite reconnus par leur capacité d'élimination des ions fluorures en solution. En outre, la caractérisation de la surface a permis de mettre en évidence la présence de groupes fonctionnels tels que  $\text{C}-\text{O}$  et  $\text{C}=\text{O}$ . Une fois la PCCT caractérisée, il s'est agi de déterminer les meilleures conditions d'élimination des ions fluorures. Ainsi, les paramètres de traitement, tels que le pH de la solution, la dose de l'adsorbant, la concentration initiale en fluorure et la température exercent une influence avérée sur l'efficacité d'élimination de l'adsorbant.

La performance de la PCCT a été évaluée à travers des études cinétiques et d'isothermes d'adsorption des ions fluorures. Les résultats ont montré que les coquilles de *Corbula trigona* sont un adsorbant prometteur pour la défluoruration des eaux souterraines. L'étude de la cinétique de l'élimination des ions fluorures a montré que le processus est relativement lent avec un temps d'équilibre de 8 heures pour une dose de 16 g/L de PCCT à pH 3. Elle indique également une bonne concordance des données expérimentales avec l'équation cinétique de pseudo-second ordre pour les différentes concentrations initiales en ions fluorures.

Les données expérimentales à l'équilibre ont été analysées en utilisant les modèles de Langmuir et de Freundlich. Le modèle de Langmuir a permis de décrire avec une bonne précision l'augmentation de la concentration d'adsorbant sur la surface de l'adsorbant. La capacité maximale d'adsorption obtenue à 25 °C était de 0,56 mg/g. Les données obtenues à partir des isothermes linéaires de Langmuir aux différentes températures ont été utilisées pour la détermination des paramètres thermodynamiques tels que l'enthalpie libre standard  $\Delta G^\circ$ , l'enthalpie standard  $\Delta H^\circ$  et l'entropie standard  $\Delta S^\circ$ . Les valeurs négatives de  $\Delta G^\circ$  et  $\Delta H^\circ$  confirment la spontanéité et le caractère exothermique du processus d'adsorption des ions fluorures sur la PCCT. Par ailleurs, la PCCT a été réutilisée sur 5 cycles sans perte significative

de sa capacité d'adsorption. Ainsi, les résultats obtenus dans cette étude ont montré que cet adsorbant a éliminé jusqu'à 60,61 % des ions fluorures après le cinquième cycle.

Dans le but d'améliorer l'efficacité du traitement, la PCCT a été modifiée avec différentes concentrations d'acide phosphorique pour la préparation de trois nouveaux adsorbants (HAp1, HAp2 et HAp3). L'analyse EDS a montré que HAp3 formée renferme, particulièrement du carbone (52,58 %), d'oxygène (40,88 %), le phosphore (2,98 %), le calcium (2,48%), le cuivre (0,86%) et l'aluminium (0,22%). Après modification, les résultats obtenus ont montré que l'efficacité d'élimination des ions fluorures s'est améliorée avec l'augmentation de la concentration d'acide phosphorique utilisée en maintenant le rapport Ca/P constant à 1,67. En outre, la capacité maximale d'adsorption était de 65,2 % pour HAp1, 69,7 % pour HAp2 et 89,4 % pour HAp3 avec une dose optimale de 5 g/L de HAp à pH 7,5.

Par ailleurs, l'étude des cinétiques indique que le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est de 2 h 55 min d'agitation. En outre, le processus d'adsorption des ions fluorures sur les HAp est fortement tributaire de la concentration initiale en ions fluorures et donc de l'état d'équilibre du système (adsorbat- adsorbant). Une variation de la température de 25 °C à 55 °C influence l'adsorption des ions fluorures sur les HAp. Concernant le processus de rétention, il est spontané et endothermique. Par ailleurs, la physisorption semble être le processus dominant lors de l'adsorption des ions fluorures par les HAp. La modélisation du processus d'élimination de l'adsorbat a été examinée à partir de différents modèles issus de la littérature. De tous les modèles cinétiques testés sur les données expérimentales, seul le modèle pseudo-second ordre décrit la totalité des résultats obtenus. La diffusion vers les sites dans les pores des matériaux n'est pas le facteur déterminant de la cinétique de la réaction. Cependant, la diffusion intraparticulaire peut être considérée comme une diffusion dépendante de la concentration.

Les isothermes d'adsorption sont décrites par les formes non linéaires de Langmuir et Freundlich. Par conséquent, l'isotherme de Freundlich est plus appropriée pour modéliser l'adsorption des ions fluorures par les hydroxyapatites. Ainsi, sur la base des hypothèses formulées par Freundlich, nous pouvons suggérer que l'adsorption des ions fluorures s'effectue sur des sites actifs hétérogènes avec des énergies de fixation différentes. Les valeurs de la capacité maximale l'adsorption des ions fluorures étaient de 1,05 mg/g pour HAp1, de 1,34 mg/g pour HAp2 et de 4,52 mg/g pour HAp3. Par ailleurs, les résultats obtenus ont indiqué une diminution progressive de l'efficacité d'élimination des ions fluorures sur HAp au cours des différents cycles de régénération avec un taux de rétention de 33,33 % après le cinquième cycle.

Dans l'ensemble, les HAp préparées à partir des déchets de coquilles de *Corbula trigona* ont donné les meilleurs résultats par rapport à la PCCT. A l'issue de cette étude, les résultats démontrent le fort potentiel de ces adsorbants traités chimiquement, pour la défluoruration des eaux souterraines destinées à la consommation humaine.

## **PERSPECTIVES**

À partir des résultats obtenus sur l'étude de la défluoruration des eaux souterraines destinées à la consommation humaine par adsorption-précipitation sur la PCCT et sur HAp, ce travail pourra être complété dans différentes directions :

- 1) Les résultats de la caractérisation physico-chimique (ICP-OES, DRX) de la PCTT et des HAp ont montré que ce sont des matériaux relativement riches en  $\text{CaCO}_3$ . Ainsi, le  $\text{CaCO}_3$  contenu dans ces matériaux pourrait servir à l'amendement des sols acides. Cette voie de valorisation de ces matériaux après les différents cycles de régénération apparaît originale, étant donné qu'elle a été peu explorée dans la littérature.
- 2) Une des applications de ce travail va consister en l'étude de l'adsorption des ions fluorures présents dans les effluents industriels par la PCCT ou HAp. Pour cela, il faudra envisager des essais à l'échelle de laboratoire en régime continu permettant à la défluoruration des effluents chargés en ions fluorures.
- 3) La conception d'un prototype préindustriel mobile, simple et efficace, pour la défluoruration des eaux dans les zones rurales n'ayant pas accès à l'eau potable serait facilitée.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Y. Ofouémé-Berton, L’approvisionnement en eau des populations rurales au Congo-Brazzaville, Cah. O.-m. n° 249 (2010) 7–30. <https://doi.org/10.4000/com.5838>.
- [2] K. Wydra, P. Becker, H.A. Aulich, Sustainable solutions for solar energy driven drinking water supply for rural settings in Sub-Saharan Africa: a case study of Nigeria, J. Photonics Energy. 9 (2019) 043106. <https://doi.org/10.1117/1.JPE.9.043106>.
- [3] K. Danert, A. Healy, Monitoring Groundwater Use as a Domestic Water Source by Urban Households: Analysis of Data from Lagos State, Nigeria and Sub-Saharan Africa with Implications for Policy and Practice, Water. 13 (2021) 568. <https://doi.org/10.3390/w13040568>.
- [4] A. Armstrong, R. Hope, C. Munday, Monitoring socio-climatic interactions to prioritise drinking water interventions in rural Africa, Npj Clean Water. 4 (2021) 1–3. <https://doi.org/10.1038/s41545-021-00102-9>.
- [5] O. Spijkers, The Sustainable Human Right to Water as Reflected in the Sustainable Development Goals, Utrecht Law Rev. 16 (2020) 18–32. <https://doi.org/10.36633/ulr.560>.
- [6] D. Raj, E. Shaji, Fluoride contamination in groundwater resources of Alleppey, southern India, Geosci. Front. 8 (2017) 117–124. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2016.01.002>.
- [7] J. Malago, E. Makoba, A.N.N. Muzuka, Fluoride Levels in Surface and Groundwater in Africa: A Review, Am. J. Water Sci. Eng. 3 (2017) 1. <https://doi.org/10.11648/j.ajwse.20170301.11>.
- [8] S. Loko, K.E. Ahoussi, Y.B. Koffi, A.M. Kouassi, J. Biémi, Anthropogenic Activities and the Degradation of the Environmental Quality in Poor Neighborhoods of Abidjan, Côte d’Ivoire: Abia Koumassi Village, J. Environ. Prot. 4 (2013) 1099–1107. <https://doi.org/10.4236/jep.2013.410126>.
- [9] I. Osemwegie, Y.M.-S. Oga, K.E. Ahoussi, Y.B. Koffi, A.M. Kouassi, J. Biémi, Influence of Anthropogenic Activities of Groundwater from Hand Dug Wells within the Precarious Settlements of Southern Abidjan, Côte d’Ivoire: Case of the Slums of Anoumabo (Marcory) and Adjouffou (Port-Bouët), J. Water Resour. Prot. 5 (2013) 427–439. <https://doi.org/10.4236/jwarp.2013.54042>.
- [10] W. Wei, S. Pang, D. Sun, The pathogenesis of endemic fluorosis: Research progress in the last 5 years, J. Cell. Mol. Med. 23 (2019) 2333–2342. <https://doi.org/10.1111/jcmm.14185>.
- [11] J.K. Fawell, K. Bailey, W.H. Organization, J. Chilton, E. Dahi, Fluoride in Drinking-water, World Health Organization, 2006.
- [12] M. Islam, R. Patel, Thermal activation of basic oxygen furnace slag and evaluation of its fluoride removal efficiency, Chem. Eng. J. 169 (2011) 68–77. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.02.054>.

- [13] A.M. Barberio, F.S. Hosein, C. Quiñonez, L. McLaren, Fluoride exposure and indicators of thyroid functioning in the Canadian population: implications for community water fluoridation, *J Epidemiol Community Health*. 71 (2017) 1019–1025. <https://doi.org/10.1136/jech-2017-209129>.
- [14] Y. Xia, X. Huang, W. Li, Y. Zhang, Z. Li, Facile defluoridation of drinking water by forming shell@fluorapatite nanoarray during boiling egg shell, *J. Hazard. Mater.* 361 (2019) 321–328. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.09.007>.
- [15] A. Vinati, B. Mahanty, S.K. Behera, Clay and clay minerals for fluoride removal from water: A state-of-the-art review, *Appl. Clay Sci.* 114 (2015) 340–348. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.06.013>.
- [16] N. Nabbou, M. Belhachemi, M. Boumelik, T. Merzougui, D. Lahcene, Y. Harek, A.A. Zorpas, M. Jeguirim, Removal of fluoride from groundwater using natural clay (kaolinite): Optimization of adsorption conditions, *Comptes Rendus Chim.* 22 (2019) 105–112. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2018.09.010>.
- [17] L. Craig, A. Lutz, K.A. Berry, W. Yang, Recommendations for fluoride limits in drinking water based on estimated daily fluoride intake in the Upper East Region, Ghana, *Sci. Total Environ.* 532 (2015) 127–137. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.05.126>.
- [18] N.K. Mondal, R. Bhaumik, J.K. Datta, Fluoride Adsorption by Calcium Carbonate, Activated Alumina and Activated Sugarcane Ash, *Environ. Process.* 3 (2016) 195–216. <https://doi.org/10.1007/s40710-016-0130-x>.
- [19] S. Saha, Treatment of aqueous effluent for fluoride removal, *Water Res.* 27 (1993) 1347–1350. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(93\)90222-4](https://doi.org/10.1016/0043-1354(93)90222-4).
- [20] E.J. Reardon, Y. Wang, A Limestone Reactor for Fluoride Removal from Wastewaters, *Environ. Sci. Technol.* (2000). <https://doi.org/10.1021/es990542k>.
- [21] G. Singh, B. Kumar, P.K. Sen, J. Majumdar, Removal of Fluoride from Spent Pot Liner Leachate Using Ion Exchange, *Water Environ. Res.* 71 (1999) 36–42. <https://doi.org/10.2175/106143099X121571>.
- [22] S. Al-Amshawee, M.Y.B.M. Yunus, A.A.M. Azoddein, D.G. Hassell, I.H. Dakhil, H.A. Hasan, Electrodialysis desalination for water and wastewater: A review, *Chem. Eng. J.* 380 (2020) 122231. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122231>.
- [23] S. Chakraborty, M. Roy, P. Pal, Removal of fluoride from contaminated groundwater by cross flow nanofiltration: Transport modeling and economic evaluation, *Desalination.* 313 (2013) 115–124. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.12.021>.
- [24] I. Owusu-Agyeman, M. Reinwald, A. Jeihanipour, A.I. Schäfer, Removal of fluoride and natural organic matter from natural tropical brackish waters by nanofiltration/reverse osmosis with varying water chemistry, *Chemosphere.* 217 (2019) 47–58. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.135>.
- [25] C. Peng, H. Liu, H. Qiao, J. Luo, X. Liu, R. Hou, X. Wan, H. Cai, Evaluation the Feasibility of Short-Term Electrodialysis for Separating Naturally Occurring Fluoride

- from Instant Brick Tea Infusion, *J. Sci. Food Agric.* 0 (2019). <https://doi.org/10.1002/jsfa.10011>.
- [26] J. Zhu, H. Zhao, J. Ni, Fluoride distribution in electrocoagulation defluoridation process, *Sep. Purif. Technol.* 56 (2007) 184–191. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.01.030>.
- [27] A. Goswami, M.K. Purkait, The defluoridation of water by acidic alumina, *Chem. Eng. Res. Des.* 90 (2012) 2316–2324. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2012.05.002>.
- [28] S. Ayoob, A.K. Gupta, V.T. Bhat, A Conceptual Overview on Sustainable Technologies for the Defluoridation of Drinking Water, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 38 (2008) 401–470. <https://doi.org/10.1080/10643380701413310>.
- [29] N. Viswanathan, S. Meenakshi, Role of metal ion incorporation in ion exchange resin on the selectivity of fluoride, *J. Hazard. Mater.* 162 (2009) 920–930. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.05.118>.
- [30] N.M. Zúñiga-Muro, A. Bonilla-Petriciolet, D.I. Mendoza-Castillo, H.E. Reynel-Ávila, J.C. Tapia-Picazo, Fluoride adsorption properties of cerium-containing bone char, *J. Fluor. Chem.* 197 (2017) 63–73. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2017.03.004>.
- [31] R. Mohan, R.K. Dutta, A study of suitability of limestone for fluoride removal by phosphoric acid-crushed limestone treatment, *J. Environ. Chem. Eng.* 8 (2020) 104410. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104410>.
- [32] A. Ben Nasr, K. Walha, C. Charcosset, R. Ben Amar, Removal of fluoride ions using cuttlefish bones, *J. Fluor. Chem.* 132 (2011) 57–62. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2010.11.006>.
- [33] B.O. Asimeng, J.R. Fianko, E.E. Kaufmann, E.K. Tiburu, C.F. Hayford, P.A. Anani, O.K. Dzikunu, Preparation and characterization of hydroxyapatite from *Achatina achatina* snail shells: effect of carbonate substitution and trace elements on defluoridation of water, *J. Asian Ceram. Soc.* 6 (2018) 205–212. <https://doi.org/10.1080/21870764.2018.1488570>.
- [34] G.E.J. Poinern, M.K. Ghosh, Y.-J. Ng, T.B. Issa, S. Anand, P. Singh, Defluoridation behavior of nanostructured hydroxyapatite synthesized through an ultrasonic and microwave combined technique, *J. Hazard. Mater.* 185 (2011) 29–37. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.08.087>.
- [35] S. Muthu Prabhu, S. Meenakshi, Synthesis of surface coated hydroxyapatite powders for fluoride removal from aqueous solution, *Powder Technol.* 268 (2014) 306–315. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2014.08.041>.
- [36] R. Mohan, R.K. Dutta, Continuous fixed-bed column assessment for defluoridation of water using HAP-coated-limestone, *J. Environ. Chem. Eng.* 8 (2020) 103840. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103840>.
- [37] T.R. Bouye, A. Sika, J.D. Memel, M. Karamoko, A. Otchoumou, Effets de la teneur en poudre de coquilles de bivalves (*Corbula trigona*) du substrat sur les paramètres de croissance d'*Achatina achatina* (Linné, 1758) en élevage hors-sol, *Afr. Sci. Rev. Int. Sci. Technol.* 9 (2013) 142–153. <https://doi.org/10.4314/afsci.v9i2.142-153>.

- [38] D.E. Jacob, A.L. Soldati, R. Wirth, J. Huth, U. Wehrmeister, W. Hofmeister, Nanostructure, composition and mechanisms of bivalve shell growth, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 72 (2008) 5401–5415. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.08.019>.
- [39] M. Zuykov, E. Pelletier, R. Saint-Louis, A. Checa, S. Demers, Biosorption of thorium on the external shell surface of bivalve mollusks: The role of shell surface microtopography, *Chemosphere.* 86 (2012) 680–683. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.11.023>.
- [40] A.A. Jalil, S. Triwahyono, M.R. Yaakob, Z.Z.A. Azmi, N. Sapawe, N.H.N. Kamarudin, H.D. Setiabudi, N.F. Jaafar, S.M. Sidik, S.H. Adam, B.H. Hameed, Utilization of bivalve shell-treated *Zea mays* L. (maize) husk leaf as a low-cost biosorbent for enhanced adsorption of malachite green, *Bioresour. Technol.* 120 (2012) 218–224. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.06.066>.
- [41] K.Z. Elwakeel, Ahmed.M. Elgarahy, S.H. Mohammad, Use of beach bivalve shells located at Port Said coast (Egypt) as a green approach for methylene blue removal, *J. Environ. Chem. Eng.* 5 (2017) 578–587. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.12.032>.
- [42] A.M. Elgarahy, K.Z. Elwakeel, S.H. Mohammad, G.A. Elshoubaky, Multifunctional eco-friendly sorbent based on marine brown algae and bivalve shells for subsequent uptake of Congo red dye and copper(II) ions, *J. Environ. Chem. Eng.* 8 (2020) 103915. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103915>.
- [43] J.-L. Maslin, Y. Bouvet, Population Dynamics of *Corbula trigona* (Mollusca) in Lake Ahémé, a West African Lagoon in Benin, *Oikos.* 46 (1986) 292–302. <https://doi.org/10.2307/3565826>.
- [44] L. Aké Assi, G. Paradis, Malacofaune et flore holocènes d'un forage en bordure de la lagune Adjin (Côte d'Ivoire), *Geobios.* 15 (1982) 43–52. [https://doi.org/10.1016/S0016-6995\(82\)80057-0](https://doi.org/10.1016/S0016-6995(82)80057-0).
- [45] J. Polet, Première approche d'une industrie sur coquillage identifiée dans un amas coquillier de Basse Côte d'Ivoire (Nyamwan), *J. Afr.* 65 (1995) 93–109. <https://doi.org/10.3406/jafr.1995.2433>.
- [46] L. Etim, Y. Sankare, T. Brey, W. Arntz, The dynamics of unexploited population of *Corbula trigona* (Bivalvia Corbulidae) in a brackish-water lagoon, Cote d'Ivoire, *Arch. Fish. Mar. Res.* 46 (1998) 253–262. <https://doi.org/10013/epic.11353>.
- [47] H. EL-Mekawy, E.-S. M., M. Amer, M. Sarhan, Revision of Families Veneridae and Mactridae (Mollusca: Bivalvia) From the Suez Gulf, Egypt, *Egypt. Acad. J. Biol. Sci. B Zool.* 11 (2019) 65–97. <https://doi.org/10.21608/eajbsz.2019.42092>.
- [48] Y. Dauphin, The organic matrix of coleoid cephalopod shells: molecular weights and isoelectric properties of the soluble matrix in relation to biomineralization processes, *Mar. Biol.* 125 (1996) 525–529. <https://doi.org/10.1007/BF00353265>.
- [49] G. Moura, L. Vilarinho, A.C. Santos, J. Machado, Organic compounds in the extrapalial fluid and haemolymph of *Anodonta cygnea* (L.) with emphasis on the seasonal biomineralization process, *Comp. Biochem. Physiol. B Biochem. Mol. Biol.* 125 (2000) 293–306. [https://doi.org/10.1016/S0305-0491\(99\)00192-3](https://doi.org/10.1016/S0305-0491(99)00192-3).

- [50] L. Zhao, S. Milano, E.O. Walliser, B.R. Schöne, Bivalve shell formation in a naturally CO<sub>2</sub>-enriched habitat: Unraveling the resilience mechanisms from elemental signatures, *Chemosphere*. 203 (2018) 132–138. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.03.180>.
- [51] F. Marin, N. Le Roy, B. Marie, The formation and mineralization of mollusk shell, *Front. Biosci. Sch. Ed.* 4 (2012) 1099–1125. <https://doi.org/10.2741/s321>.
- [52] P. Poitevin, L. Chauvaud, C. Pécheyran, P. Lazure, A. Jolivet, J. Thébault, Does trace element composition of bivalve shells record ultra-high frequency environmental variations?, *Mar. Environ. Res.* 158 (2020) 104943. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2020.104943>.
- [53] H.E.S. Nour, Distribution and accumulation ability of heavy metals in bivalve shells and associated sediment from Red Sea coast, Egypt, *Environ. Monit. Assess.* 192 (2020) 353. <https://doi.org/10.1007/s10661-020-08285-3>.
- [54] S.R. Taylor, Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 28 (1964) 1273–1285. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(64\)90129-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(64)90129-2).
- [55] J. Flahaut, Le fluor découvert par Moissan, *Rev. Hist. Pharm.* 94 (2007) 463–466. <https://doi.org/10.3406/pharm.2007.6404>.
- [56] M. Voigt, J.D. Rodriguez-Blanco, B. Vallina, L.G. Benning, E.H. Oelkers, An experimental study of hydroxylbastnasite solubility in aqueous solutions at 25°C, *Chem. Geol.* 430 (2016) 70–77. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.03.012>.
- [57] M.S. Zango, K.B. Pelig-Ba, M. Anim-Gyampo, A. Gibrilla, E.D. Sunkari, Hydrogeochemical and isotopic controls on the source of fluoride in groundwater within the Veacatchment, northeastern Ghana, *Groundw. Sustain. Dev.* 12 (2021) 100526. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2020.100526>.
- [58] B.A. ALLOU, H.-Z. LU, J. GUHA, J. CARIGNAN, J. NAHO, K. POTHIN, R. YOBOU, Une Corrélation Génétique entre les Roches Granitiques, et les Dépôts Éluvionnaires, Colluvionnaires et Alluvionnaires de Columbo-Tantalite d’Issia, Centre-Ouest de la Côte d’Ivoire, *Explor. Min. Geol.* 14 (2005) 61–77. <https://doi.org/10.2113/gsemg.14.1-4.61>.
- [59] I. Mukherjee, U.K. Singh, Groundwater fluoride contamination, probable release, and containment mechanisms: a review on Indian context, *Environ. Geochem. Health.* 40 (2018) 2259–2301. <https://doi.org/10.1007/s10653-018-0096-x>.
- [60] M. Vithanage, P. Bhattacharya, Fluoride in the environment: sources, distribution and defluoridation, *Environ. Chem. Lett.* 13 (2015) 131–147. <https://doi.org/10.1007/s10311-015-0496-4>.
- [61] S.J. Tavener, J.H. Clark, CHAPTER 5 Fluorine: Friend or Foe? A Green Chemist’s Perspective, in: A. Tressaud (Ed.), *Adv. Fluor. Sci.*, Elsevier, 2006: pp. 177–202. [https://doi.org/10.1016/S1872-0358\(06\)02005-7](https://doi.org/10.1016/S1872-0358(06)02005-7).
- [62] J.M. Edmond, H.N. Edmonds, Principles and Applications of Inorganic Geochemistry: A Comprehensive Textbook for Geology Students, *Science*. 255 (1992) 218–220.

- [63] D.L. Ozsvath, Fluoride and environmental health: a review, *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 8 (2009) 59–79. <https://doi.org/10.1007/s11157-008-9136-9>.
- [64] S.K. Sharma, *Heavy Metals In Water: Presence, Removal and Safety*, Royal Society of Chemistry, 2014.
- [65] D.P.S. Linhares, P.V. Garcia, A. dos S. Rodrigues, *Fluoride in Volcanic Areas: A Case Study in Medical Geology*, IntechOpen, 2019. <https://doi.org/10.5772/intechopen.86058>.
- [66] M.G. García, L. Borgnino, CHAPTER 1 Fluoride in the Context of the Environment, (2015) 3–21. <https://doi.org/10.1039/9781782628507-00003>.
- [67] M. Barathi, A.S.K. Kumar, N. Rajesh, Impact of fluoride in potable water – An outlook on the existing defluoridation strategies and the road ahead, *Coord. Chem. Rev.* 387 (2019) 121–128. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.02.006>.
- [68] R. Ranjan, A. Ranjan, Sources of Fluoride Toxicity, in: R. Ranjan, A. Ranjan (Eds.), *Fluoride Toxic. Anim.*, Springer International Publishing, Cham, 2015: pp. 11–20. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-17512-6\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-319-17512-6_2).
- [69] B.L. Skjelkvåle, Factors influencing fluoride concentrations in Norwegian lakes, *Water. Air. Soil Pollut.* 77 (1994) 151–167. <https://doi.org/10.1007/BF00483055>.
- [70] V.M. Karunakaran, A.N. Subramanian, Fluoride pollution in the Uppanar Estuary, Cuddalore, South India, *Mar. Pollut. Bull.* 24 (1992) 515–517. [https://doi.org/10.1016/0025-326X\(92\)90477-N](https://doi.org/10.1016/0025-326X(92)90477-N).
- [71] M. Tarki, A. Enneili, L. Dassi, An appraisal of natural fluorine contamination of paleogroundwater in Tozeur oases, southern Tunisia, with emphasis on the anthropogenic impact, *Appl. Geochem.* 120 (2020) 104661. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104661>.
- [72] M. Kumar, A. Das, N. Das, R. Goswami, U.K. Singh, Co-occurrence perspective of arsenic and fluoride in the groundwater of Diphu, Assam, Northeastern India, *Chemosphere.* 150 (2016) 227–238. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.02.019>.
- [73] P. Loganathan, S. Vigneswaran, J. Kandasamy, R. Naidu, Defluoridation of drinking water using adsorption processes, *J. Hazard. Mater.* 248–249 (2013) 1–19. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.12.043>.
- [74] B.-S. Lee, P.-H. Chou, S.-Y. Chen, H.-Y. Liao, C.-C. Chang, Prevention of enamel demineralization with a novel fluoride strip: enamel surface composition and depth profile, *Sci. Rep.* 5 (2015) 13352. <https://doi.org/10.1038/srep13352>.
- [75] R. Ullah, M.S. Zafar, N. Shahani, Potential fluoride toxicity from oral medicaments: A review, *Iran. J. Basic Med. Sci.* 20 (2017) 841–848. <https://doi.org/10.22038/IJBMS.2017.9104>.
- [76] L.J. Thompson, CHApter 27 - Fluoride, in: R.C. Gupta (Ed.), *Vet. Toxicol. Third Ed.*, 3 ème, Academic Press, 2018: pp. 429–431. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811410-0.00027-1>.

- [77] N.R. Johnston, S.A. Strobel, Principles of fluoride toxicity and the cellular response: a review, *Arch. Toxicol.* 94 (2020) 1051–1069. <https://doi.org/10.1007/s00204-020-02687-5>.
- [78] M. Ponikvar, CHApter 12 - Exposure of Humans to Fluorine and Its Assessment, in: A. Tressaud (Ed.), *Fluor. Health*, Elsevier, Amsterdam, 2008: pp. 487–549. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53086-8.00012-6>.
- [79] S.K. Jha, V.K. Mishra, D.K. Sharma, T. Damodaran, Fluoride in the environment and its metabolism in humans, *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 211 (2011) 121–142. [https://doi.org/10.1007/978-1-4419-8011-3\\_4](https://doi.org/10.1007/978-1-4419-8011-3_4).
- [80] Q. Duan, J. Jiao, X. Chen, X. Wang, Association between water fluoride and the level of children’s intelligence: a dose–response meta-analysis, *Public Health.* 154 (2018) 87–97. <https://doi.org/10.1016/j.puhe.2017.08.013>.
- [81] L. Yang, P. Jin, X. Wang, Q. Zhou, X. Lin, S. Xi, Fluoride activates microglia, secretes inflammatory factors and influences synaptic neuron plasticity in the hippocampus of rats, *NeuroToxicology.* 69 (2018) 108–120. <https://doi.org/10.1016/j.neuro.2018.09.006>.
- [82] L. Valdez-Jiménez, C. Soria Fregozo, M.L. Miranda Beltrán, O. Gutiérrez Coronado, M.I. Pérez Vega, Effects of the fluoride on the central nervous system, *Neurol. Engl. Ed.* 26 (2011) 297–300. [https://doi.org/10.1016/S2173-5808\(11\)70062-1](https://doi.org/10.1016/S2173-5808(11)70062-1).
- [83] S. Gowda, P.B. Desai, S.S. Kulkarni, V.V. Hull, A.A.K. Math, S.N. Vernekar, Markers of renal function tests, *North Am. J. Med. Sci.* 2 (2010) 170–173.
- [84] J.A. Quadri, S. Sarwar, A. Sinha, M. Kalaivani, A.K. Dinda, A. Bagga, T.S. Roy, T.K. Das, A. Shariff, Fluoride-associated ultrastructural changes and apoptosis in human renal tubule: a pilot study, *Hum. Exp. Toxicol.* 37 (2018) 1199–1206. <https://doi.org/10.1177/0960327118755257>.
- [85] R.W. Dharmaratne, Exploring the role of excess fluoride in chronic kidney disease: A review:, *Hum. Exp. Toxicol.* (2018). <https://doi.org/10.1177/0960327118814161>.
- [86] E. Viragh, H. Viragh, J. Laczka, V. Coldea, Health Effects of Occupational Exposure to Fluorine and Its Compounds in a Small-Scale Enterprise, *Ind. Health.* 44 (2006) 64–68. <https://doi.org/10.2486/indhealth.44.64>.
- [87] H. Wang, S. Zhu, J. Liu, C. Miao, Y. Zhang, B. Zhou, Fluoride-induced renal dysfunction via respiratory chain complex abnormal expression and fusion elevation in mice, *Chemosphere.* 238 (2020) 124607. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124607>.
- [88] M.A.R. Buzalaf, G.M. Whitford, Fluoride metabolism, *Monogr. Oral Sci.* 22 (2011) 20–36. <https://doi.org/10.1159/000325107>.
- [89] M. Li, J. Wang, P. Wu, R.K. Manthari, Y. Zhao, W. Li, J. Wang, Self-recovery study of the adverse effects of fluoride on small intestine: Involvement of pyroptosis induced inflammation, *Sci. Total Environ.* 742 (2020) 140533. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140533>.

- [90] S. Nanayakkara, S.T.M.L.D. Senevirathna, K.H. Harada, R. Chandrajith, N. Nanayakkara, A. Koizumi, The Influence of fluoride on chronic kidney disease of uncertain aetiology (CKDu) in Sri Lanka, *Chemosphere*. 257 (2020) 127186. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127186>.
- [91] O. Barbier, L. Arreola-Mendoza, L.M. Del Razo, Molecular mechanisms of fluoride toxicity, *Chem. Biol. Interact.* 188 (2010) 319–333. <https://doi.org/10.1016/j.cbi.2010.07.011>.
- [92] O.Y. Korotenko, N.I. Panev, V.V. Zakharenkov, S.N. Filimonov, E.A. Semenova, R.N. Panev, [CHRONIC FLUORIDE INTOXICATION AS A RISK FACTOR FOR THE DEVELOPMENT OF ATHEROSCLEROSIS], *Gig. Sanit.* 94 (2015) 91–94.
- [93] S.L. Asa, O. Mete, Endocrine pathology: past, present and future, *Pathology (Phila.)*. 50 (2018) 111–118. <https://doi.org/10.1016/j.pathol.2017.09.003>.
- [94] P. Mollard, M. Schaeffer, Imaging endocrinology in animal models of endocrine disease, *Best Pract. Res. Clin. Endocrinol. Metab.* 32 (2018) 317–328. <https://doi.org/10.1016/j.beem.2018.03.010>.
- [95] M.A. Paltsev, V.O. Polyakova, I.M. Kvetnoy, G. Anderson, T.V. Kvetnaia, N.S. Linkova, E.M. Paltseva, R. Rubino, S.D. Cosmo, A.D. Cata, G. Mazzocchi, Morphofunctional and signaling molecules overlap of the pineal gland and thymus: role and significance in aging, *Oncotarget*. 7 (2016) 11972–11983. <https://doi.org/10.18632/oncotarget.7863>.
- [96] M. Skórka-Majewicz, M. Goschorska, W. Żwieręło, I. Baranowska-Bosiacka, D. Styburski, P. Kapczuk, I. Gutowska, Effect of fluoride on endocrine tissues and their secretory functions -- review, *Chemosphere*. 260 (2020) 127565. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127565>.
- [97] V. Ahiropoulos, Fluoride content of bottled waters available in Northern Greece, *Int. J. Paediatr. Dent.* 16 (2006) 111–116. <https://doi.org/10.1111/j.1365-263X.2006.00702.x>.
- [98] M.H. Akuno, G. Nocella, E.P. Milia, L. Gutierrez, Factors influencing the relationship between fluoride in drinking water and dental fluorosis: a ten-year systematic review and meta-analysis, *J. Water Health.* 17 (2019) 845–862. <https://doi.org/10.2166/wh.2019.300>.
- [99] P. Gevera, H. Mouri, G. Maronga, Occurrence of fluorosis in a population living in a high-fluoride groundwater area: Nakuru area in the Central Kenyan Rift Valley, *Environ. Geochem. Health.* 41 (2019) 829–840. <https://doi.org/10.1007/s10653-018-0180-2>.
- [100] H. Demelash, A. Beyene, Z. Abebe, A. Melese, Fluoride concentration in ground water and prevalence of dental fluorosis in Ethiopian Rift Valley: systematic review and meta-analysis, *BMC Public Health.* 19 (2019) 1298. <https://doi.org/10.1186/s12889-019-7646-8>.
- [101] T. Onipe, J.N. Edokpayi, J.O. Odiyo, A review on the potential sources and health implications of fluoride in groundwater of Sub-Saharan Africa, *J. Environ. Sci. Health Part A Tox. Hazard. Subst. Environ. Eng.* 55 (2020) 1078–1093. <https://doi.org/10.1080/10934529.2020.1770516>.

- [102] S. Srivastava, S.J.S. Flora, Fluoride in Drinking Water and Skeletal Fluorosis: a Review of the Global Impact, *Curr. Environ. Health Rep.* 7 (2020) 140–146. <https://doi.org/10.1007/s40572-020-00270-9>.
- [103] M. Angulo, E. Cuitiño, N. Molina-Frechero, C.-G. Emilson, The association between the prevalence of dental fluorosis and the socio-economic status and area of residence of 12-year-old students in Uruguay, *Acta Odontol. Scand.* 78 (2020) 26–30. <https://doi.org/10.1080/00016357.2019.1642514>.
- [104] A.J. Spencer, L.G. Do, Caution needed in altering the ‘optimum’ fluoride concentration in drinking water, *Community Dent. Oral Epidemiol.* 44 (2016) 101–108. <https://doi.org/10.1111/cdoe.12205>.
- [105] R.C. Wiener, C. Shen, P. Findley, X. Tan, U. Sambamoorthi, Dental Fluorosis over Time: A comparison of National Health and Nutrition Examination Survey data from 2001–2002 and 2011–2012, *Am. Dent. Hyg. Assoc.* 92 (2018) 23–29.
- [106] P. Hoyle, L. Webb, P. Nixon, Severe fluorosis treated by microabrasion and composite veneers, *Dent. Update.* 44 (2017) 93–98. <https://doi.org/10.12968/denu.2017.44.2.93>.
- [107] M.S. Kurdi, Chronic fluorosis: The disease and its anaesthetic implications, *Indian J. Anaesth.* 60 (2016) 157–162. <https://doi.org/10.4103/0019-5049.177867>.
- [108] J.W. Walser, R.L. Gowland, N. Desnica, S. Kristjánisdóttir, Hidden dangers? Investigating the impact of volcanic eruptions and skeletal fluorosis in medieval Iceland, *Archaeol. Anthropol. Sci.* 12 (2020) 77. <https://doi.org/10.1007/s12520-020-01026-0>.
- [109] P. Shankar, A.L. Khandare, V. Validandi, S. Khandare, Supplementation of Calcium and Fluoride-Free Water Mitigates Skeletal Fluorosis in Fluoride-Intoxicated Rats, *Biol. Trace Elem. Res.* (2020). <https://doi.org/10.1007/s12011-020-02326-1>.
- [110] I. Viel-Thériault, H. Bittencourt, J. Autmizguine, P. Ovetchkine, Skeletal fluorosis after prolonged voriconazole therapy, *Paediatr. Child Health.* 25 (2020) 7–8. <https://doi.org/10.1093/pch/pxz023>.
- [111] X. He, P. Li, Y. Ji, Y. Wang, Z. Su, V. Elumalai, Groundwater Arsenic and Fluoride and Associated Arsenicosis and Fluorosis in China: Occurrence, Distribution and Management, *Expo. Health.* 12 (2020) 355–368. <https://doi.org/10.1007/s12403-020-00347-8>.
- [112] S. Kouk, T.B. Rapp, Excision of Prominent Bony Mass due to Skeletal Fluorosis: A Case Report, *JBJS Case Connect.* 10 (2020) e0107. <https://doi.org/10.2106/JBJS.CC.19.00107>.
- [113] A.K. Lahiri, A. Gupta, R. Vohra, S. Sharma, S. Singh, Cochlear Otosclerosis: An Undiagnosed Cause of Progressive Sensorineural Hearing Loss, *Bengal J. Otolaryngol. Head Neck Surg.* 28 (2020) 127–137. <https://doi.org/10.47210/bjohns.2020.v28i2.329>.
- [114] M. Sujay, S. Madhavi, G. Aravind, A. Hasan, V.M. Venugopalan, Transforaminal sacral approach for spinal anesthesia in orthopedic surgery: A novel approach, *Anesth. Essays Res.* 8 (2014) 253–255. <https://doi.org/10.4103/0259-1162.134526>.

- [115] D. Marghade, D.B. Malpe, N.S. Rao, B. Sunitha, Geochemical assessment of fluoride enriched groundwater and health implications from a part of Yavtmal District, India, *Hum. Ecol. Risk Assess. Int. J.* 26 (2020) 673–694. <https://doi.org/10.1080/10807039.2018.1528862>.
- [116] K. Pajor, L. Pajchel, J. Kolmas, Hydroxyapatite and Fluorapatite in Conservative Dentistry and Oral Implantology—A Review, *Materials*. 12 (2019) 2683. <https://doi.org/10.3390/ma12172683>.
- [117] D.S. Gomes, A.M.C. Santos, G.A. Neves, R.R. Menezes, D.S. Gomes, A.M.C. Santos, G.A. Neves, R.R. Menezes, A brief review on hydroxyapatite production and use in biomedicine, *Cerâmica*. 65 (2019) 282–302. <https://doi.org/10.1590/0366-69132019653742706>.
- [118] V.S. Kattimani, S. Kondaka, K.P. Lingamaneni, Hydroxyapatite - Passé, présent et futur dans la régénération osseuse, *Bone Tissue Regen. Insights*. 7 (2016) BTRI.S36138. <https://doi.org/10.4137/BTRI.S36138>.
- [119] S. Singh, A. Khare, S. Chaudhari, Enhanced fluoride removal from drinking water using non-calcined synthetic hydroxyapatite, *J. Environ. Chem. Eng.* 8 (2020) 103704. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103704>.
- [120] L. Borkowski, A. Przekora, A. Belcarz, K. Palka, G. Jozefaciuk, T. Lübek, M. Jojczuk, A. Nogalski, G. Ginalska, Fluorapatite ceramics for bone tissue regeneration: Synthesis, characterization and assessment of biomedical potential, *Mater. Sci. Eng. C*. 116 (2020) 111211. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.111211>.
- [121] WHO, Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating first addendum, World Health Organization, 2017. <https://apps.who.int/iris/handle/10665/254637> (accessed April 28, 2021).
- [122] UE, Directive n° 98/83/CE du 03/11/98 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine | AIDA, (1998). [https://aida.ineris.fr/consultation\\_document/1017](https://aida.ineris.fr/consultation_document/1017) (accessed April 28, 2021).
- [123] B. Van der Bruggen, M. Mänttari, M. Nyström, Drawbacks of applying nanofiltration and how to avoid them: A review, *Sep. Purif. Technol.* 63 (2008) 251–263. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.05.010>.
- [124] S. Gmar, I. Ben Salah Sayadi, N. Helali, M. Tlili, M. Ben Amor, Desalination and Defluoridation of Tap Water by Electrodialysis, *Environ. Process.* 2 (2015) 209–222. <https://doi.org/10.1007/s40710-015-0112-4>.
- [125] O. Sahu, B. Mazumdar, P.K. Chaudhari, Treatment of wastewater by electrocoagulation: a review, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21 (2014) 2397–2413. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2208-6>.
- [126] D.T. Moussa, M.H. El-Naas, M. Nasser, M.J. Al-Marri, A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment: Potentials and challenges, *J. Environ. Manage.* 186 (2017) 24–41. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.10.032>.

- [127] J. Ano, A.S. Assémian, Y.A. Yobouet, K. Adouby, P. Drogui, Electrochemical removal of phosphate from synthetic effluent: A comparative study between iron and aluminum by using experimental design methodology, *Process Saf. Environ. Prot.* 129 (2019) 184–195. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.07.003>.
- [128] A.S. Assémian, K.E. Kouassi, P. Drogui, K. Adouby, D. Boa, Removal of a Persistent Dye in Aqueous Solutions by Electrocoagulation Process: Modeling and Optimization Through Response Surface Methodology, *Water. Air. Soil Pollut.* 229 (2018) 184. <https://doi.org/10.1007/s11270-018-3813-2>.
- [129] M.A. Sandoval, R. Fuentes, A. Thiam, R. Salazar, Arsenic and fluoride removal by electrocoagulation process: A general review, *Sci. Total Environ.* 753 (2021) 142108. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142108>.
- [130] A. Maldonado-Reyes, C. Montero-Ocampo, J. Medina-Garcia, S. Bolado-Rodríguez, J. Álvarez-Benedí, A. Herrera-Vazquez, V.M. Castaño, Electro Coagulation Removal of As from Water: the Role of Phases Formation, *Water. Air. Soil Pollut.* 226 (2015) 249. <https://doi.org/10.1007/s11270-015-2398-2>.
- [131] R. Araga, S. Kali, C.S. Sharma, Coconut-Shell-Derived Carbon/Carbon Nanotube Composite for Fluoride Adsorption from Aqueous Solution, *CLEAN – Soil Air Water.* 47 (2019) 1800286. <https://doi.org/10.1002/clen.201800286>.
- [132] A. Samant, B. Nayak, P.K. Misra, Kinetics and mechanistic interpretation of fluoride removal by nanocrystalline hydroxyapatite derived from *Limacina artica* shells, *J. Environ. Chem. Eng.* 5 (2017) 5429–5438. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.09.058>.
- [133] M.A. Al-Ghouti, R.S. Al-Absi, Mechanistic understanding of the adsorption and thermodynamic aspects of cationic methylene blue dye onto cellulosic olive stones biomass from wastewater, *Sci. Rep.* 10 (2020) 15928. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-72996-3>.
- [134] E. Alkan, E. Kır, L. Oksuz, Plasma modification of the anion-exchange membrane and its influence on fluoride removal from water, *Sep. Purif. Technol.* 61 (2008) 455–460. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.12.012>.
- [135] S. Dubey, M. Agarwal, A.B. Gupta, Experimental investigation of Al-F species formation and transformation during coagulation for fluoride removal using alum and PACl, *J. Mol. Liq.* 266 (2018) 349–360. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.06.080>.
- [136] M.N. Rashed, P.N. Palanisamy, Introductory CHApter: Adsorption and Ion Exchange Properties of Zeolites for Treatment of Polluted Water, *IntechOpen*, 2018. <https://doi.org/10.5772/intechopen.77190>.
- [137] L.N. Ho, T. Ishihara, S. Ueshima, H. Nishiguchi, Y. Takita, Removal of fluoride from water through ion exchange by mesoporous Ti oxohydroxide, *J. Colloid Interface Sci.* 272 (2004) 399–403. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2003.08.051>.
- [138] S.V. Jadhav, E. Bringas, G.D. Yadav, V.K. Rathod, I. Ortiz, K.V. Marathe, Arsenic and fluoride contaminated groundwaters: A review of current technologies for contaminants removal, *J. Environ. Manage.* 162 (2015) 306–325. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.07.020>.

- [139] J. Zhang, T.E. Brutus, J. Cheng, X. Meng, Fluoride removal by Al, Ti, and Fe hydroxides and coexisting ion effect, *J. Environ. Sci.* 57 (2017) 190–195. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2017.03.015>.
- [140] M. Chaudhary, A. Maiti, Defluoridation by highly efficient calcium hydroxide nanorods from synthetic and industrial wastewater, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 561 (2019) 79–88. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.10.052>.
- [141] E.Y. Wong, M.K. Stenstrom, Onsite defluoridation system for drinking water treatment using calcium carbonate, *J. Environ. Manage.* 216 (2018) 270–274. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.06.060>.
- [142] D. Atia, A. Hoggui, Fluoride reduction from water by precipitation with Calcium Chloride and lime, *J. Fundam. Appl. Sci.* 5 (2013) 129–136. <https://doi.org/10.4314/jfas.v5i2.1>.
- [143] J.E. Van Benschoten, J.K. Edzwald, Chemical aspects of coagulation using aluminum salts—I. Hydrolytic reactions of alum and polyaluminum chloride, *Water Res.* 24 (1990) 1519–1526. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(90\)90086-L](https://doi.org/10.1016/0043-1354(90)90086-L).
- [144] W.-X. Gong, J.-H. Qu, R.-P. Liu, H.-C. Lan, Effect of aluminum fluoride complexation on fluoride removal by coagulation, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 395 (2012) 88–93. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.12.010>.
- [145] P. Chen, T. Wang, Y. Xiao, E. Tian, W. Wang, Y. Zhao, L. Tian, H. Jiang, X. Luo, Efficient fluoride removal from aqueous solution by synthetic FeMgLa tri-metal nanocomposite and the analysis of its adsorption mechanism, *J. Alloys Compd.* 738 (2018) 118–129. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.142>.
- [146] E. Annan, E. Nyankson, B. Agyei-Tuffour, S.K. Armah, G. Nkrumah-Buandoh, J.A.M. Hodasi, M. Oteng-Peprah, Synthesis and Characterization of Modified Kaolin-Bentonite Composites for Enhanced Fluoride Removal from Drinking Water, *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2021 (2021) e6679422. <https://doi.org/10.1155/2021/6679422>.
- [147] K.L. Tan, B.H. Hameed, Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 74 (2017) 25–48. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.01.024>.
- [148] M. Malayeri, F. Haghghat, C.-S. Lee, Kinetic modeling of the photocatalytic degradation of methyl ethyl ketone in air for a continuous-flow reactor, *Chem. Eng. J.* 404 (2021) 126602. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126602>.
- [149] L.M.S. Silva, M.J. Muñoz-Peña, J.R. Domínguez-Vargas, T. González, E.M. Cuerda-Correa, Kinetic and equilibrium adsorption parameters estimation based on a heterogeneous intraparticle diffusion model, *Surf. Interfaces.* 22 (2021) 100791. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100791>.
- [150] D. Borodin, I. Rahinov, P.R. Shirhatti, M. Huang, A. Kandratsenka, D.J. Auerbach, T. Zhong, H. Guo, D. Schwarzer, T.N. Kitsopoulos, A.M. Wodtke, Following the microscopic pathway to adsorption through chemisorption and physisorption wells, *Science.* 369 (2020) 1461–1465. <https://doi.org/10.1126/science.abc9581>.

- [151] M. Králik, Adsorption, chemisorption, and catalysis, *Chem. Pap.* 68 (2014) 1625–1638. <https://doi.org/10.2478/s11696-014-0624-9>.
- [152] W. Zhang, Z. Wang, Y. Liu, J. Feng, J. Han, W. Yan, Effective removal of ammonium nitrogen using titanate adsorbent: Capacity evaluation focusing on cation exchange, *Sci. Total Environ.* 771 (2021) 144800. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144800>.
- [153] R.A.K. Rao, M. Kashifuddin, Kinetics and isotherm studies of Cd(II) adsorption from aqueous solution utilizing seeds of bottlebrush plant (*Callistemon chisholmii*), *Appl. Water Sci.* 4 (2014) 371–383. <https://doi.org/10.1007/s13201-014-0153-2>.
- [154] N. Achane, P. Adsule, P. Bartakke, A. Kharatmol, Removal of Fluoride Content from Groundwater using Reverse Osmosis, *Int. J. Environ. Plan. Dev.* 6 (2020) 27–30. <https://doi.org/10.37628/jepd.v6i2.717>.
- [155] S.T. Annadurai, P. Arivalagan, R. Sundaram, R. Mariappan, A. Pudukadu Munusamy, Batch and column approach on biosorption of fluoride from aqueous medium using live, dead and various pretreated *Aspergillus niger* (FS18) biomass, *Surf. Interfaces.* 15 (2019) 60–69. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2019.01.013>.
- [156] A.V. Jamode, V.S. Sapkal, V.S. Jamode, Defluoridation of water using inexpensive adsorbents, *J. Indian Inst. Sci.* 84 (2004) 163.
- [157] M.C. Collivignarelli, A. Abbà, M. Carnevale Miino, V. Torretta, E.C. Rada, F.M. Caccamo, S. Sorlini, Adsorption of Fluorides in Drinking Water by Palm Residues, *Sustainability.* 12 (2020) 3786. <https://doi.org/10.3390/su12093786>.
- [158] H. Liu, S. Deng, Z. Li, G. Yu, J. Huang, Preparation of Al–Ce hybrid adsorbent and its application for defluoridation of drinking water, *J. Hazard. Mater.* 179 (2010) 424–430. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.03.021>.
- [159] A. Bhatnagar, E. Kumar, M. Sillanpää, Fluoride removal from water by adsorption—A review, *Chem. Eng. J.* 171 (2011) 811–840. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.028>.
- [160] S. Ayoob, A.K. Gupta, P.B. Bhakat, V.T. Bhat, Investigations on the kinetics and mechanisms of sorptive removal of fluoride from water using alumina cement granules, *Chem. Eng. J.* 140 (2008) 6–14. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.08.029>.
- [161] D. Krewski, R.A. Yokel, E. Nieboer, D. Borchelt, J. Cohen, J. Harry, S. Kacew, J. Lindsay, A.M. Mahfouz, V. Rondeau, HUMAN HEALTH RISK ASSESSMENT FOR ALUMINIUM, ALUMINIUM OXIDE, AND ALUMINIUM HYDROXIDE, *J. Toxicol. Environ. Health B Crit. Rev.* 10 (2007) 1–269. <https://doi.org/10.1080/10937400701597766>.
- [162] E. Santoso, R. Ediati, Y. Kusumawati, H. Bahruji, D.O. Sulistiono, D. Prasetyoko, Review on recent advances of carbon based adsorbent for methylene blue removal from waste water, *Mater. Today Chem.* 16 (2020) 100233. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2019.100233>.
- [163] R.S. Sathish, S. Sairam, V.G. Raja, G.N. Rao, C. Janardhana, Defluoridation of Water Using Zirconium Impregnated Coconut Fiber Carbon, *Sep. Sci. Technol.* 43 (2008) 3676–3694. <https://doi.org/10.1080/01496390802222541>.

- [164] J. Fito, H. Said, S. Feleke, A. Worku, Fluoride removal from aqueous solution onto activated carbon of *Catha edulis* through the adsorption treatment technology, *Environ. Syst. Res.* 8 (2019) 25. <https://doi.org/10.1186/s40068-019-0153-1>.
- [165] Z. Ruan, Y. Tian, J. Ruan, G. Cui, K. Iqbal, A. Iqbal, H. Ye, Z. Yang, S. Yan, Synthesis of hydroxyapatite/multi-walled carbon nanotubes for the removal of fluoride ions from solution, *Appl. Surf. Sci.* 412 (2017) 578–590. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.03.215>.
- [166] K. Workeneh, E.A. Zereffa, T.A. Segne, R. Eswaramoorthy, Eggshell-Derived Nanohydroxyapatite Adsorbent for Defluoridation of Drinking Water from Bofo of Ethiopia, *J. Nanomater.* (2019). <https://doi.org/10.1155/2019/2458312>.
- [167] P.P. Coetzee, L.L. Coetzee, R. Puka, S. Mubenga, Characterisation of selected South African clays for defluoridation of natural waters, *Water SA.* 29 (2003) 331–338. <https://doi.org/10.4314/wsa.v29i3.4935>.
- [168] T.B. Amor, M. Kassem, W. Hajjaji, F. Jamoussi, M.B. Amor, A. Hafiane, STUDY OF DEFLUORIDATION OF WATER USING NATURAL CLAY MINERALS, *Clays Clay Miner.* 66 (2018) 493–499. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2018.064117>.
- [169] A. Maiti, J.K. Basu, S. De, Chemical treated laterite as promising fluoride adsorbent for aqueous system and kinetic modeling, *Desalination.* 265 (2011) 28–36. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.07.026>.
- [170] A. Ramdani, S. Taleb, A. Benghalem, N. Ghaffour, Removal of excess fluoride ions from Saharan brackish water by adsorption on natural materials, *Desalination.* 250 (2010) 408–413. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.09.066>.
- [171] A.K. Yadav, C.P. Kaushik, A.K. Haritash, A. Kansal, N. Rani, Defluoridation of groundwater using brick powder as an adsorbent, *J. Hazard. Mater.* 128 (2006) 289–293. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.08.006>.
- [172] E. Oguz, Adsorption of fluoride on gas concrete materials, *J. Hazard. Mater.* 117 (2005) 227–233. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.09.020>.
- [173] S. Ayoob, A.K. Gupta, Performance evaluation of alumina cement granules in removing fluoride from natural and synthetic waters, *Chem. Eng. J.* 150 (2009) 485–491. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.01.038>.
- [174] A.K. Chaturvedi, K.P. Yadava, K.C. Pathak, V.N. Singh, Defluoridation of water by adsorption on fly ash, *Water. Air. Soil Pollut.* 49 (1990) 51–61. <https://doi.org/10.1007/BF00279509>.
- [175] N. W, Z. F, C. Bs, Removal of excess fluoride from water using waste residue from alum manufacturing process., *J. Hazard. Mater.* 147 (2007) 954–963. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.126>.
- [176] A. Naga Babu, D.S. Reddy, G.S. Kumar, K. Ravindhranath, G.V. Krishna Mohan, Removal of lead and fluoride from contaminated water using exhausted coffee grounds based bio-sorbent, *J. Environ. Manage.* 218 (2018) 602–612. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.04.091>.

- [177] C. Liao, X.-R. Zhao, X.-Y. Jiang, J. Teng, J.-G. Yu, Hydrothermal fabrication of novel three-dimensional graphene oxide-pentaerythritol composites with abundant oxygen-containing groups as efficient adsorbents, *Microchem. J.* 152 (2020) 104288. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.104288>.
- [178] P.L. Yap, T.T. Tung, S. Kabiri, N. Matulick, D.N.H. Tran, D. Losic, Polyamine-modified reduced graphene oxide: A new and cost-effective adsorbent for efficient removal of mercury in waters, *Sep. Purif. Technol.* 238 (2020) 116441. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116441>.
- [179] X. Wu, Q. Zhang, C. Liu, X. Zhang, D.D.L. Chung, Carbon-coated sepiolite clay fibers with acid pre-treatment as low-cost organic adsorbents, *Carbon*. 123 (2017) 259–272. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.07.063>.
- [180] R. Qiu, F. Cheng, H. Huang, Removal of Cd<sup>2+</sup> from aqueous solution using hydrothermally modified circulating fluidized bed fly ash resulting from coal gangue power plant, *J. Clean. Prod.* 172 (2018) 1918–1927. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.11.236>.
- [181] M. Mesbah, S. Hamedshahraki, S. Ahmadi, M. Sharifi, C.A. Igwegbe, Hydrothermal synthesis of LaFeO<sub>3</sub> nanoparticles adsorbent: Characterization and application of error functions for adsorption of fluoride, *MethodsX*. 7 (2020) 100786. <https://doi.org/10.1016/j.mex.2020.100786>.
- [182] A. Nagaraj, M.A. Munusamy, M. Ahmed, S.S. Kumar, M. Rajan, Hydrothermal synthesis of a mineral-substituted hydroxyapatite nanocomposite material for fluoride removal from drinking water, *New J. Chem.* 42 (2018) 12711–12721. <https://doi.org/10.1039/C8NJ02401D>.
- [183] M. Gao, W. Wang, H. Yang, B.-C. Ye, Hydrothermal synthesis of hierarchical hollow hydroxyapatite microspheres with excellent fluoride adsorption property, *Microporous Mesoporous Mater.* 289 (2019) 109620. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109620>.
- [184] X. Zhao, Y. Li, K.C. Carroll, F. Li, L. Qiu, Z. Huo, Mesoporous goethite for rapid and high-capacity fluoride removal from drinking water, *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (2021) 105278. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105278>.
- [185] A. Biswas, C. Prathibha, Fe<sup>3+</sup> decorated titanate nanotubes for enhanced fluoride adsorption, *Mater. Today Proc.* (2021). <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.01.274>.
- [186] M. Kamranifar, A. Naghizadeh, F. Masoudi, F. Osmani, M. Davoodi, M.R. Nabavian, Nitrate removal from aqueous solutions by cobalt ferrite nanoparticles synthesized by co-precipitation method: isotherm, kinetic and thermodynamic studies, *Water Sci. Technol.* 82 (2020) 2250–2258. <https://doi.org/10.2166/wst.2020.483>.
- [187] P. Pillai, S. Dharaskar, M.K. Sinha, M. Sillanpää, M. Khalid, Iron oxide nanoparticles modified with ionic liquid as an efficient adsorbent for fluoride removal from groundwater, *Environ. Technol. Innov.* 19 (2020) 100842. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.100842>.

- [188] Y. Chi, Y. Chen, C. Hu, Y. Wang, C. Liu, Preparation of Mg-Al-Ce triple-metal composites for fluoride removal from aqueous solutions, *J. Mol. Liq.* 242 (2017) 416–422. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.07.026>.
- [189] S. Sahu, L. Mallik, S. Pahi, B. Barik, U.K. Sahu, M. Sillanpää, R.K. Patel, Facile synthesis of poly o-toluidine modified lanthanum phosphate nanocomposite as a superior adsorbent for selective fluoride removal: A mechanistic and kinetic study, *Chemosphere.* 252 (2020) 126551. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126551>.
- [190] S.M. Abegunde, K.S. Idowu, O.M. Adejuwon, T. Adeyemi-Adejolu, A review on the influence of chemical modification on the performance of adsorbents, *Resour. Environ. Sustain.* 1 (2020) 100001. <https://doi.org/10.1016/j.resenv.2020.100001>.
- [191] V.K. Thakur, D. Vennerberg, M.R. Kessler, Green Aqueous Surface Modification of Polypropylene for Novel Polymer Nanocomposites, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 6 (2014) 9349–9356. <https://doi.org/10.1021/am501726d>.
- [192] E. Rostami, R. Norouzbeigi, A. Rahbar, Thermal and chemical modification of bentonite for adsorption of an anionic dye, *Adv. Environ. Technol.* 4 (2018) 1–12. <https://doi.org/10.22104/aet.2018.1844.1088>.
- [193] E.F. Olasehinde, S.M. Abegunde, Adsorption of Methylene Blue onto Acid Modified *Raphia Taedigera* Seed Activated Carbon, *Adv. J. Chem.-Sect. A.* 3 (2020) 663–679. <https://doi.org/10.22034/ajca.2020.106326>.
- [194] P. Loganathan, S. Vigneswaran, J. Kandasamy, Enhanced removal of nitrate from water using surface modification of adsorbents – A review, *J. Environ. Manage.* 131 (2013) 363–374. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.09.034>.
- [195] J.-I. Lee, J.-K. Kang, S.-H. Hong, C.-G. Lee, S. Jeong, S.-J. Park, Thermally treated *Mytilus coruscus* shells for fluoride removal and their adsorption mechanism, *Chemosphere.* 263 (2021) 128328. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128328>.
- [196] C. Sairam Sundaram, N. Viswanathan, S. Meenakshi, Uptake of fluoride by nano-hydroxyapatite/chitosan, a bioinorganic composite, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 8226–8230. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.03.012>.
- [197] R. Bhaumik, N.K. Mondal, B. Das, P. Roy, K.C. Pal, C. Das, A. Baneerjee, J. kumar Datta, Eggshell Powder as an Adsorbent for Removal of Fluoride from Aqueous Solution: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies, *E-J. Chem.* 9 (2012) 1457–1480. <https://doi.org/10.1155/2012/790401>.
- [198] M. Jiménez-Reyes, M. Solache-Ríos, Sorption behavior of fluoride ions from aqueous solutions by hydroxyapatite, *J. Hazard. Mater.* 180 (2010) 297–302. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.04.030>.
- [199] A. Banihashemi, K. zare, V. Javanbakht, H. Mohammadifard, Calcium carbonate nanoparticles fabricated by a facile method based on the colloidal gas aphrons for removal of fluoride ions from aqueous solutions, *Mater. Chem. Phys.* 258 (2021) 123934. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123934>.

- [200] B. Nayak, A. Samant, R. Patel, P.K. Misra, Comprehensive Understanding of the Kinetics and Mechanism of Fluoride Removal over a Potent Nanocrystalline Hydroxyapatite Surface, *ACS Omega*. 2 (2017) 8118–8128. <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b00370>.
- [201] Z. Zhang, Y. Tan, M. Zhong, Defluorination of wastewater by calcium chloride modified natural zeolite, *Desalination*. 276 (2011) 246–252. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.03.057>.
- [202] W. Liang, L. Zhan, L. Piao, C. Rüssel, Fluoride removal performance of glass derived hydroxyapatite, *Mater. Res. Bull.* 46 (2011) 205–209. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2010.11.015>.
- [203] M. Zawar, R. Nazir, A. Hamid, E.C. Lima, M.R. Shah, Rapid defluoridation of drinking water by calcium carbonate nanoadsorbent: characterization, adsorption studies and application to real samples' treatment, *Water Supply*. 20 (2019) 667–678. <https://doi.org/10.2166/ws.2019.196>.
- [204] A.B. Nasr, K. Walha, F. Puel, D. Mangin, R.B. Amar, C. Charcosset, Precipitation and adsorption during fluoride removal from water by calcite in the presence of acetic acid, *Desalination Water Treat.* 52 (2014) 2231–2240. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.799441>.
- [205] J.P. Maity, C.-M. Hsu, T.-J. Lin, W.-C. Lee, P. Bhattacharya, J. Bundschuh, C.-Y. Chen, Removal of fluoride from water through bacterial-surfactin mediated novel hydroxyapatite nanoparticle and its efficiency assessment: Adsorption isotherm, adsorption kinetic and adsorption Thermodynamics, *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.* 9 (2018) 18–28. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2017.11.001>.
- [206] V.J. Inglezakis, M. Balsamo, F. Montagnaro, Liquid–Solid Mass Transfer in Adsorption Systems—An Overlooked Resistance?, *Ind. Eng. Chem. Res.* 59 (2020) 22007–22016. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c05032>.
- [207] Y.S. Ho, G. McKay, A Comparison of Chemisorption Kinetic Models Applied to Pollutant Removal on Various Sorbents, *Process Saf. Environ. Prot.* 76 (1998) 332–340. <https://doi.org/10.1205/095758298529696>.
- [208] H. Yuh-Shan, Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions, *Scientometrics*. 59 (2004) 171–177. <https://doi.org/10.1023/b:scie.0000013305.99473.cf>.
- [209] S. Lagergren, Zur Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe, *K. Sven. Vetenskapsakademiens*. 24 (1898) 1–39. <https://doi.org/10.1007/BF01501332>.
- [210] Y.S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem.* 34 (1999) 451–465. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5).
- [211] Y.-S. Ho, Review of second-order models for adsorption systems, *J. Hazard. Mater.* 136 (2006) 681–689. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.12.043>.
- [212] W.J. Weber, J.C. Morris, Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution, *J. Sanit. Eng. Div.* 89 (1963) 31–60.

- [213] Á. Balogh, G. Lente, J. Kalmár, I. Fábrián, Reaction Schemes That Are Easily Confused with a Reversible First-Order Reaction, *Int. J. Chem. Kinet.* 47 (2015) 773–782. <https://doi.org/10.1002/kin.20960>.
- [214] A.K. Bhattacharya, C. Venkobachar, Removal of Cadmium (II) by Low Cost Adsorbents, *J. Environ. Eng.* 110 (1984) 110–122. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(1984\)110:1\(110\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(1984)110:1(110)).
- [215] H.C. Thomas, Heterogeneous Ion Exchange in a Flowing System, *J. Am. Chem. Soc.* 66 (1944) 1664–1666. <https://doi.org/10.1021/ja01238a017>.
- [216] G.S. Bohart, E.Q. Adams, SOME ASPECTS OF THE BEHAVIOR OF CHARCOAL WITH RESPECT TO CHLORINE.1, *J. Am. Chem. Soc.* 42 (1920) 523–544. <https://doi.org/10.1021/ja01448a018>.
- [217] K.E. Bencala, Simulation of solute transport in a mountain pool-and-riffle stream with a kinetic mass transfer model for sorption, *Water Resour. Res.* 19 (1983) 732–738. <https://doi.org/10.1029/WR019i003p00732>.
- [218] A.M. Peers, Elovich adsorption kinetics and the heterogeneous surface, *J. Catal.* 4 (1965) 499–503. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(65\)90054-0](https://doi.org/10.1016/0021-9517(65)90054-0).
- [219] H. Moussout, H. Ahlafi, M. Aazza, H. Maghat, Critical of linear and nonlinear equations of pseudo-first order and pseudo-second order kinetic models, *Karbala Int. J. Mod. Sci.* 4 (2018) 244–254. <https://doi.org/10.1016/j.kijoms.2018.04.001>.
- [220] Z. Aly, G. A, S. N, H. T, Removal of aluminium from aqueous solutions using PAN-based adsorbents: characterisation, kinetics, equilibrium and thermodynamic studies., *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 21 (2013) 3972–3986. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2305-6>.
- [221] G. McKay, Y.S. Ho, J.C.Y. Ng, Biosorption of Copper from Waste Waters: A Review, *Sep. Purif. Methods.* 28 (1999) 87–125. <https://doi.org/10.1080/03602549909351645>.
- [222] Y.S. Ho, G. McKay, Sorption of dye from aqueous solution by peat, *Chem. Eng. J.* 70 (1998) 115–124. [https://doi.org/10.1016/S0923-0467\(98\)00076-1](https://doi.org/10.1016/S0923-0467(98)00076-1).
- [223] S.A. Idris, K.M. Alotaibi, T.A. Peshkur, P. Anderson, M. Morris, L.T. Gibson, Adsorption kinetic study: Effect of adsorbent pore size distribution on the rate of Cr (VI) uptake, *Microporous Mesoporous Mater.* 165 (2013) 99–105. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.08.001>.
- [224] M.-C. Shih, Kinetics of the batch adsorption of methylene blue from aqueous solutions onto rice husk: effect of acid-modified process and dye concentration, *Desalination Water Treat.* 37 (2012) 200–214. <https://doi.org/10.1080/19443994.2012.661273>.
- [225] M. Abunowara, S. Sufian, M.A. Bustam, M. Babar, U. Eldemerdash, R. Bencini, S. Ullah, M.A. Assiri, A.G. Al-Sehemi, A. Mukhtar, Experimental and theoretical investigations on kinetic mechanisms of low-pressure CO<sub>2</sub> adsorption onto Malaysian coals, *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 88 (2021) 103828. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2021.103828>.

- [226] C. Aharoni, F.C. Tompkins, Kinetics of Adsorption and Desorption and the Elovich Equation, in: D.D. Eley, H. Pines, P.B. Weisz (Eds.), *Adv. Catal.*, Academic Press, 1970: pp. 1–49. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)60563-5](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60563-5).
- [227] M.A. Al-Ghouti, D.A. Da'ana, Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review, *J. Hazard. Mater.* 393 (2020) 122383. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383>.
- [228] K.S.W. Sing, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984), *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603–619. <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>.
- [229] S. Gogoi, R.K. Dutta, Fluoride removal by hydrothermally modified limestone powder using phosphoric acid, *J. Environ. Chem. Eng.* 4 (2016) 1040–1049. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.01.004>.
- [230] W. Wei, R. Sun, J. Cui, Z. Wei, Removal of nitrobenzene from aqueous solution by adsorption on nanocrystalline hydroxyapatite, *Desalination.* 263 (2010) 89–96. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.06.043>.
- [231] I. Langmuir, THE CONSTITUTION AND FUNDAMENTAL PROPERTIES OF SOLIDS AND LIQUIDS. PART I. SOLIDS., *J. Am. Chem. Soc.* 38 (1916) 2221–2295. <https://doi.org/10.1021/ja02268a002>.
- [232] I. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids, *J. Frankl. Inst.* 183 (1917) 102–105. [https://doi.org/10.1016/S0016-0032\(17\)90938-X](https://doi.org/10.1016/S0016-0032(17)90938-X).
- [233] T.W. Weber, R.K. Chakravorti, Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers, *AIChE J.* 20 (1974) 228–238. <https://doi.org/10.1002/aic.690200204>.
- [234] T.A. Elbana, H. Magdi Selim, N. Akrami, A. Newman, S.M. Shaheen, J. Rinklebe, Freundlich sorption parameters for cadmium, copper, nickel, lead, and zinc for different soils: Influence of kinetics, *Geoderma.* 324 (2018) 80–88. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2018.03.019>.
- [235] C. Cherian, N.J. Kollannur, S. Bandipally, D.N. Arnepalli, Calcium adsorption on clays: effects of mineralogy, pore fluid chemistry and temperature., *Appl. Clay Sci.* 160 (2018) 282–289.
- [236] F. Li, X. Fang, Z. Zhou, X. Liao, J. Zou, B. Yuan, W. Sun, Adsorption of perfluorinated acids onto soils: Kinetics, isotherms, and influences of soil properties, *Sci. Total Environ.* 649 (2019) 504–514. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.209>.
- [237] J. Sun, X. Liu, F. Zhang, J. Zhou, J. Wu, A. Alsaedi, T. Hayat, J. Li, Insight into the mechanism of adsorption of phenol and resorcinol on activated carbons with different oxidation degrees, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 563 (2019) 22–30. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.11.042>.
- [238] H. Freundlich, Über die Adsorption in Lösungen, *Z. Für Phys. Chem.* 57U (1907) 385–470. <https://doi.org/10.1515/zpch-1907-5723>.

- [239] A.B.D. Nandiyanto, G.C.S. Girsang, R. Maryanti, R. Ragadhita, S. Anggraeni, F.M. Fauzi, P. Sakinah, A.P. Astuti, D. Usdiyana, M. Fiandini, M.W. Dewi, A.S.M. Al-Obaidi, Isotherm adsorption characteristics of carbon microparticles prepared from pineapple peel waste, *Commun. Sci. Technol.* 5 (2020) 31–39. <https://doi.org/10.21924/cst.5.1.2020.176>.
- [240] A.E. Ofomaja, Kinetic study and sorption mechanism of methylene blue and methyl violet onto manson, *Chem. Eng. J.* 143 (2008) 85–95. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.12.019>.
- [241] C. Aharoni, M. Ungarish, Kinetics of activated chemisorption. Part 2.—Theoretical models, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases.* 73 (1977) 456–464. <https://doi.org/10.1039/F19777300456>.
- [242] T.V. Tan, H.T.T. Nguyen, Activated Carbon based Rice Husk for Highly Efficient Adsorption of Methylene Blue: Kinetic and Isotherm, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 1092 (2021) 012078. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/1092/1/012078>.
- [243] Q. Hu, Z. Zhang, Application of Dubinin–Radushkevich isotherm model at the solid/solution interface: A theoretical analysis, *J. Mol. Liq.* 277 (2019) 646–648. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.01.005>.
- [244] R. Bhaumik, N.K. Mondal, Optimizing adsorption of fluoride from water by modified banana peel dust using response surface modelling approach, *Appl. Water Sci.* 6 (2016) 115–135. <https://doi.org/10.1007/s13201-014-0211-9>.
- [245] N. Ayawei, A.N. Ebelegi, D. Wankasi, Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms, *J. Chem.* (2017). <https://doi.org/10.1155/2017/3039817>.
- [246] X. Liu, J. Tian, Y. Li, N. Sun, S. Mi, Y. Xie, Z. Chen, Enhanced dyes adsorption from wastewater via Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles functionalized activated carbon, *J. Hazard. Mater.* 373 (2019) 397–407. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.03.103>.
- [247] E.C. Lima, A. Hosseini-Bandegharai, J.C. Moreno-Piraján, I. Anastopoulos, A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoof equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption, *J. Mol. Liq.* 273 (2019) 425–434. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.048>.
- [248] G. Bayramoglu, B. Altintas, M.Y. Arica, Adsorption kinetics and thermodynamic parameters of cationic dyes from aqueous solutions by using a new strong cation-exchange resin, *Chem. Eng. J.* 152 (2009) 339–346. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.04.051>.
- [249] V. Meilani, J.-I. Lee, J.-K. Kang, C.-G. Lee, S. Jeong, S.-J. Park, Application of aluminum-modified food waste biochar as adsorbent of fluoride in aqueous solutions and optimization of production using response surface methodology, *Microporous Mesoporous Mater.* 312 (2021) 110764. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110764>.

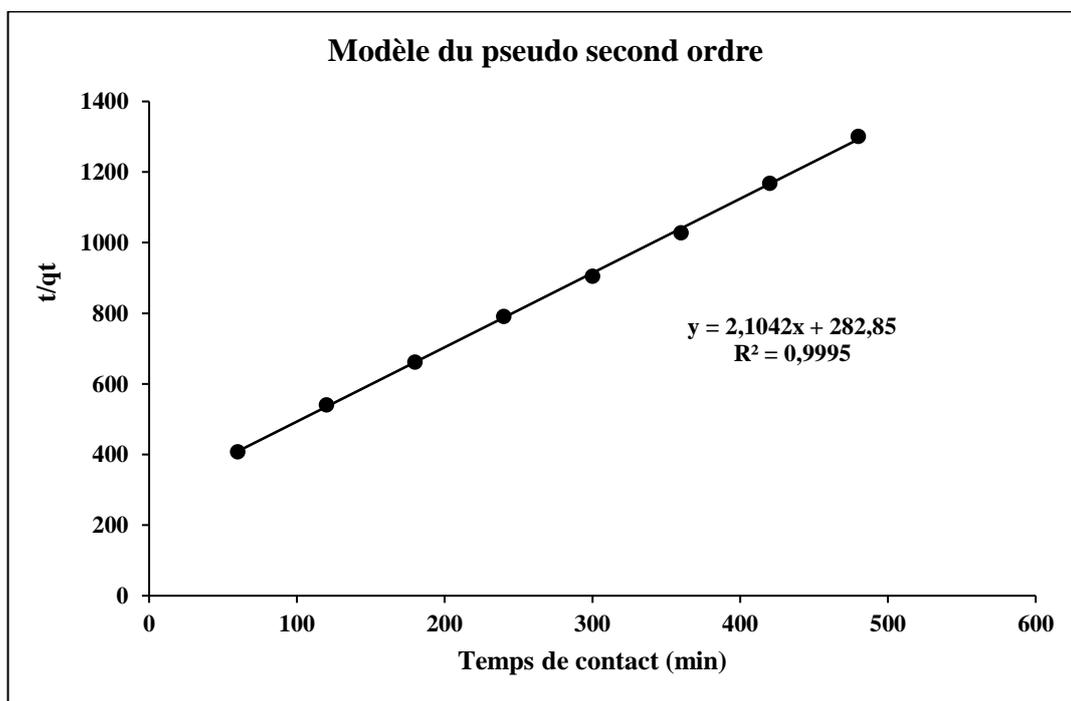
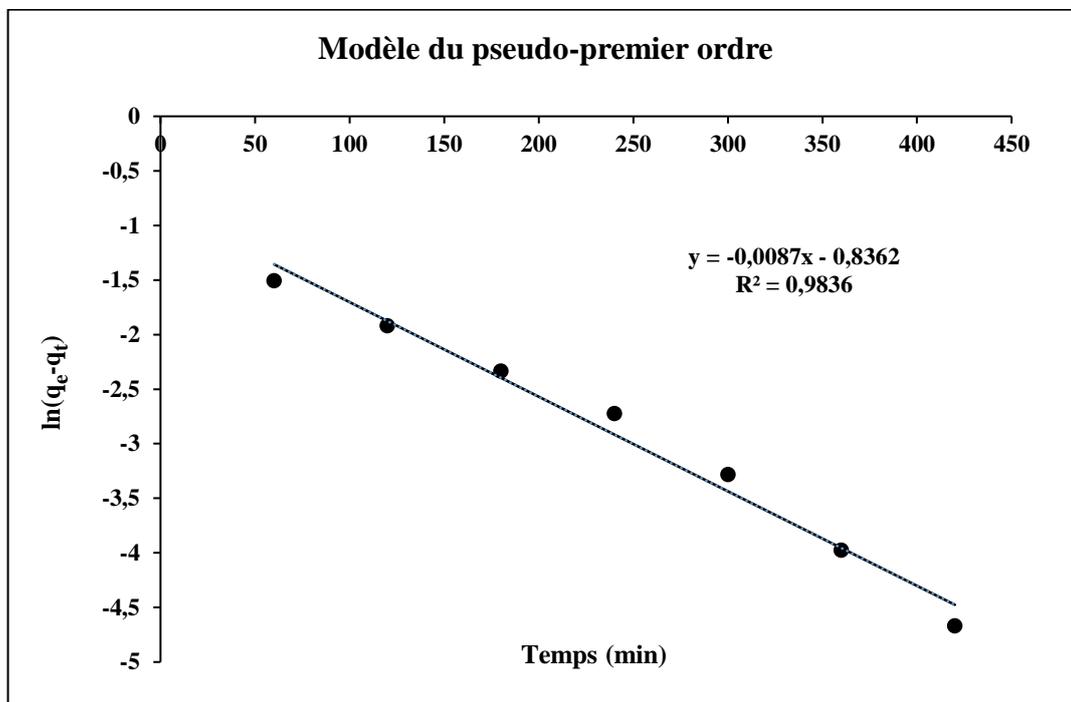
- [250] T. Akafu, A. Chimdi, K. Gomoro, Removal of Fluoride from Drinking Water by Sorption Using Diatomite Modified with Aluminum Hydroxide, *J. Anal. Methods Chem.* 2019 (2019). <https://doi.org/10.1155/2019/4831926>.
- [251] K.G.M.D. Abeykoon, S.P. Dunuweera, D.N.D. Liyanage, R.M.G. Rajapakse, Removal of fluoride from aqueous solution by porous Vaterite calcium carbonate nanoparticles, *Mater. Res. Express.* 7 (2020) 035009. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab7692>.
- [252] J. Ma, Y. Shen, C. Shen, Y. Wen, W. Liu, Al-doping chitosan–Fe(III) hydrogel for the removal of fluoride from aqueous solutions, *Chem. Eng. J.* 248 (2014) 98–106. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.02.098>.
- [253] N.K. Mondal, M. Kundu, Biosorption of Fluoride from Aqueous Solution Using Lichen and Its Ca-Pretreated Biomass, *Water Conserv. Sci. Eng.* 1 (2016) 143–160. <https://doi.org/10.1007/s41101-016-0009-8>.
- [254] A. Roy, J. Bhattacharya, Removal of Cu(II), Zn(II) and Pb(II) from water using microwave-assisted synthesized maghemite nanotubes, *Chem. Eng. J.* 211–212 (2012) 493–500. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.09.097>.
- [255] A. Roy, Microwave-assisted synthesis and characterization of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite and evaluating its efficiency in fluoride removal, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 608 (2021) 125574. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125574>.
- [256] R. Mohan, A.J. Bora, R.K. Dutta, Fluoride removal from water by lime-sludge waste., *Desalination Water Treat.* 112 (2018) 19–33. <https://doi.org/10.5004/dwt.2018.21918>.
- [257] Y. He, L. Zhang, X. An, G. Wan, W. Zhu, Y. Luo, Enhanced fluoride removal from water by rare earth (La and Ce) modified alumina: Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and mechanism, *Sci. Total Environ.* 688 (2019) 184–198. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.175>.
- [258] X. Borgohain, A. Boruah, G.K. Sarma, Md.H. Rashid, Rapid and extremely high adsorption performance of porous MgO nanostructures for fluoride removal from water, *J. Mol. Liq.* 305 (2020) 112799. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112799>.
- [259] A. Jeyaseelan, Mu. Naushad, T. Ahamad, N. Viswanathan, Design and development of amine functionalized iron based metal organic frameworks for selective fluoride removal from water environment, *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (2021) 104563. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104563>.
- [260] L. Wu, X. Lin, X. Zhou, X. Luo, Removal of uranium and fluorine from wastewater by double-functional microsphere adsorbent of SA/CMC loaded with calcium and aluminum, *Appl. Surf. Sci.* 384 (2016) 466–479. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.05.056>.
- [261] H. Aloulou, A. Ghorbel, W. Aloulou, R. Ben Amar, S. Khemakhem, Removal of fluoride ions (F<sup>-</sup>) from aqueous solutions using modified Turkish zeolite with quaternary ammonium, *Environ. Technol.* 42 (2021) 1353–1365. <https://doi.org/10.1080/09593330.2019.1668863>.

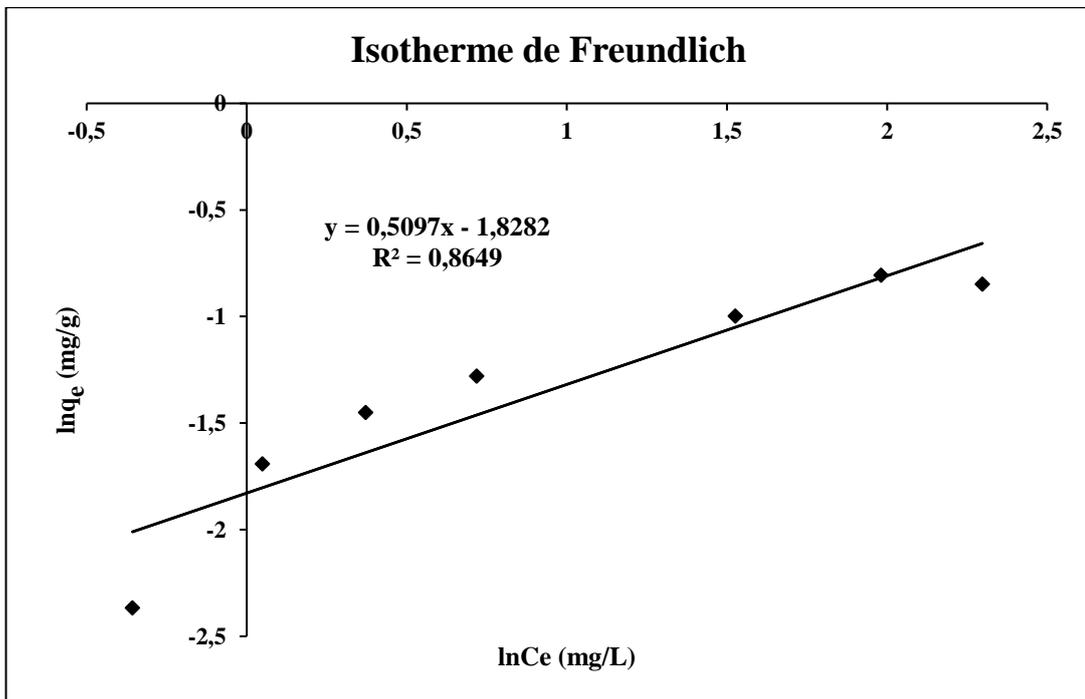
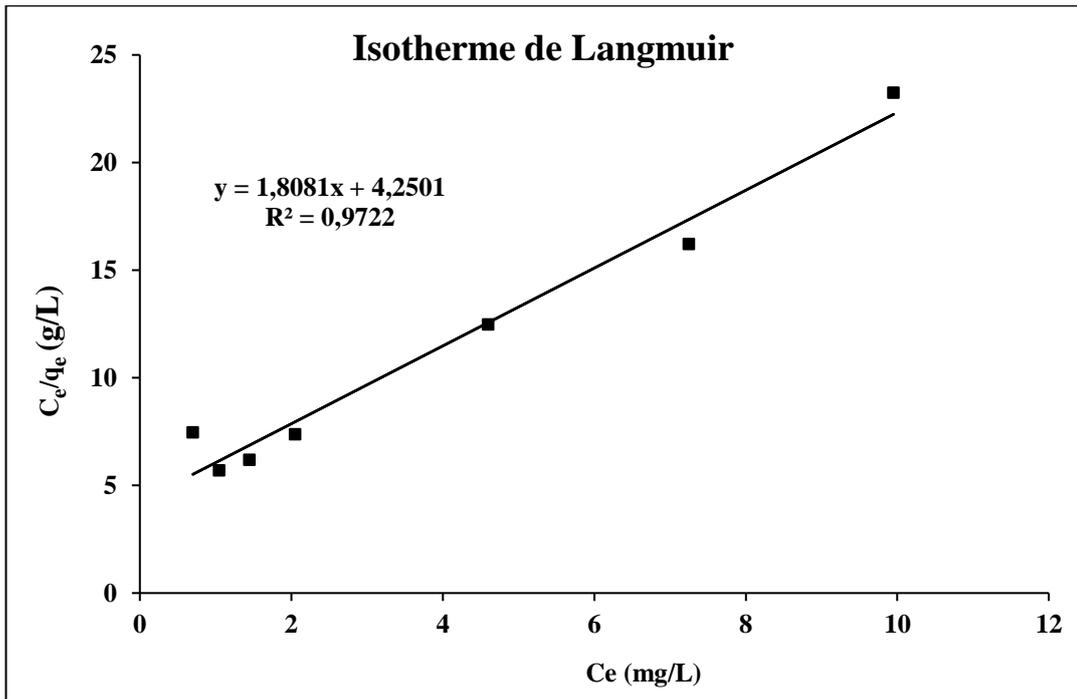
- [262] M.K. Naskar, Preparation of colloidal hydrated alumina modified NaA zeolite derived from rice husk ash for effective removal of fluoride ions from water medium, *J. Asian Ceram. Soc.* 8 (2020) 437–447. <https://doi.org/10.1080/21870764.2020.1749375>.
- [263] M.V. Lopez-Ramon, F. Stoeckli, C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marin, On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques, *Carbon.* 37 (1999) 1215–1221. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00317-0](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00317-0).
- [264] Jean Rodier, *L'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer*, 9<sup>ème</sup> édition, Paris, 2009.
- [265] B. Subramanyam, A. Das, Linearized and non-linearized isotherm models comparative study on adsorption of aqueous phenol solution in soil, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 6 (2009) 633–640. <https://doi.org/10.1007/BF03326104>.
- [266] A.K. Shakya, R. Bhande, P.K. Ghosh, A practical approach on reuse of drinking water treatment plant residuals for fluoride removal, *Environ. Technol.* 0 (2019) 1–13. <https://doi.org/10.1080/09593330.2019.1588383>.
- [267] X. Luo, X. Song, Y. Cao, L. Song, X. Bu, Investigation of calcium carbonate synthesized by steamed ammonia liquid waste without use of additives, *RSC Adv.* 10 (2020) 7976–7986. <https://doi.org/10.1039/C9RA10460G>.
- [268] R.-J. Qi, Y.-J. Zhu, Microwave-Assisted Synthesis of Calcium Carbonate (Vaterite) of Various Morphologies in Water–Ethylene Glycol Mixed Solvents, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 8302–8306. <https://doi.org/10.1021/jp060939s>.
- [269] Y. Wang, Y.X. Moo, C. Chen, P. Gunawan, R. Xu, Fast precipitation of uniform CaCO<sub>3</sub> nanospheres and their transformation to hollow hydroxyapatite nanospheres, *J. Colloid Interface Sci.* 352 (2010) 393–400. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.08.060>.
- [270] Y. Mori, T. Enomae, A. Isogai, Preparation of pure vaterite by simple mechanical mixing of two aqueous salt solutions, *Mater. Sci. Eng. C.* 29 (2009) 1409–1414. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2008.11.009>.
- [271] S.K. Nath, R.K. Dutta, Acid-enhanced limestone defluoridation in column reactor using oxalic acid, *Process Saf. Environ. Prot.* 90 (2012) 65–75. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2011.07.001>.
- [272] J.-I. Lee, S.-H. Hong, C.-G. Lee, S.-J. Park, Experimental and model study for fluoride removal by thermally activated sepiolite, *Chemosphere.* 241 (2020) 125094. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125094>.
- [273] C. Pandurangappa, B.N. Lakshminarasappa, B.M. Nagabhushana, Synthesis and characterization of CaF<sub>2</sub> nanocrystals, *J. Alloys Compd.* 489 (2010) 592–595. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.09.118>.
- [274] C.-C. Wu, S.-T. Huang, T.-W. Tseng, Q.-L. Rao, H.-C. Lin, FT-IR and XRD investigations on sintered fluoridated hydroxyapatite composites, *J. Mol. Struct.* 979 (2010) 72–76. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2010.06.003>.

- [275] H. Qiu, C. Ling, R. Yuan, F. Liu, A. Li, Bridging effects behind the coadsorption of copper and sulfamethoxazole by a polyamine-modified resin, *Chem. Eng. J.* 362 (2019) 422–429. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.043>.
- [276] T.L. Tan, P.A. Krusnamurthy, H. Nakajima, S.A. Rashid, Adsorptive, kinetics and regeneration studies of fluoride removal from water using zirconium-based metal organic frameworks, *RSC Adv.* 10 (2020) 18740–18752. <https://doi.org/10.1039/D0RA01268H>.
- [277] D. Zhang, H. Luo, L. Zheng, K. Wang, H. Li, Y. Wang, H. Feng, Utilization of waste phosphogypsum to prepare hydroxyapatite nanoparticles and its application towards removal of fluoride from aqueous solution, *J. Hazard. Mater.* 241–242 (2012) 418–426. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.09.066>.
- [278] L.E.L. Hammari, A. Laghzil, P. Barboux, K. Lahlil, A. Saoiabi, Retention of fluoride ions from aqueous solution using porous hydroxyapatite. Structure and conduction properties, *J. Hazard. Mater.* 114 (2004) 41–44. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.06.032>.
- [279] S. Raghav, D. Kumar, Comparative kinetics and thermodynamic studies of fluoride adsorption by two novel synthesized biopolymer composites, *Carbohydr. Polym.* 203 (2019) 430–440. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.09.054>.
- [280] Z. Wang, J. Su, X. Hu, A. Ali, Z. Wu, Isolation of biosynthetic crystals by microbially induced calcium carbonate precipitation and their utilization for fluoride removal from groundwater, *J. Hazard. Mater.* 406 (2021) 124748. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124748>.
- [281] M. Islam, P. Chandra Mishra, R. Patel, Physicochemical characterization of hydroxyapatite and its application towards removal of nitrate from water, *J. Environ. Manage.* 91 (2010) 1883–1891. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.04.013>.

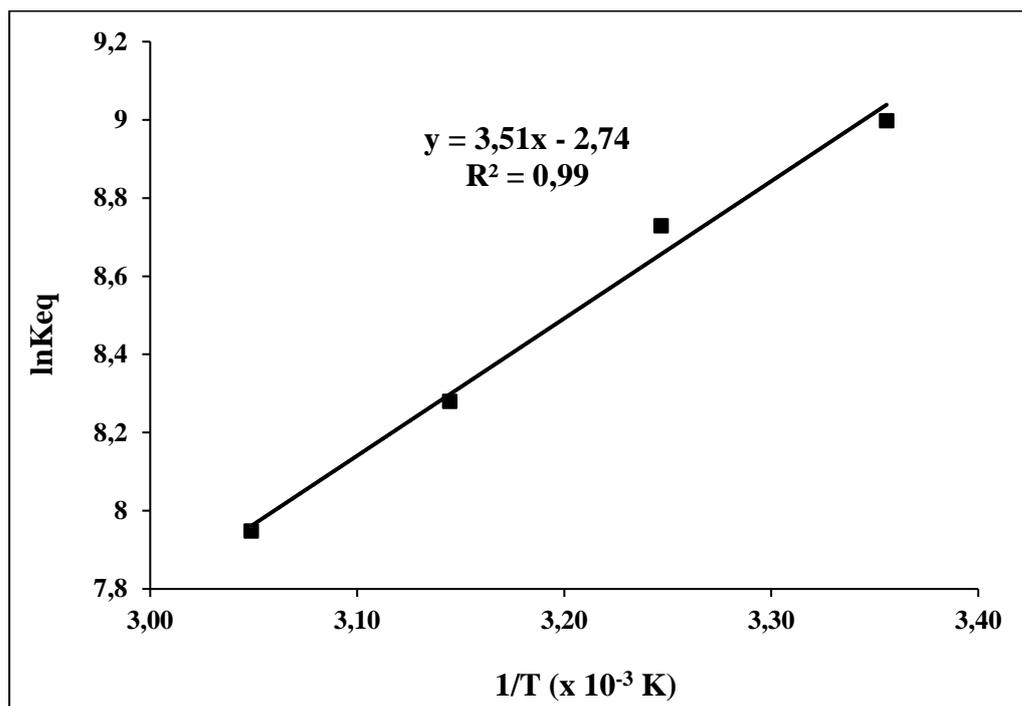
# **ANNEXES**

## ANNEXE 1 : Régressions linéaires

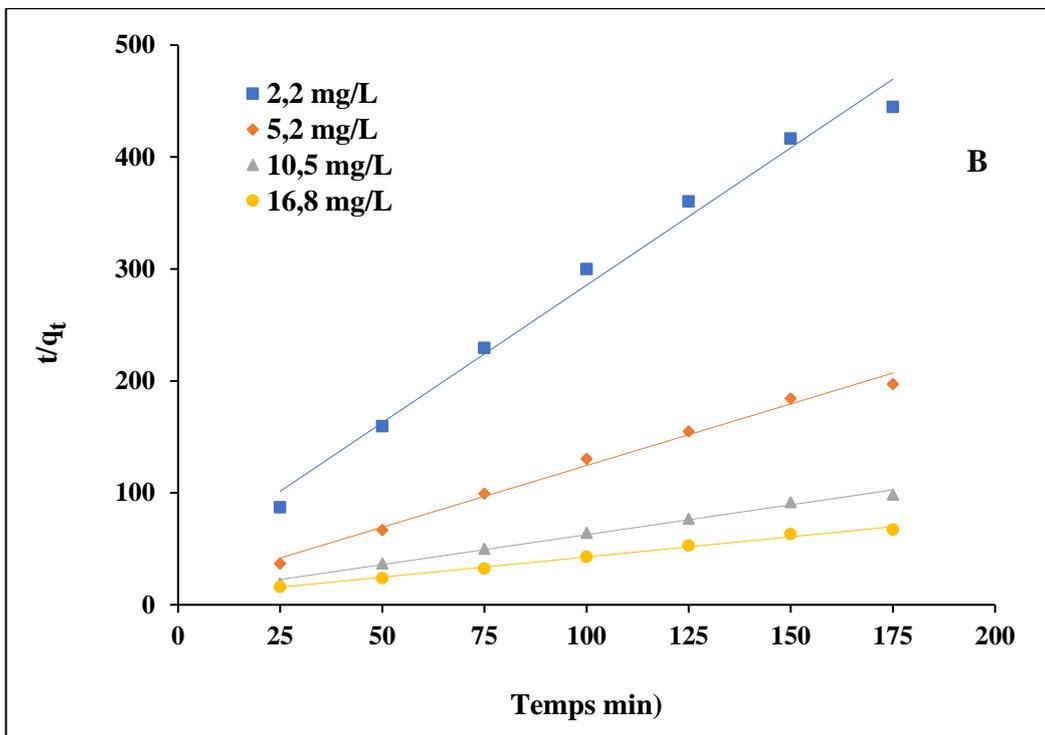
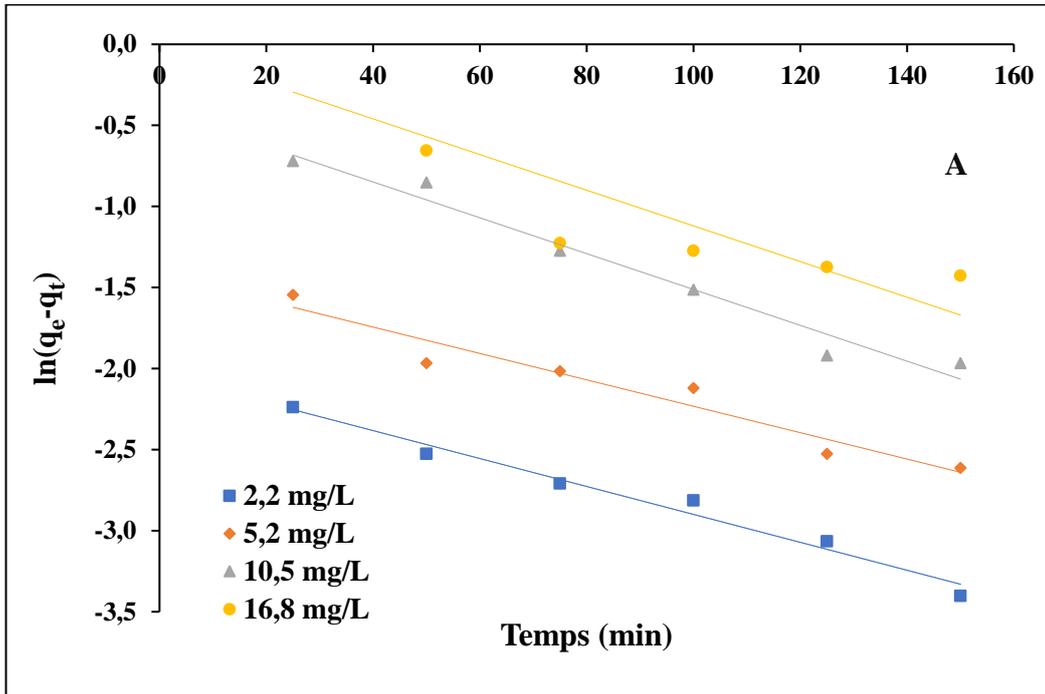


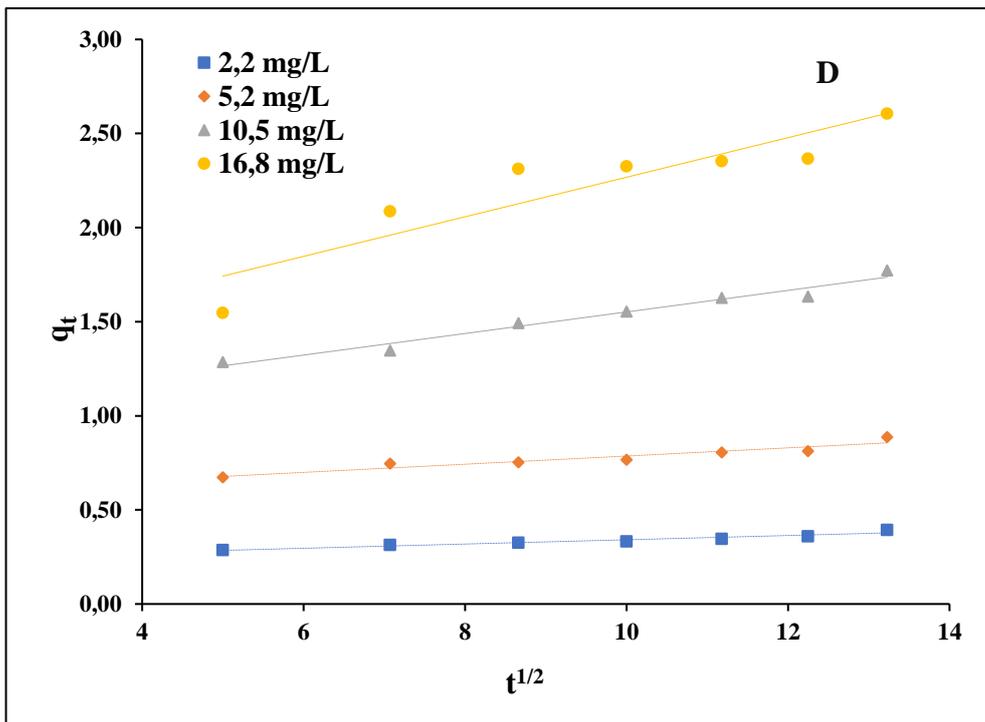
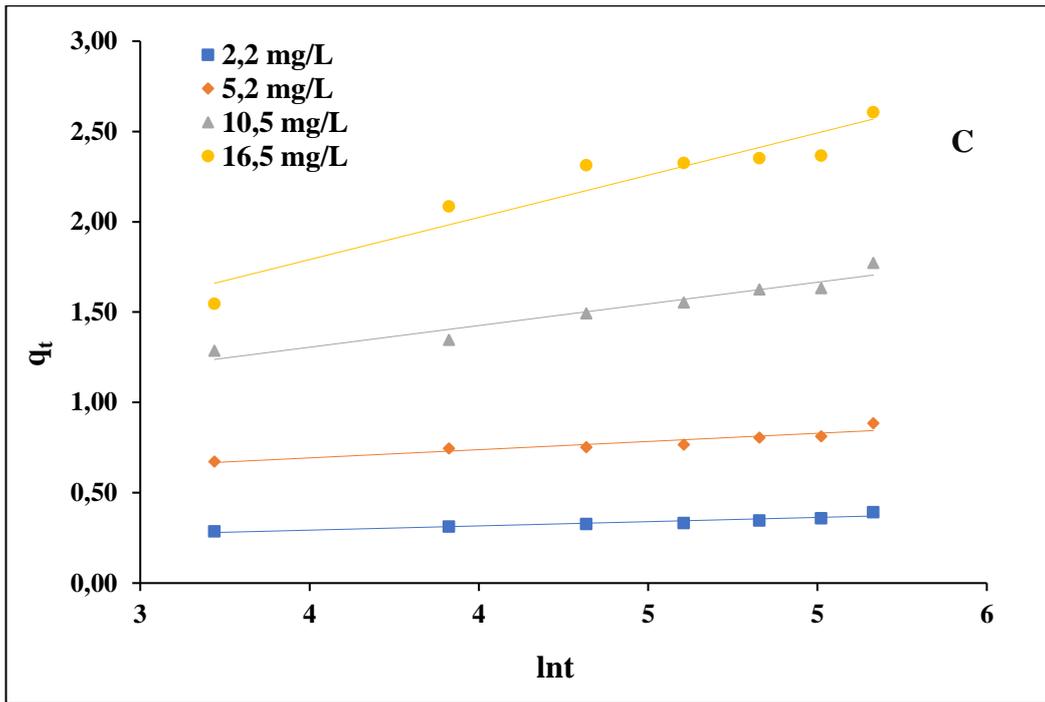


- Variation de  $\ln K_{eq}$  en fonction de  $1/T$



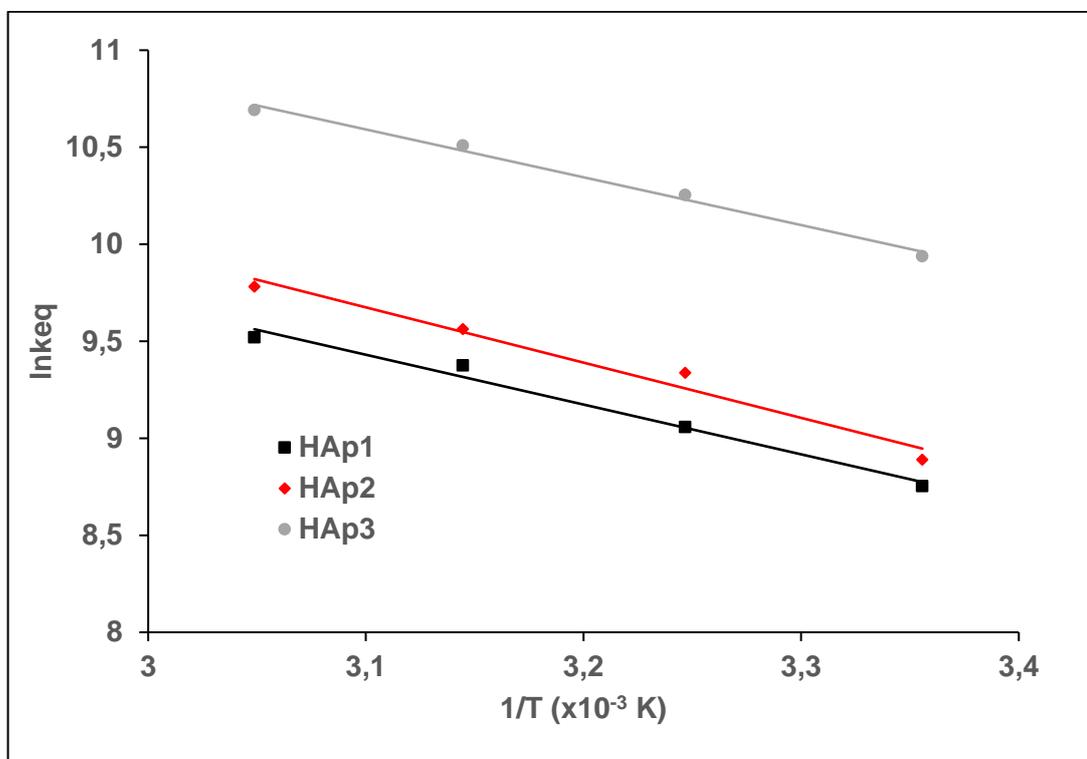
## ANNEXE 2 : Modèles cinétiques d'adsorption



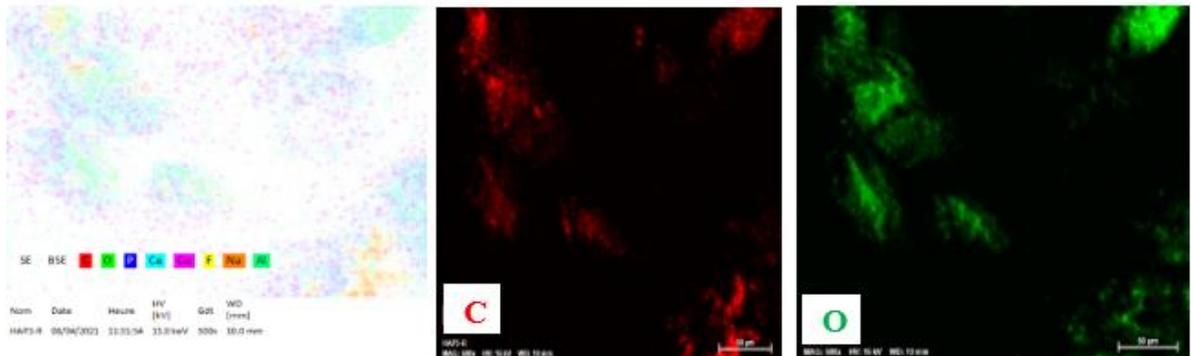
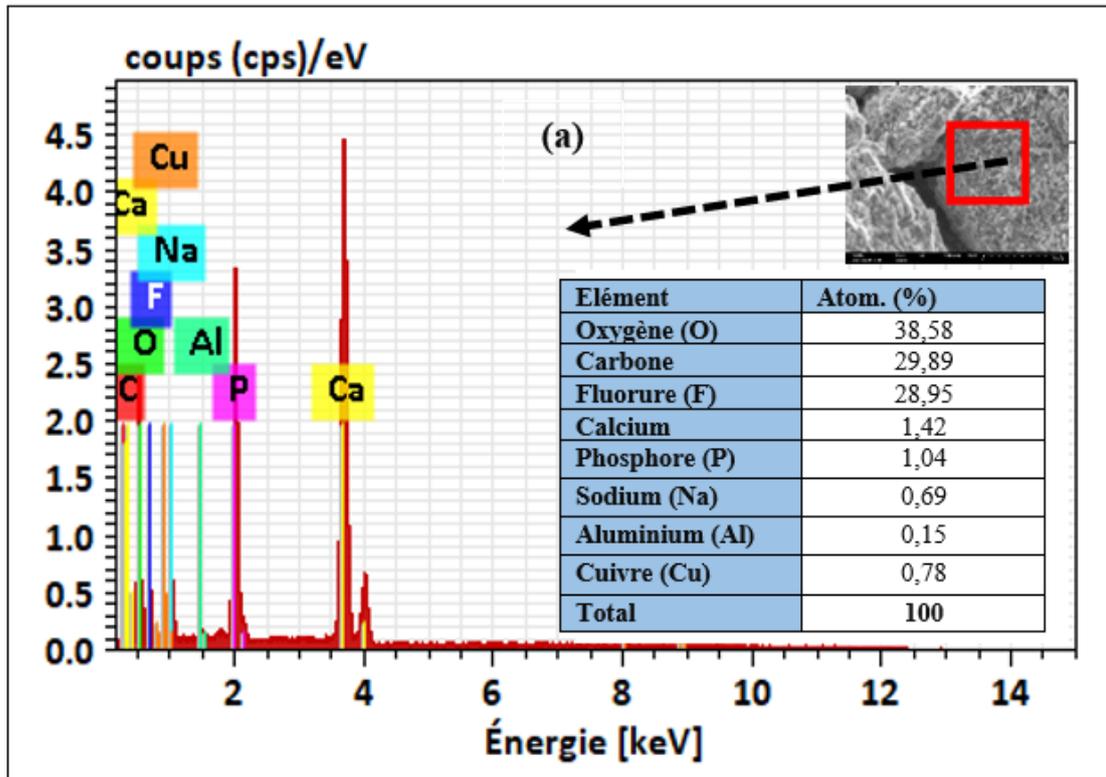


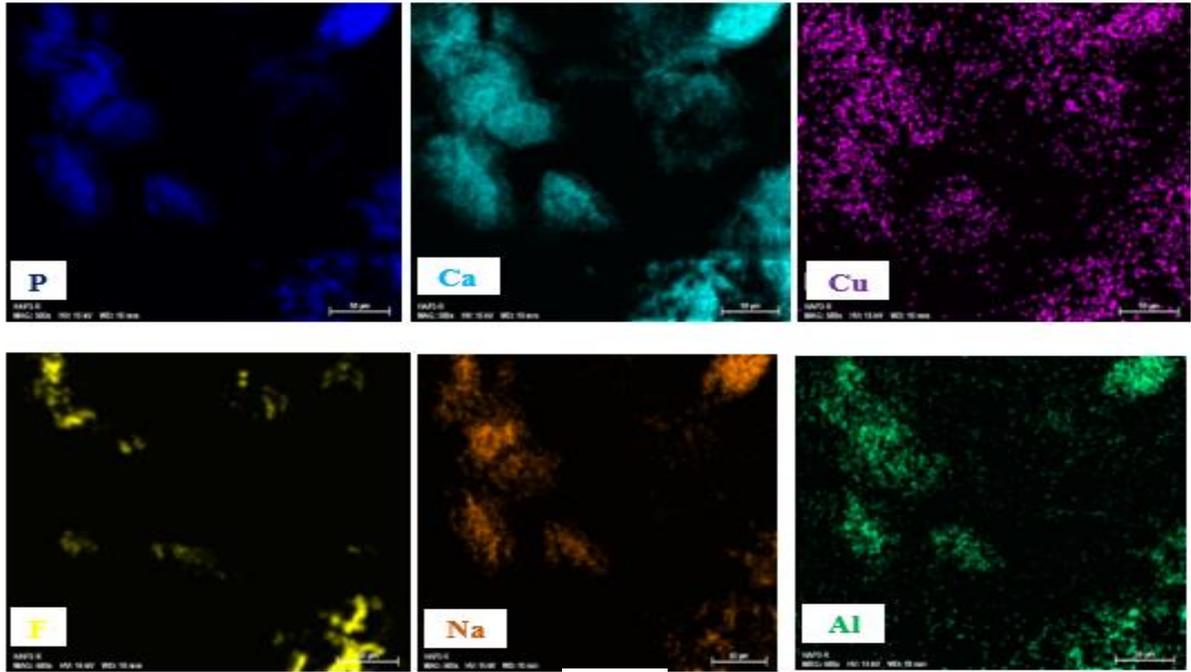
Modèles cinétiques de pseudo-premier ordre (A), de pseudo-second ordre (B), d'Elovich (C) et de diffusion intraparticulaire (D) d'adsorption des ions fluorures

- Variation de  $\ln K_{eq}$  en fonction de  $1/T$  pour les différents adsorbants



- Adsorption des ions fluorures sur HAp3





(b)

Spectre à rayons X à dispersion d'énergie (EDS) de HAp-F (a) et cartographie des éléments chimiques de HAp-F (b)

### ANNEXE 3 : Productions scientifiques et formations

#### ARTICLE PUBLIE DE LA THESE

**N'Zébo Sylvestre Yapo, Bi Gouessé Henri Briton, Sadat Aw, Laurence Reinert, Patrick Drogui & Kopoin Adouby** (2021). Bivalve shells (*Corbula trigona*) as a new adsorbent for the defluoridation of groundwater by adsorption-precipitation, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 56: 6, 694-704.

#### COMMUNICATIONS ORALES ET POSTER

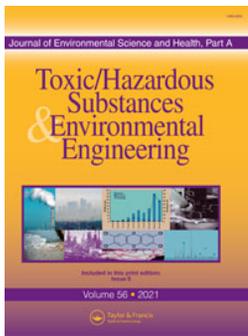
- 1) **N'Zébo Sylvestre Yapo, Aw Sadat, Adouby Kopoin**, Elimination des ions fluorures dans les eaux souterraines destinées à la consommation humaine à partir de l'argile smectique, Doctoriales 03 au 06 juillet 2018 à Yamoussoukro.
- 2) **Yapo N'Zébo Sylvestre, Aw Sadat, Adouby Kopoin**, Préparation du charbon actif à base de coque de noix de palmier à l'huile, Doctoriales 10 au 14 juin 2019 à Yamoussoukro.
- 3) **Yapo N'Zébo Sylvestre, Aw Sadat, Adouby Kopoin**, Elimination des ions fluorures dans les eaux souterraines destinées à la consommation humaine à l'aide du charbon actif, 20<sup>èmes</sup> Journées Scientifiques Annuelles de la SOACHIM, 06 au 09 Août à Bamako (Mali).
- 4) **Yapo N'Zébo Sylvestre, Aw Sadat, Adouby Kopoin**, Mise au point d'un procédé d'élimination des ions fluorures dans les eaux souterraines consommées dans le Centre Ouest (Côte d'Ivoire), Doctoriales en ligne organisées par l'Ecole Doctorale de l'INP-HB, 30 juillet 2020.
- 5) **N'Zébo Sylvestre Yapo, Bi Gouessé Henri Briton, Sadat Aw, Laurence Reinert, Patrick Drogui, Kouassi Benjamin Yao, Kopoin Adouby**, Elimination du fluorure des eaux souterraines à l'aide de coquilles de bivalves (*Corbula trigona*), 1<sup>er</sup> symposium virtuel de l'Est du Canada sur la qualité de l'eau, 06 novembre 2020.
- 6) **N'Zébo Sylvestre Yapo, Bi Gouessé Henri Briton, Sadat Aw, Laurence Reinert, Patrick Drogui, Kouassi Benjamin Yao, Kopoin Adouby**, Influence des ions coexistants sur l'élimination du fluorure présent dans les eaux destinées à la consommation humaine à l'aide de la poudre de coquille de *Corbula trigona* régénérée, Doctoriales organisées en ligne, par le Réseau d'Excellence des Sciences de l'Ingénieur de la Francophonie (RESCIF), 19 mai 2021.

- 7) **N'Zébo Sylvestre Yapo, Sadat Aw, Bi Guouessé Henri Briton, Laurence Reinert, Kouassi Benjamin Yao, Patrick Drogui, Kopoin Adouby**, Valorisation des déchets de coquilles de bivalve (*Corbula trigona*) en hydroxyapatite pour la défluoruration des eaux souterraines destinées à la consommation humaine : Application aux eaux de Boguédia (Côte d'Ivoire), Doctoriales 01 au 04 juin 2021 à Yamoussoukro, **Prix du Meilleur Poster**.
- 8) **N'Zébo Sylvestre Yapo, Bi Guouessé Henri Briton, Sadat Aw, Laurence Reinert, Patrick Drogui, Kouassi Benjamin Yao, Kopoin Adouby**, Elimination des ions fluorures dans les eaux souterraines destinées à la consommation humaine à partir de la poudre de coquille de *Corbula trigona* régénérée, 21<sup>èmes</sup> Journées Scientifiques Annuelles de la SOACHIM, 10 au 13 Août 2021 à Niamey (Niger), **Prix de la Meilleure Communication du Groupe Thématique 5 (GT5)** : Eau, Energie, Environnement et Mines Ouest-africains et **Prix de la Meilleure Communication Masculine de tous les Groupes Thématiques**.
- 9) **N'Zébo Sylvestre Yapo, Sadat Aw, Bi Guouessé Henri Briton, Laurence Reinert, Patrick Drogui, Kouassi Benjamin Yao, Kopoin Adouby**, Effet des ions co-existants sur la défluoruration des eaux destinées à la consommation humaine à l'aide de la poudre de coquilles de bivalves modifiée, 9<sup>ème</sup> Edition des Doctoriales 2iE, 14 au 15 Décembre 2021 à Ouagadougou (Burkina Faso).

## FORMATIONS

- 1) Séminaire de formation sur le Thème : « **Sensibilisation à la qualité et à la métrologie FP-SE-en** », INP-HB de Yamoussoukro, 18 octobre 2018.
- 2) Formation en ligne ouverte et massive organisée par l'Institut de la Francophonie pour le Développement Durable (IFDD) sur le thème : « **Comprendre et analyser les enjeux et les actions du développement durable** », 10 décembre au 19 mars 2020.
- 3) Formation en ligne ouverte et massive organisée par l'Institut de la Francophonie pour le Développement Durable (IFDD) sur le thème : « **Mécanisme de mise en œuvre du droit de l'environnement** », 01 juin au 14 août 2020.
- 4) Formation en ligne ouverte et massive organisée par la RSE avec les Pays en développement (RSE et PED) sur le thème : « **Cadres législatifs et systèmes de gestion environnementale** », 07 octobre 2021.

- 5) Séminaire de formation sur le Thème : « **Ressources Documentaires, Rédaction et Publication d'articles scientifiques** », INP-HB de Yamoussoukro, 26 au 30 novembre 2021.



## Bivalve shells (*Corbula trigona*) as a new adsorbent for the defluoridation of groundwater by adsorption-precipitation

N'Zébo Sylvestre Yapo, Bi Guouessé Henri Briton, Sadat Aw, Laurence Reinert, Patrick Drogui & Kopoin Adouby

To cite this article: N'Zébo Sylvestre Yapo, Bi Guouessé Henri Briton, Sadat Aw, Laurence Reinert, Patrick Drogui & Kopoin Adouby (2021) Bivalve shells (*Corbula trigona*) as a new adsorbent for the defluoridation of groundwater by adsorption-precipitation, Journal of Environmental Science and Health, Part A, 56:6, 694-704, DOI: [10.1080/10934529.2021.1917937](https://doi.org/10.1080/10934529.2021.1917937)

To link to this article: <https://doi.org/10.1080/10934529.2021.1917937>



Published online: 13 May 2021.



Submit your article to this journal [↗](#)



Article views: 47



View related articles [↗](#)



View Crossmark data [↗](#)



## Bivalve shells (*Corbula trigona*) as a new adsorbent for the defluoridation of groundwater by adsorption-precipitation

N'Zébo Sylvestre Yapo<sup>a</sup>, Bi Gouessé Henri Briton<sup>a</sup> , Sadat Aw<sup>a</sup>, Laurence Reinert<sup>b</sup>, Patrick Drogui<sup>c</sup>, and Kopoin Adouby<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Laboratoire des Procédés Industriels de Synthèse, de l'Environnement et des Energies Nouvelles (LAPISEN); Institut National Polytechnique Félix Houphouët-Boigny, Yamoussoukro, Côte d'Ivoire; <sup>b</sup>Environnements Dynamiques Territoires Montagnes (EDYTEM), Université Savoie Mont Blanc, Chambéry, France; <sup>c</sup>Institut National de la Recherche Scientifique (INRS Eau Terre et Environnement), Université du Québec, Québec City, Canada

### ABSTRACT

Defluoridation of groundwater was performed in a batch reactor using bivalve shell powder (BSP) as adsorbent. The physicochemical characteristics of BSP, studied by Fourier Transform Infrared, X-ray Diffraction and Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry after dissolution, have shown that BSP was mainly composed of crystalline CaCO<sub>3</sub> (~97.8%). The effects of pH, initial fluoride concentration, adsorbent dose and contact time on the adsorption capacity of BSP were investigated. For an initial fluoride concentration of 2.2 mg/L and with 16 g/L of BSP, after 8 hours of treatment, 27.3% were eliminated at pH 7.5 versus 68% at pH 3, highlighting the efficiency of the adsorption process. The difference in adsorption capacity as a function of pH was correlated to the pHPzc of the BSP, which was equal to 8.2. Thus, at pH below pHPzc, electrostatic attraction between the fluoride anions and the positively charged adsorbent could justify the adsorption mechanism. Fittings of experimental data have evidenced that the adsorption kinetics were of pseudo-second order whereas the adsorption isotherms were of Langmuir type. The chemical precipitation of calcium fluoride was also revealed to occur upon release of Ca<sup>2+</sup> from partial dissolution of CaCO<sub>3</sub> in acidic conditions.

### ARTICLE HISTORY

Received 29 September 2020  
Accepted 5 April 2021

### KEYWORDS

Groundwater; fluoride; bivalve shells; adsorption; precipitation

## Introduction

Fluorine is the thirteenth most abundant element in the earth's crust.<sup>[1]</sup> Its leaching by rainwater leads to fluoride contamination of both surface and groundwater.<sup>[2]</sup> In addition to this natural source, the industrial sector constitutes a significant anthropogenic source.<sup>[3]</sup> In Africa, mainly in countries of the East African Rift Valley such as Ethiopia, Uganda, Kenya and Tanzania, surface and groundwater have high fluoride concentrations.<sup>[4]</sup> The presence of fluorides in drinking water can have both beneficial and adverse effects on human health depending on the concentration. Low levels (0.4–1.0 mg/L) promote normal bone mineralization and calcification of tooth enamel,<sup>[5,6]</sup> while excessive doses result in dental and skeletal fluorosis when exposure is prolonged.<sup>[7]</sup> Other adverse effects, including cancer, digestive and nervous disorders (due to hydrofluoric acid formation in the stomach), decreased hemoglobin levels, reduced immunity, urinary and respiratory problems, female infertility and Alzheimer's syndrome have also been reported.<sup>[8–11]</sup> The work of Xia et al.,<sup>[11]</sup> has revealed that more than 200 million people are victim of illnesses related to the consumption of water loaded with fluorides. This has led the World Health Organization (WHO) to recommend less than

1.5 mg/L of fluoride in water intended for human consumption.<sup>[12]</sup>

To reach the recommended values, many defluoridation techniques such as nanofiltration,<sup>[13]</sup> reverse osmosis,<sup>[14]</sup> electro dialysis<sup>[15]</sup> and electrocoagulation<sup>[16]</sup> have been developed. These processes are very effective in achieving the limit values prescribed by the WHO but they are expensive and require regular regeneration by cleaning the filter membranes and electrodes.<sup>[17]</sup>

In recent years, several studies have explored various alternative and cheaper solutions involving different materials such as zeolite,<sup>[18]</sup> calcium aluminate,<sup>[19]</sup> cuttlefish bone char,<sup>[20]</sup> activated colliery shale,<sup>[21]</sup> aluminum coated bauxite,<sup>[22]</sup> red mud,<sup>[23]</sup> kaolinite,<sup>[24]</sup> rice husk,<sup>[25]</sup> silica,<sup>[26]</sup> magnetic agro-based,<sup>[27]</sup> calcinated sludge,<sup>[28]</sup> *Mytilus coruscus* shells,<sup>[29]</sup> montmorillonite clay,<sup>[30]</sup> waste peanut hull,<sup>[31]</sup> orange-waste gel,<sup>[32]</sup> and calcite<sup>[33]</sup> to remove fluoride ions from drinking water. Bivalve shells have also proven their effectiveness in removing pollutants dispersed in aqueous solutions. They are nontoxic compounds<sup>[34]</sup> and available in abundance on marine beaches as unrecovered waste. In adsorption of pollutants in aqueous solution, bivalve shells would be profitable and recyclable because of its richness in calcium carbonate<sup>[35]</sup> which promotes precipitation and



Figure 1. Bivalve shells (*Corbula trigona*).

adsorption reactions.<sup>[36]</sup> Recently, bivalve shells have been the subject of several research works for the removal of thorium,<sup>[37]</sup> Congo red dye and copper(II) ions,<sup>[28]</sup> malachite green,<sup>[38]</sup> phosphorus,<sup>[39]</sup> and methylene blue<sup>[35]</sup> from aqueous solutions. To the best of our knowledge, no studies have been reported in the literature on the use of bivalve shells for the defluoridation of groundwater intended for human consumption.

The objective of this work is to study the removal of fluoride from groundwater using bivalve shell powder (BSP), in order to further propose a new green solution, using nontoxic adsorbent materials, for water purification. In order to understand the mechanisms of fluoride removal by this adsorbent, it has been fully characterized by Fourier Transform Infrared (FTIR), X-ray Diffraction (XRD) and Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) after dissolution. Its pH of point of zero charge (pHpzc) was also determined. Using the batch method, the pH, adsorbent dose, and initial fluoride concentration effects were studied, as well as the defluoridation kinetics and isotherms. The pseudo-first order/pseudo-second order kinetic models and the Langmuir/Freundlich models were used for kinetics and isotherms fittings, respectively. The thermodynamic parameters of the adsorption reaction at different temperatures were then examined. Finally, the reuse of BSP was also the subject of this study.

## Materials and methods

### Preparation of BSP

About 100 g of bivalve shells (*Corbula trigona*, Fig. 1), collected from the edge of the Aby lagoon (Ivory Coast) were immersed in 200 mL of hydrogen peroxide (15 wt. %) for 24 hours to oxidize impurities. After filtration, the shells were washed several times with distilled water before being dried overnight in an oven at 105 °C and further cooled in a desiccator. These shells were then crushed and ground in a porcelain mortar. The powder was sieved to collect the particles of sizes ranging between 100 and 250 μm.

### Characterization of BSP

The mass content of CaCO<sub>3</sub> in the dry product was obtained by complexometric titration with EDTA.<sup>[40]</sup> The

free water content was obtained by drying BSP at 105 °C followed by weighing after cooling in a desiccator. To find out the insoluble fraction, calcined BSP (at 1000 °C) was contacted with a hydrochloric acid solution (37% purity) for 24 hours. The toxic substances (arsenic, cadmium, chromium, mercury, nickel, lead, antimony, selenium) were determined by ICP-OES after dissolution of BSP in acidic medium (HCl).

The nature of the crystalline phases composing BSP was determined by XRD using a Rigaku D/max 2500 diffractometer (40 kV, 200 mA, CuKα<sub>1</sub>; λ = 1.5406 Å, scan rate of 4 min<sup>-1</sup>) for 2θ ranging from 20 to 80°. A Tensor-type (Bruker) FTIR spectrometer was used in ATR mode to identify BSP functional groups in the 4000 to 400 cm<sup>-1</sup> range. The pH<sub>pzc</sub> (i.e., the pH at which the overall electrical charge on the surface of the material equals zero) was determined according to the method described by Lopez-Ramon et al.<sup>[41]</sup> Six 0.01 mol/L NaCl solutions of initial pH (pH<sub>i</sub>) between 2 and 10 (adjusted either by adding 0.1 mol/L NaOH or HCl and measured with an XL250 pH/Ionometer) were first prepared. Then 0.1 g of BSP was dispersed into 20 mL of each solution and kept under magnetic stirring for 48 hours. The solutions were then filtered using a 0.45 μm Whatman filter. The final pH (pH<sub>f</sub>) was measured and pH<sub>pzc</sub> value was determined as the point at which the curve ΔpH = (pH<sub>f</sub> - pH<sub>i</sub>) versus pH<sub>i</sub> crossed the x-axis. The morphology and elemental mapping of the adsorbent surface before and after recycling, were studied using a SH 4000 M HIROX SEM/EDX apparatus.

### Groundwater

Groundwater from a drilling in Daloa (Ivory Coast) was sampled in one-liter polyethylene bottles. The samples were kept at 4 °C in a well-closed cooler to avoid any variation in chemical composition. The fluoride concentration was determined potentiometrically using an XL250 pH/Ionometer. A Total Ionic Strength Adjustment Buffer (TISAB) was added to the samples and standards to avoid complexation of fluoride ions with polyvalent cations.<sup>[42]</sup> TISAB was obtained by successively dissolving 58 g of sodium chloride, 4 g of cyclohexanediaminetetraacetic acid (≥98%, Sigma Aldrich) in 57 mL of glacial acetic acid and 500 mL of distilled water before making up to 1000 mL with distilled water. The pH of the samples and standards were adjusted to 5.5. Calibration was performed with 10, 1.0 and 0.1 mg/L standard fluoride solutions. The other parameters such as alkalinity (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>), Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup> and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> contents were determined according to the French standard.<sup>[40]</sup> The determined characteristics of the studied groundwater (Table 1) confirm fluoride levels above WHO recommended threshold for drinking water.

### Fluoride removal by batch reaction

Defluoridation tests of the drilling water were carried out in 200 mL Erlenmeyer flasks in a thermostatically controlled magnetic stirring bath (IKA MAG EOA 9, Janke & Kunkel).

**Table 1.** Physico-chemical characteristics of water from a Daloa borehole.

Parameter	Unit	Value
pH	–	7.5 ± 0.1
Conductivity	µS/cm	195 ± 1
HCO <sub>3</sub> <sup>–</sup>	mg/L	148.84 ± 0.02
Ca <sup>2+</sup>	mg/L	22.04 ± 0.05
Mg <sup>2+</sup>	mg/L	5.83 ± 0.03
Cl <sup>–</sup>	mg/L	62.13 ± 0.02
NO <sub>3</sub> <sup>–</sup>	mg/L	1.14 ± 0.04
F <sup>–</sup>	mg/L	2.20 ± 0.01

In each flask, 100 mL of groundwater (2.2 g/L F<sup>–</sup>) were brought into contact with a required amount of BSP. The reaction mixtures were stirred at 250 rpm and 2 mL of the aliquot was withdrawn therein at one hour intervals. This aliquot was filtered through 0.45 µm Whatman filter. The filtrates were analyzed to determine the residual fluoride concentration and pH. The equilibrium adsorption capacity ( $q_e$ ) and fluoride removal efficiency ( $\Gamma$ ) were expressed according to Eqs. (1) and (2), respectively.

$$q_e (\text{mg/g}) = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

$$\Gamma (\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

where  $C_0$  (mg/L) is the initial fluoride concentration,  $C_e$  (mg/L) is the fluoride concentration at equilibrium,  $m$  (g) is the mass of BSP and  $V$  (L) is the volume of groundwater sample.

The defluoridation tests were carried out at 25 ± 2 °C during 8 hours. The effect of pH was studied in the 2.5–10.0 range. Initial pH was adjusted using 0.1 mol/L acetic acid or sodium hydroxide solutions. The effect of adsorbent dose was studied at pH 3 for doses ranging between 2 and 24 g/L. The influence of initial fluoride concentration (in the 2.2–16.8 mg/L range) was also studied at pH 3 in the presence of 16 g/L of adsorbent. For this purpose, initial fluoride concentration was modified using a 1000 mg/L synthetic fluoride solution, prepared by dissolving 0.221 g of sodium fluoride in 100 mL of distilled water.

### Adsorption kinetic models

Data obtained were modeled by the pseudo-first order (Eq. (3)) and pseudo-second order (Eq. (4)) kinetic equations.<sup>[43,44]</sup>

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (4)$$

where  $q_t$  (mg g<sup>–1</sup>) and  $q_e$  (mg g<sup>–1</sup>) are the amounts of fluoride adsorbed at time  $t$  and equilibrium, respectively,  $k_1$  (min<sup>–1</sup>) and  $k_2$  (mg g<sup>–1</sup> min<sup>–1</sup>) are the pseudo-first order and pseudo-second order rate constants, respectively.

**Table 2.** Chemical composition of bivalve shells.

Chemical compounds	Unit	Content
CaCO <sub>3</sub>	%	97.8
As	%	0.26
Cd	%	0.25
Cr	%	0.46
Hg	%	0.3
Ni	%	0.23
Pb	%	0.3
Sb	%	<0.1
Se	%	<0.1
Insoluble matter	%	<0.1
H <sub>2</sub> O	%	0.23

### Adsorption isotherms

The adsorption isotherm was studied by varying the fluoride concentrations from 2.2 to 16.8 mg/L in the presence of 16 g/L of BSP for 8 hours. The data obtained were fitted by the non-linear regressions of the Langmuir and Freundlich models according to the respective Eqs. (5) and (6).<sup>[38]</sup> While the Langmuir model assumes a single-layer adsorption on the surface of the adsorbent, the Freundlich one describes heterogeneous surfaces with sites of different energies.<sup>[43]</sup>

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (6)$$

where  $q_m$  (mg g<sup>–1</sup>) is the maximum adsorption capacity,  $K_L$  (L mg<sup>–1</sup>) is the Langmuir constant,  $K_F$  (mg g<sup>–1</sup> (L mg<sup>–1</sup>)<sup>1/n</sup>) and  $1/n$  are Freundlich constants related to adsorption capacity and adsorption intensity respectively.

### Error functions

Percentage of mean error  $\pi$  (Eq. (7)),<sup>[45]</sup> and sum of squares of errors (SSE) (Eq. (8))<sup>[46]</sup> were used to assess the goodness of fit of adsorption isotherm and kinetic models.

$$\pi = \frac{\sum_{i=1}^n \left| \frac{q_{e, \text{exp}} - q_{e, \text{cal}}}{q_{e, \text{exp}}} \right|}{n} \times 100 \quad (7)$$

$$\text{SSE} = \sum_{i=1}^n (q_{e, \text{exp}} - q_{e, \text{cal}})^2 \quad (8)$$

where  $q_{e, \text{exp}}$  (mg g<sup>–1</sup>) is the experimentally obtained adsorption capacity and  $q_{e, \text{cal}}$  (mg g<sup>–1</sup>) is the adsorption capacity obtained from the kinetic model.

## Results and discussion

### Characterization of the adsorbent

The collected bivalve shells are mainly composed of CaCO<sub>3</sub> (97.8 wt.%) associated with a small amount of insoluble matter (Table 2). They also contain metallic elements, i.e., 0.46% of chromium, 0.30% of lead and other trace metals (As, Cd, Hg, Ni, Sb, Se). According to Elwakeel et al.,<sup>[35]</sup> this CaCO<sub>3</sub> present in the bivalve shells corresponds to calcite, which is very stable and little soluble in water at standard temperature and pressure. This chemical composition confirms the

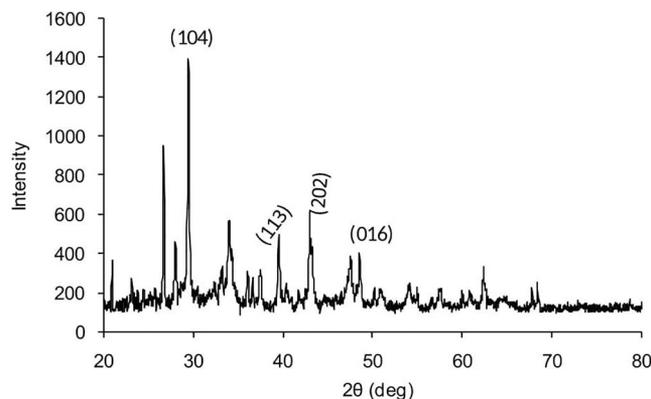


Figure 2. XRD spectrum of BSP.

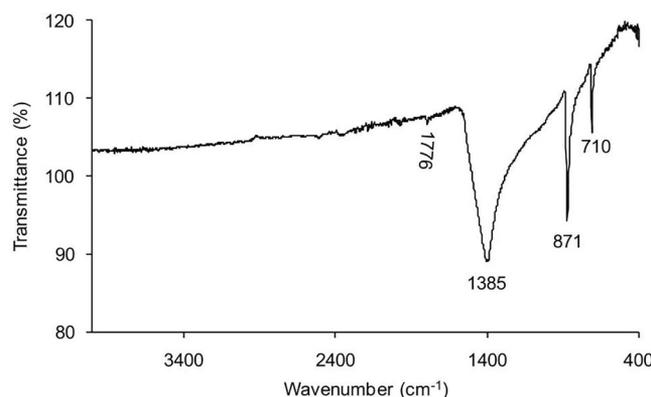


Figure 3. FTIR spectrum of BSP.

nontoxicity of this adsorbent already reported by Bouye et al.<sup>[34]</sup> Therefore, BSP can be used in the potabilization of groundwater.

Figure 2 shows the XRD pattern of the BSP. The peaks were identified using the Joint Committee on Powder Diffraction Standards database (JCPDS#47-1743).<sup>[47]</sup> The main peaks at  $2\theta$  equal to  $29.5^\circ$ ,  $39.5^\circ$ ,  $42.9^\circ$  and  $48.5^\circ$ , correspond respectively to the (104), (113), (202) and (016) reflections of calcite ( $\text{CaCO}_3$ ).

The FTIR spectrum (Fig. 3) of carbonate minerals shows three important bands in the  $1450\text{--}1380\text{ cm}^{-1}$ ,  $877\text{--}867\text{ cm}^{-1}$  and  $720\text{--}700\text{ cm}^{-1}$  regions.<sup>[48–50]</sup> For BSP, the main intense peaks observed were centered at  $1385$ ,  $871$  and  $710\text{ cm}^{-1}$ , and a peak of much lower intensity was observed at  $1776\text{ cm}^{-1}$ . The weak peak at  $1776\text{ cm}^{-1}$  corresponds to the  $\text{C}=\text{O}$  bonds of the carbonate while the peaks at  $1385$ ,  $871$  and  $710\text{ cm}^{-1}$  are associated with the  $\text{C}-\text{O}$  bonds. The functional groups obtained are in agreement with the structure of the bivalve shells studied by Elwakeel et al.<sup>[35]</sup>

The  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  of the BSP obtained from Fig. 4 is equal to 8.2. This parameter allows a better understanding of the adsorption mechanism of fluorides on this adsorbent. Thus, when the pH of the solution is lower than 8.2, the surface of the adsorbent becomes positively charged and promotes the adsorption of fluoride ions. Otherwise, at  $\text{pH} > 8.2$ , the surface becomes negatively charged. This result suggests that higher adsorption capacities of fluoride ions could be expected at pH values below 8.2.

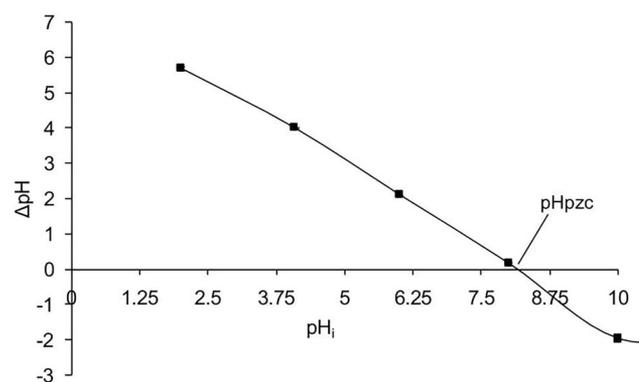


Figure 4.  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  of BSP.

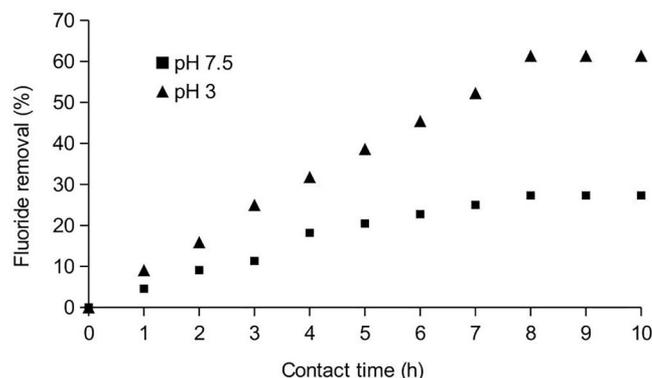


Figure 5. Effect of contact time on fluoride removal (initial fluoride concentration  $2.2\text{ mg/L}$ , BSP dose  $16\text{ g/L}$  and temperature  $25^\circ\text{C}$ ).

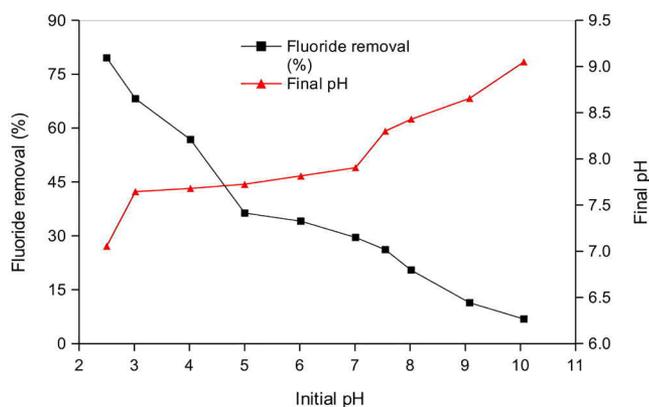
### Effect of different factors on the removal of fluoride by BSP adsorbent

#### Effect of contact time

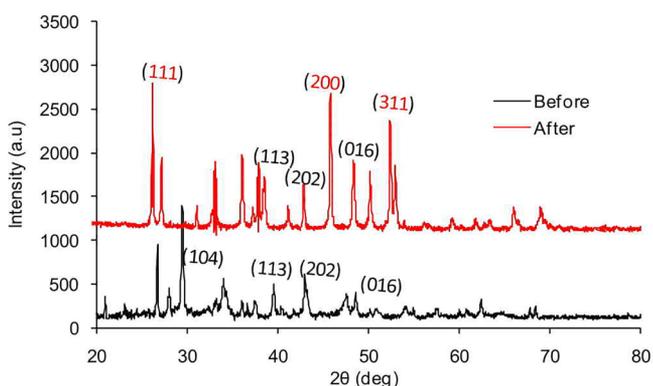
The influence of contact time on the fluoride removal efficiency is shown in Fig. 5. After 8 hours of treatment of raw groundwater, maximum rates of 27.3% and 68% were achieved at pH 7.5 and pH 3, respectively, reflecting the limit of adsorption capacity relative to initial conditions. The initial pH of 7.5 of the raw water limits the appearance of positive charges on the surface of the adsorbent because this pH is relatively close to the  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  one (8.2). Electrostatic attractions between the fluoride ions and the surface of the adsorbent are weak under these conditions. This result confirms the work of Nath and Dutta<sup>[51]</sup> who have evidenced that defluoridation on calcites is usually very slow, and thus purification processes require long contact times. Therefore, for this study, a time of 8 hours was chosen for the subsequent tests.

#### Effect of pH

The defluoridation of the groundwater with bivalve shells was studied for pH values between 2.5 and 10.0. Indeed, these pH values being lower than  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  (8.2) should favor the presence of a positive charge on the surface of the adsorbent and thus enhance the electrostatic attraction of the fluorides. As shown in Fig. 6, it is clearly evidenced that when the pH of the solution increases from 2.5 and 10.0,



**Figure 6.** Influence of initial pH on defluoridation (BSP dose: 16 g/L, fluoride concentration: 2.2 mg/L, contact time: 8 hours and temperature: 25 °C).

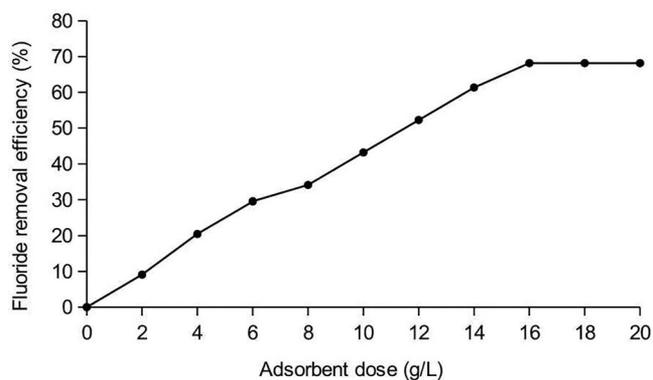


**Figure 7.** Structure of BSP after adsorption and precipitation according to the DRX spectrum.

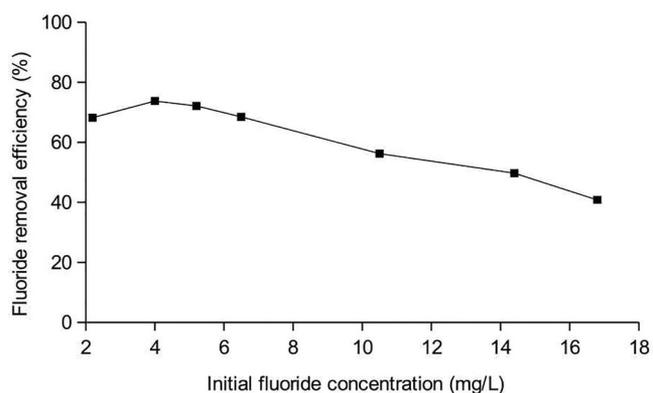
the fluoride removal efficiency decreases (from 80% to 7%). Moreover, as the bivalve shells are mainly composed of  $\text{CaCO}_3$ , it can be assumed that the very acidic medium could cause their dissolution into  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{CO}_3^{2-}$ . The release of  $\text{CO}_3^{2-}$  and  $\text{Ca}^{2+}$  ions would simultaneously favor the precipitation reaction of fluorides to  $\text{CaF}_2$  and the protonation of  $\text{CO}_3^{2-}$  to  $\text{HCO}_3^-$ . This half neutralization of  $\text{CO}_3^{2-}$  explains the progressive alkalization of the medium (Fig. 6, red graph) to reach the final pH at the end of the reaction. Whereas, the solution of initial pH 2.5 reached a spectacular value of 7.0 after adsorption, a value of 8.3 was measured for the solution of initial pH 7.5. Furthermore, the precipitates of  $\text{CaF}_2$  agglomerate on the surface of the adsorbent by the bridging effects.<sup>[52]</sup> Thus, these two adsorption and precipitation mechanisms contribute to the efficiency of the process. Thus, these two adsorption and precipitation mechanisms contribute to the efficiency of the process. The formation of  $\text{CaF}_2$  was evidenced by XRD analysis. Indeed, the (111), (200) and (311) reflections of this precipitate (assigned according to JCPDS file No. 65-0535)<sup>[53]</sup> were observed on the XRD spectrum of the adsorbent after fluoride removal (Fig. 7).

#### Effect of BSP dose

The effect of BSP dose (Fig. 8) showed that in the 2–20 g/L range, the fluoride removal efficiency increased from 9.1 to



**Figure 8.** Effect of BSP dose on fluoride removal (Fluoride concentration: 2.2 mg/L, pH 3.0, contact time 8 hours and temperature 25 °C).



**Figure 9.** Fluoride reduction as a function of initial fluoride concentration (BSP dose: 16 g/L, pH 3, contact time: 8 h, and temperature: 25 °C).

a maximum of 68%. This is probably due to the increase in the number of active sites available for the attraction of fluoride ions and also a strong release of  $\text{Ca}^{2+}$  ions in solution following the dissolution of a fraction of  $\text{CaCO}_3$  at pH 3. For doses of 16 g/L or more, the retention rate remains practically constant and a plateau is reached. This could be explained by a saturation effect of medium in adsorbent particles because some particles remain in solution without being in contact with fluoride ions. The excess of adsorbent particles can lead to their agglomeration by a mass build-up. This tendency has also been observed by Nasr et al.,<sup>[20]</sup> when fluorides are removed by cuttlefish bone powder.

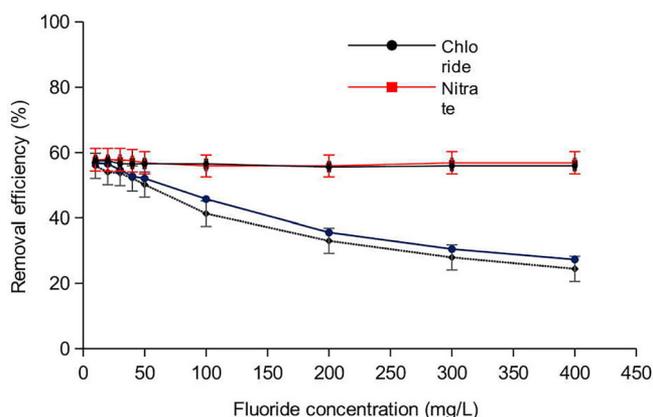
#### Effect of initial fluoride concentration

Figure 9 shows the effect of initial fluoride concentration (2.2–16.8 mg/L) on the efficiency of fluoride removal by BSP. It can be seen that the removal efficiency reaches a maximum for 4 mg/L of initial fluoride concentration, which corresponds to 74% of removal before gradually decreasing to 41% for 16.8 mg/L of initial fluoride concentration. In addition, 68% of removal efficiency was obtained for the initial concentrations of 2.2 mg/L and 6.5 mg/L. In other words, these calcite-rich bivalve shells are promising for coping with any increase in the concentration of fluorides in groundwater. Although the removal is lower for relatively low initial concentrations (up to 5.2 mg/L), the residual

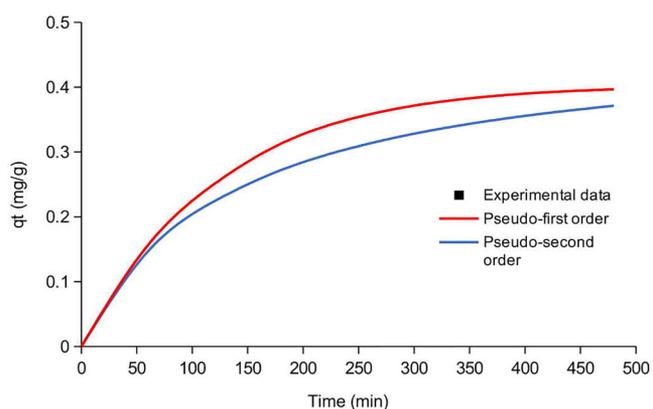
fluoride concentration still satisfies the WHO standard ( $\leq 1.5$  mg/L).

### Effect of co-existing anions

Groundwater contains co-anions ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ , etc.) which could have an influence on the adsorption of fluoride ions. For this purpose, variable concentrations (10 to 400 mg/L) of ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) (derived from  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaCl}$  and  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) were introduced into 10.5 mg/L  $\text{F}^-$  solutions. Adsorption experiments performed on these mixtures show that chlorides and nitrates have no effect on the adsorption of fluorides by BSP (Fig. 10). On the other hand,  $\text{SO}_4^{2-}$  ions inhibit the efficiency of fluoride removal (from 56.8% to 27.3%) by first occupying the adsorption sites of BSP. The presence of these negative ions on the surface of the adsorbent, generating electrostatic repulsions of the fluorides could explain this inhibition. Similar results



**Figure 10.** Effect of co-anion on fluoride adsorption by BSP (10.5 mg/L of fluoride initial concentration, BSP dose: 16 g/L, pH 3.0 and temperature 25 °C).



**Figure 11.** Non-linear fit with pseudo first order and pseudo second order models of kinetic data of fluoride adsorption by BSP (10.5 mg/L of fluoride initial concentration, BSP dose: 16 g/L, pH 3.0 and temperature 25 °C).

have been reported by Nasr et al.<sup>[20]</sup> and Singh et al.<sup>[54]</sup> who have studied the effect of the presence of  $\text{SO}_4^{2-}$  on fluoride removal. When all these anions coexist in solution, the  $\text{F}^-$  removal efficiency decreases more drastically (from 56.8% to 24.4%), which could still be explained by unfavorable electrostatic interactions due to the blocking of sites by co-anions.

### Adsorption kinetics

The kinetic data were fitted using non-linear models (Fig. 11). The resulting calculated kinetic parameters are reported in Table 3. The fitting of experimental data by the pseudo-first order and pseudo-second order kinetic models led to values of coefficients of determination ( $R^2$ ) equal to 0.983 and 0.999, respectively. Since these values are relatively close,  $R^2$  alone cannot be considered as the only criterion for choosing the kinetic model that can better fit the experimental data. Finally, considering SSE, the pseudo-second order model is best suited to describe the removal of fluoride ions by BSP because its SSE is about 70 times smaller than that of the pseudo-first order (Table 3).

### Adsorption isotherms

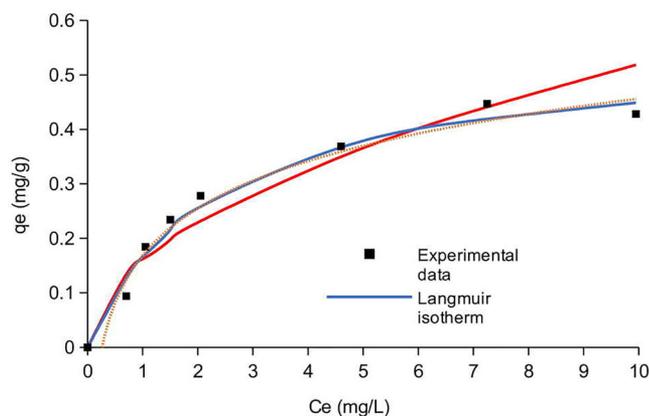
The experimental adsorption isotherms were fitted by the Langmuir and Freundlich non-linear forms.<sup>[44,55]</sup> Figure 12 and Table 4 illustrate the adsorption isotherms and the fitting results. Among these two models, the Langmuir isotherm better fits the experimental data, with an  $R^2$  coefficient of determination equal to 0.972. In addition, the mean error for the Langmuir isotherm ( $\pi = 10.25\%$ ) is lower than that of the Freundlich one ( $\pi = 16.36\%$ ). This suggests a monolayer adsorption process at the active sites of this adsorbent. This resulted in a maximum fluoride adsorption capacity by BSP of about 0.56 mg/g, according to Langmuir's theory. It could possibly be reported that this material is a good adsorbent because its adsorption capacity is higher than that obtained (i.e., 0.10 mg/g) by Nasr et al.,<sup>[36]</sup> during the defluoridation of groundwater by calcite particles.

### Thermodynamics of adsorption reaction

Thermodynamic parameters such as variations in Gibbs free energy ( $\Delta G^\circ$ ), enthalpy ( $\Delta H^\circ$ ) and entropy ( $\Delta S^\circ$ ) were determined to understand the effect of temperature (studies were performed at 298 K, 308 K, 318 K and 328 K) on the fluoride adsorption by using 16 g/L of BSP and 10.5 mg/L of Fluoride at pH 3. At constant temperature (T), the  $\Delta G^\circ$  values of adsorption equilibrium were calculated according to Eq. (9).<sup>[56]</sup>

**Table 3.** Kinetic parameters for the adsorption of fluoride on BSP at initial fluoride concentration equal to 10.5 mg/L and pH 3.0.

$q_{e,exp}$ mg/g	Pseudo-first order				Pseudo-second order			
	$k_1$ $\text{min}^{-1}$	$q_{e,cal}$ mg/g	$R^2$ %	SSE	$k_2$ g/(mg min)	$q_{e,cal}$ mg/g	$R^2$ %	SSE
0.369	0.0087	0.433	98.3	$39 \times 10^{-3}$	0.0156	0.475	99.9	$1. \times 10^{-4}$



**Figure 12.** Non-linear fit with Langmuir (a) and Freundlich (b) models of adsorption isotherm of fluoride by BSP (2.2 to 16.8 mg/L fluoride, 16 g/L BSP, pH 3.0, contact time: 8 h and temperature 25 °C).

**Table 4.** Isotherm parameters for the removal of fluoride by BSP.

Langmuir		Freundlich	
Variable	Value	Variable	Value
$K_L$ (L/mg)	0.414	$1/n$	0.513
$q_{max}$ (mg/g)	0.56	$K_F$ ( $\text{mg g}^{-1}(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$ )	0.16
$R^2$	0.972	$R^2$	0.864
$\pi$ (%)	10.25	$\pi$ (%)	16.36

**Table 5.** Thermodynamic parameters for the adsorption of fluorides on BSP (fluoride concentration: 10.5 mg/L, BSP dose: 16 g/L, pH 3.0 and contact time: 8 h).

Temperature (K)	$K_{eq}$	$\ln K_{eq}$	$\Delta G^\circ$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	$\Delta S^\circ$ ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )	$\Delta H^\circ$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
298	8083.08	8.998	-22.29		
308		8.729	-22.35	-22.80	-29.19
318	6177.47	8.379	-21.89		
328	3940.68	7.948	-21.67		
	2829.99				

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq} \quad (9)$$

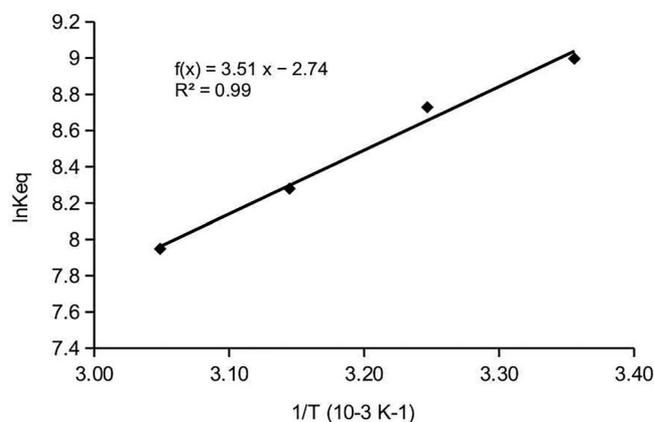
where  $K_{eq}$  represents the dimensionless adsorption constant derived from the  $K_L$  constants of the fitted Langmuir model.  $R$  is gas constant ( $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ), and  $T$  is temperature (K).  $K_{eq}$  is given by the following expression.<sup>[56,57]</sup>

$$K_{eq} = \frac{1000 * K_L * \text{molecular weight of adsorbate} * [\text{Adsorbate}]^\circ}{\gamma} \quad (10)$$

where  $\gamma$  is the activity coefficient and equal to 1.0;  $[\text{Adsorbate}]^\circ$  represents the standard concentration which is equal to  $1 \text{ mol L}^{-1}$ . The molecular weight is  $19.0 \text{ g mol}^{-1}$  for Fluorine. Likewise, using Van't Hoff equation (11),  $\Delta H^\circ$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ), and  $\Delta S^\circ$  ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) were determined graphically from the slope and intercept of the plot  $\ln K_{eq}$  as a function of  $1/T$ .

$$\ln K_{eq} = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (11)$$

After calculating the various  $K_{eq}$  values recorded in Table 5, the graph in Fig. 13 was drawn from Eq. (11) to deduce  $\Delta H^\circ$  and  $\Delta S^\circ$ . The  $\Delta G^\circ$  negative values show that the adsorption of fluorides by BSP is a spontaneous reaction. In addition, the increase of the  $\Delta G^\circ$  value (from  $-22.29$  to



**Figure 13.** Van't Hoff plot of fluoride sorption onto BSP (10.5 mg/L of fluoride initial concentration, BSP dose: 16 g/L, pH 3.0 and contact time: 8 h).

**Table 6.** Fluoride removal and desorption efficiency after several cycles (fluoride concentration: 2.2 mg/L; BSP dose: 10 g/L, temperature: 25 °C, contact time: 1 h).

Adsorption/desorption cycle	Removal (%)	Desorption (%)
Cycle 1	68.18	–
Cycle 2	66.67	98.48
Cycle 3	65.15	96.97
Cycle 4	63.64	87.88
Cycle 5	60.61	84.85

$-21.67 \text{ kJ/mol}$ ) with increasing temperature suggests that a higher temperature is not favorable for fluoride adsorption. Furthermore, the negative  $\Delta H^\circ$  value reflects the exothermic nature of this adsorption process. The negative value of  $\Delta S^\circ$ , indicates a decrease in the degree of freedom of the adsorbed species on the solid-liquid interface during adsorption.<sup>[58]</sup>

### Reuse of adsorbent

For BSP regeneration after each cycle, desorption tests using  $0.5 \text{ mol/L}$  NaOH solution were performed.<sup>[27]</sup> Thus, a quantity of BSP was dispersed in the previous NaOH solution for one hour under stirring (250 rpm). After filtration, the concentration of desorbed fluoride was determined and the recovered BSP was washed several times with distilled water. The washed solid was dried at  $80^\circ \text{C}$  for 2 hours in the oven before reuse. The fluoride removal efficiency from the first cycle to the fifth one was of 68.18%, 66.67%, 65.15%, 63.64% and 60.61% respectively (Table 6). The results obtained show that the fluoride adsorption efficiency gradually decreases with repeated use of BSP. According to Tan et al.<sup>[59]</sup> the loss in efficiency of an adsorbent after each regeneration cycle is probably due to the chemisorption of previously adsorbed fluoride which has not been completely removed from the adsorbent during the desorption process.

### Evidence of the effects of fluoride adsorption on BSP

In comparison with the FTIR spectrum of BSP, the one of reused BSP (Fig. 14) shows new bands at  $760$  and  $1446 \text{ cm}^{-1}$  characteristic of C-O bonds and bands located at

1737 and  $3196\text{ cm}^{-1}$  (corresponding respectively to the C=O stretching vibrations of the carbonates and OH of water). In addition, a displacement of the absorption bands was observed due to the presence of H<sub>2</sub>O after the adsorption reaction in aqueous medium. The presence of these functional groups identified on the BSP surface after 5 regeneration cycles clearly confirms that the adsorbent has undergone a slight modification. In addition, SEM images and EDX mappings of BSP (Fig. 15) show that there is a modification of the adsorbent surface after recycling cycles. Indeed, oxygen atoms are clearly present than those of Ca at the level of recycled BSP. This reflects the dissolution of CaCO<sub>3</sub> and the progressive degradation of the adsorbent surface.

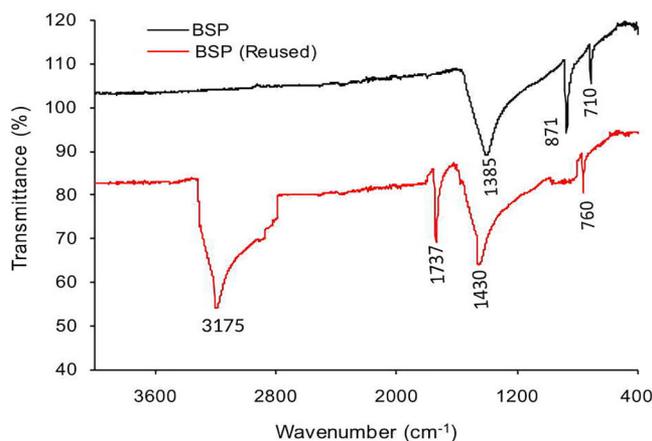


Figure 14. FTIR spectra of the BSP adsorbent before and after recycling.

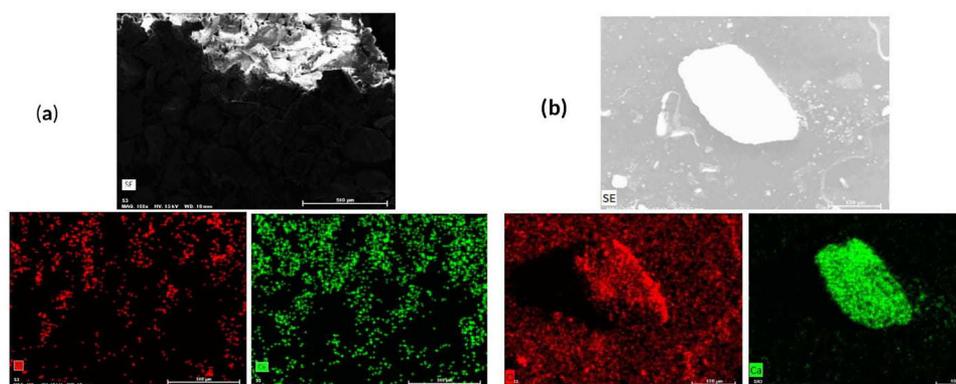


Figure 15. SEM images and EDS maps of BSP before (a) and after recycling (b).

### Comparison of fluoride sorption with other adsorbents

The fluoride adsorption capacity by BSP was compared with other adsorbents (Table 7). The comparison was made on the basis of the operating parameters (adsorbent dose, pH of the solution, contact time) which can influence fluoride removal. The maximum adsorption capacity of fluoride determined for our BSP is significantly higher than the one of many adsorbents, because of its texture promoting adsorption and precipitation reactions. In contrast, adsorbents with adsorption capacities higher than BSP were used at higher doses with a relatively long contact time. Consequently, bivalve shells, which are under-exploited biological waste, are of both economic and ecological interest.

### Conclusion

In this study, nontoxic bivalve shells were used as adsorbents for the removal of excess fluoride from groundwater intended for human consumption. The adsorption and simultaneous precipitation of calcium fluoride was made possible by the high CaCO<sub>3</sub> content (97.8%) of this adsorbent material. This process was proved to be very efficient as for aqueous solutions of initial concentration equal to 2.2 mg/L and 4 mg/L, up to 68% and 74% of fluoride ions were eliminated, respectively. The experimental adsorption kinetic data were well fitted by the pseudo-second order model whereas the adsorption isotherm was of Langmuir type. The maximum monolayer adsorption capacity for fluoride ions is 0.56 mg/g. The spontaneity of fluoride ion adsorption was revealed by the negative values of  $\Delta G^\circ$ . These  $\Delta G^\circ$  values increased (from  $-22.29$  to  $-21.67$  kJ/mol) with increasing

Table 7. Comparison between various adsorbents used for fluoride removal.

Adsorbent materials	Adsorbent dose (g/L)	pH	Time (h)	Adsorption capacity (mg/g)	References
Modified natural zeolite	50	6	6	1.766	[18]
Pumice	20	7	3	0.31	[60]
Cuttlefish bone char	15	7.2	1	0.398	[20]
Thai bone char	100	7.6	10	0.157	[61]
Zirconium hydroxide-modified red mud	40	3	1	0.6	[23]
Manganese dioxide coated alumina	8	4	3	0.17	[62]
Iron-impregnated granular ceramics	20	6.9	48	2.16	[63]
Aluminum-coated bauxite	10	7	176	12.29	[22]
Bivalves shells	16	3	8	0.56	This study

temperature (298 to 328 K), reflecting the efficiency of the process at low temperatures. Therefore, these bivalve shells are promising adsorbents for the defluoridation of cold temperature groundwater.

## Disclosure statement

The authors declare that there is no conflict of financial or personal interest in this work.

## ORCID

Bi Gouessé Henri Briton  <http://orcid.org/0000-0002-4465-9443>

## References

- [1] Taylor S. R. Abundance of Chemical Elements in the Continental Crust: A New Table. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **1964**, *28*, 1273–1285. DOI: [10.1016/0016-7037\(64\)90129-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(64)90129-2).
- [2] Podgorski, J. E.; Labhasetwar, P.; Saha, D.; Berg, M. Prediction Modeling and Mapping of Groundwater Fluoride Contamination throughout India. *Environ. Sci. Technol.* **2018**, *52*, 9889–9898. DOI: [10.1021/acs.est.8b01679](https://doi.org/10.1021/acs.est.8b01679).
- [3] Barathi, M.; Kumar, A. S. K.; Rajesh, N. Impact of Fluoride in Potable Water – an Outlook on the Existing Defluoridation Strategies and the Road Ahead. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *387*, 121–128. DOI: [10.1016/j.ccr.2019.02.006](https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.02.006).
- [4] Malago, J.; Makoba, E.; Muzuka, A. N. N. Fluoride Levels in Surface and Groundwater in Africa: A Review. *AJWSE.* **2017**, *3*, 1. DOI: [10.11648/j.ajwse.20170301.11](https://doi.org/10.11648/j.ajwse.20170301.11).
- [5] Loganathan, P.; Vigneswaran, S.; Kandasamy, J.; Naidu, R. Defluoridation of Drinking Water Using Adsorption Processes. *J. Hazard. Mater.* **2013**, *248-249*, 1–19. DOI: [10.1016/j.jhazmat.2012.12.043](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.12.043).
- [6] Lee, B. S.; Chou, P. H.; Chen, S. Y.; Liao, H. Y.; Chang, C. C. Prevention of Enamel Demineralization with a Novel Fluoride Strip: enamel Surface Composition and Depth Profile. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 13352. DOI: [10.1038/srep13352](https://doi.org/10.1038/srep13352).
- [7] Wei, W.; Pang, S.; Sun, D. The Pathogenesis of Endemic Fluorosis: Research Progress in the Last 5 Years. *J. Cell Mol. Med.* **2019**, *23*, 2333–2342. DOI: [10.1111/jcmm.14185](https://doi.org/10.1111/jcmm.14185).
- [8] Fawell, J.; Bailey, K.; Chilton, J.; Dahi, E. *Fluoride in Drinking-Water*; World Health Organization. IWA Publishing, London. **2006**.
- [9] Islam, M.; Patel, R. Thermal Activation of Basic Oxygen Furnace Slag and Evaluation of Its Fluoride Removal Efficiency. *Chem. Eng. J.* **2011**, *169*, 68–77. DOI: [10.1016/j.cej.2011.02.054](https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.02.054).
- [10] Barberio, A. M.; Hosein, F. S.; Quiñonez, C.; McLaren, L. Fluoride Exposure and Indicators of Thyroid Functioning in the Canadian Population: implications for Community Water Fluoridation. *J. Epidemiol. Community Health.* **2017**, *71*, 1019–1025. DOI: [10.1136/jech-2017-209129](https://doi.org/10.1136/jech-2017-209129).
- [11] Xia, Y.; Huang, X.; Li, W.; Zhang, Y.; Li, Z. Facile Defluoridation of Drinking Water by Forming Shell@Fluorapatite Nanoarray during Boiling Egg Shell. *J. Hazard. Mater.* **2019**, *361*, 321–328. DOI: [10.1016/j.jhazmat.2018.09.007](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.09.007).
- [12] Craig, L.; Lutz, A.; Berry, K. A.; Yang, W. Recommendations for Fluoride Limits in Drinking Water Based on Estimated Daily Fluoride Intake in the Upper East Region, Ghana. *Sci. Total Environ.* **2015**, *532*, 127–137. DOI: [10.1016/j.scitotenv.2015.05.126](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.05.126).
- [13] Chakraborty, S.; Roy, M.; Pal, P. Removal of Fluoride from Contaminated Groundwater by Cross Flow Nanofiltration: Transport Modeling and Economic Evaluation. *Desalination.* **2013**, *313*, 115–124. DOI: [10.1016/j.desal.2012.12.021](https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.12.021).
- [14] Owusu-Agyeman, I.; Reinwald, M.; Jehanipour, A.; Schäfer, A. I. Removal of Fluoride and Natural Organic Matter Removal from Natural Tropical Brackish Waters by Nanofiltration/Reverse Osmosis with Varying Water Chemistry. *Chemosphere.* **2019**, *217*, 47–58. DOI: [10.1016/j.chemosphere.2018.10.135](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.135).
- [15] Peng, C.; Liu, H.; Qiao, H.; Luo, J.; Liu, X.; Hou, R.; Wan, X.; Cai, H. Evaluation of the Feasibility of Short-Term Electrolysis for Separating Naturally Occurring Fluoride from Instant Brick Tea Infusion. *J. Sci. Food Agric.* **2020**, *100*, 168–176. DOI: [10.1002/jsfa.10011](https://doi.org/10.1002/jsfa.10011).
- [16] Grich, N. B.; Attour, A.; Mostefa, M. L. P.; Guesmi, S.; Tlili, M.; Lopicque, F. Fluoride Removal from Water by Electrocoagulation: Effect of the Type of Water and the Experimental Parameters. *Electrochim. Acta.* **2019**, *316*, 257–265. DOI: [10.1016/j.electacta.2019.05.130](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.05.130).
- [17] Cohen, D.; Conrad, H. M. 65 000 GPD Fluoride Removal Membrane System in Lakeland, California, USA. *Desalination.* **1998**, *117*, 19–35. DOI: [10.1016/S0011-9164\(98\)00063-0](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(98)00063-0).
- [18] Zhang, Z.; Tan, Y.; Zhong, M. Wastewater by Calcium Chloride Modified Natural Zeolite. *Desalination.* **2011**, *276*, 246–252. DOI: [10.1016/j.desal.2011.03.057](https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.03.057).
- [19] Sakhare, N.; Lunge, S.; Rayalu, S.; Bakardjiva, S.; Subrt, J.; Devotta, S.; Labhasetwar, N. Defluoridation of Water Using Calcium Aluminate Material. *Chem. Eng. J.* **2012**, *203*, 406–414. DOI: [10.1016/j.cej.2012.07.065](https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.07.065).
- [20] Ben Nasr, A.; Walha, K.; Charcosset, C.; Ben Amar, R. Removal of Fluoride Ions Using Cuttlefish Bones. *J. Fluorine Chem.* **2011**, *132*, 57–62. DOI: [10.1016/j.jfluchem.2010.11.006](https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2010.11.006).
- [21] Biswas, G.; Dutta, M.; Dutta, S.; Adhikari, K. A Comparative Study of Removal of Fluoride from Contaminated Water Using Shale Collected from Different Coal Mines in India. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2016**, *23*, 9418–9431. DOI: [10.1007/s11356-015-5815-6](https://doi.org/10.1007/s11356-015-5815-6).
- [22] Salifu, A.; Petrushevski, B.; Mwampashi, E. S.; Pazi, I. A.; Ghebremichael, K.; Buamah, R.; Aubry, C.; Amy, G. L.; Kenedy, M. D. Defluoridation of Groundwater Using Aluminum-Coated Bauxite: Optimization of Synthesis Process Conditions and Equilibrium Study. *J. Environ. Manage.* **2016**, *181*, 108–117. DOI: [10.1016/j.jenvman.2016.06.011](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.06.011).
- [23] Lv, G.; Wu, L.; Liao, L.; Zhang, Y.; Li, Z. Preparation and Characterization of Red Mud Sintered Porous Materials for Water Defluoridation. *Appl. Clay Sci.* **2013**, *74*, 95–101. DOI: [10.1016/j.clay.2012.10.004](https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.10.004).
- [24] Nabbou, N.; Belhachemi, M.; Boumelik, M.; Merzougui, T.; Lahcene, D.; Harek, Y.; Zorpas, A. A.; Jeguirim, M. Removal of Fluoride from Groundwater Using Natural Clay (Kaolinite): Optimization of Adsorption Conditions. *C. R. Chimie.* **2019**, *22*, 105–112. DOI: [10.1016/j.crci.2018.09.010](https://doi.org/10.1016/j.crci.2018.09.010).
- [25] Vijila, B.; Gladis, E. E. H.; Jose, J. M. A.; Sharmila, T. M.; Joseph, J. Removal of Fluoride with Rice Husk Derived Adsorbent from Agro Waste Materials. *Mater. Today Proc.* **2020**. DOI: [10.1016/j.matpr.2020.09.729](https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.09.729).
- [26] Pillai, P.; Dharaskar, S.; Shah, M.; Sultania, R. Determination of Fluoride Removal Using Silica Nano Adsorbent Modified by Rice Husk from Water. *Groundw. Sustain. Dev.* **2020**, *11*, 100423. DOI: [10.1016/j.gsd.2020.100423](https://doi.org/10.1016/j.gsd.2020.100423).
- [27] Hadi, M.; Gholami, S.; Rao, R.; Lima, E. C. Process Modeling, Characterization, Optimization, and Mechanisms of Fluoride Adsorption Using Magnetic Agro-Based Adsorbent. *J. Environ. Manage.* **2021**, *286*, 112173. DOI: [10.1016/j.jenvman.2021.112173](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112173).
- [28] Pigatto, R. S.; Franco, D. S. P.; Netto, M. S.; Carissimi, É.; Oliveira, L. F. S.; Jahn, S. L.; Dotto, G. L. An Eco-Friendly and Low-Cost Strategy for Groundwater Defluorination: Adsorption of Fluoride onto Calcinated Sludge. *J. Environ. Chem. Eng.* **2020**, *8*, 104546. DOI: [10.1016/j.jece.2020.104546](https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104546).
- [29] Lee, J. I.; Kang, J. K.; Hong, S. H.; Lee, C. G.; Jeong, S.; Park, S. J. Thermally Treated Mytilus Coruscus Shells for Fluoride Removal and Their Adsorption Mechanism. *Chemosphere.* **2021**, *263*, 128328. DOI: [10.1016/j.chemosphere.2020.128328](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128328).

- [30] Guiza, S.; Brouers, F.; Bagane, M. Fluoride Removal from Aqueous Solution by Montmorillonite Clay: Kinetics and Equilibrium Modeling Using New Generalized Fractal Equation. *Environ. Technol. Innovation*. **2021**, *21*, 101187. DOI: [10.1016/j.eti.2020.101187](https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101187).
- [31] Kumar, P.; Prajapati, A. K.; Dixit, S.; Yadav, V. L. Adsorption of Fluoride from Aqueous Solution Using Biochar Prepared from Waste Peanut Hull. *Mater. Res. Express*. **2020**, *2*, 0–26.
- [32] Paudyal, H.; Ohto, K.; Kawakita, H.; Inoue, K. Recovery of Fluoride from Water through Adsorption Using Orange-Waste Gel, Followed by Desorption Using Saturated Lime Water. *J. Mater. Cycles Waste Manag.* **2020**, *22*, 1484–1491. DOI: [10.1007/s10163-020-01042-1](https://doi.org/10.1007/s10163-020-01042-1).
- [33] Turner, B. D.; Binning, P.; Stipp, S. L. S. Fluoride Removal by Calcite: Evidence for Fluorite Precipitation and Surface Adsorption. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 9561–9568. DOI: [10.1021/es0505090](https://doi.org/10.1021/es0505090).
- [34] Bouye, T. R.; Sika, A.; Memel, J. D.; Karamoko, M.; Otchoumou, A. Effets de la Teneur en Poudre de Coquilles de Bivalves (*Corbula Trigona*) du Substrat Sur Les Paramètres de Croissance D'*Achatina Achatina* (Linné, 1758) en Élevage Hors-Sol. *Afrique Science*. **2013**, *9*, 142–153. DOI: [10.4314/afsci.v9i2.142-153](https://doi.org/10.4314/afsci.v9i2.142-153).
- [35] Elwakeel, K. Z.; Elgarahy, A. M.; Mohammad, S. H. Use of Beach Bivalve Shells Located at Port Said Coast (Egypt) as a Green Approach for Methylene Blue Removal. *J. Environ. Chem. Eng.* **2017**, *5*, 578–587. DOI: [10.1016/j.jece.2016.12.032](https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.12.032).
- [36] Ben Nasr, A.; Walha, K.; Puel, F.; Mangin, D.; Ben Amar, R.; Charcosset, C. Precipitation and Adsorption during Fluoride Removal from Water by Calcite in the Presence of Acetic Acid. *Desalin. Water Treat.* **2014**, *52*, 2231–2240. DOI: [10.1080/19443994.2013.799441](https://doi.org/10.1080/19443994.2013.799441).
- [37] Zuykov, M.; Pelletier, E.; Saint-Louis, R.; Checa, A.; Demers, S. Biosorption of Thorium on the External Shell Surface of Bivalve Mollusks: The Role of Shell Surface Microtopography. *Chemosphere*. **2012**, *86*, 680–683. DOI: [10.1016/j.chemosphere.2011.11.023](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.11.023).
- [38] Jalil, A. A.; Triwahyono, S.; Yaakob, M. R.; Azmi, Z. Z. A.; Sapawe, N.; Kamarudin, N. H. N.; Setiabudi, H. D. Jaafar, N. F.; Sidik, S. M.; Adam, S. H.; Hameed, B. H. Utilization of Bivalve Shell-Treated Zea Mays L. (Maize) Husk Leaf as a Low-Cost Biosorbent for Enhanced Adsorption of Malachite Green. *Bioresour. Technol.* **2012**, *120*, 218–224. DOI: [10.1016/j.biortech.2012.06.066](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.06.066).
- [39] Khan, M. D.; Khan, M. D.; Chottitupawong, T.; Vu, H. H. T.; Ahn, J. W.; Kim, G. M. Removal of Phosphorus from an Aqueous Solution by Nanocalcium Hydroxide Derived from Waste Bivalve Seashells: Mechanism and Kinetics. *ACS Omega*. **2020**, *5*, 12290–12301. DOI: [10.1021/acsomega.0c00993](https://doi.org/10.1021/acsomega.0c00993).
- [40] AFNOR, Essais des Eaux. *Qualité de L'eau, Association Française de Normalisation*; Tour Europe, Paris. **1994**.
- [41] Lopez-Ramon, M. V.; Stoeckli, F.; Moreno-Castilla, C.; Carrasco-Marin, F. On the Characterization of Acidic and Basic Surface Sites on Carbons by Various Techniques. *Carbon*. **1999**, *37*, 1215–1221. DOI: [10.1016/S0008-6223\(98\)00317-0](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00317-0).
- [42] Clescerl, L.S.; Greenberg, A.E.; Eaton, A.D. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th ed.; American Public Health Association, **1998**.
- [43] Yang, C.; Guan, L.; Wang, J.; Yang, X.; Lin, M.; You, G.; Tan, S.; Yu, X.; Ge, M. Enhanced Fluoride Removal Behaviour and Mechanism by Dicalcium Phosphate from Aqueous Solution. *Environ. Technol.* **2019**, *40*, 3668–3677. DOI: [10.1080/09593330.2018.1484523](https://doi.org/10.1080/09593330.2018.1484523).
- [44] Sarma, G. K.; Khan, A.; El-Toni, A. M.; Rashid, M. H. Shape-Tunable CuO-Nd(OH)<sub>3</sub> Nanocomposites with Excellent Adsorption Capacity in Organic Dye Removal and Regeneration of Spent Adsorbent to Reduce Secondary Waste. *J. Hazard. Mater.* **2019**, *380*, 120838. DOI: [10.1016/j.jhazmat.2019.120838](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120838).
- [45] Subramanyam, B.; Das, A. Linearized and Non-Linearized Isotherm Models Comparative Study on Adsorption of Aqueous Phenol Solution in Soil. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **2009**, *6*, 633–640. DOI: [10.1007/BF03326104](https://doi.org/10.1007/BF03326104).
- [46] Shakya, A. K.; Bhande, R.; Ghosh, P. K. A Practical Approach on Reuse of Drinking Water Treatment Plant Residuals for Fluoride Removal. *Environ. Technol.* **2019**, *41*, 2907–291. DOI: [10.1080/09593330.2019.1588383](https://doi.org/10.1080/09593330.2019.1588383).
- [47] Render, D.; Samuel, T.; King, H.; Vig, M.; Jeelani, S.; Babu, R. J.; Rangari, V. Biomaterial-Derived Calcium Carbonate Nanoparticles for Enteric Drug Delivery. *J. Nanomat.* **2016**, *2016*. DOI: [10.1155/2016/3170248](https://doi.org/10.1155/2016/3170248).
- [48] Gopi, S.; Subramanian, V. K.; Palanisamy, K. Aragonite-Calcite-Vaterite: A Temperature Influenced Sequential Polymorphic Transformation of CaCO<sub>3</sub> in the Presence of DTPA. *Mater. Res. Bull.* **2013**, *48*, 1906–1912. DOI: [10.1016/j.materresbull.2013.01.048](https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.01.048).
- [49] Sun, J.; Wang, L.; Zhao, D. Polymorph and Morphology of CaCO<sub>3</sub> in Relation to Precipitation Conditions in a Bubbling System. *Chin. J. Chem. Eng.* **2017**, *25*, 1335–1342. DOI: [10.1016/j.cjche.2016.12.004](https://doi.org/10.1016/j.cjche.2016.12.004).
- [50] Galván-Ruiz, M.; Hernández, J.; Baños, L. Noriega-Montes, J.; Rodríguez-García, M. E. Characterization of Calcium Carbonate, Calcium Oxide, and Calcium Hydroxide as Starting Point to the Improvement of Lime for Their Use in Construction. *J. Mater. Civ. Eng.* **2009**, *21*, 694–698. DOI: [10.1061/\(ASCE\)0899-1561\(2009\)21:11\(694\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0899-1561(2009)21:11(694)).
- [51] Nath, S. K.; Dutta, R. K. Acid-Enhanced Limestone Defluorination in Column Reactor Using Oxalic Acid. *Process Saf. Environ. Prot.* **2012**, *90*, 65–75. DOI: [10.1016/j.psep.2011.07.001](https://doi.org/10.1016/j.psep.2011.07.001).
- [52] Qiu, H.; Ling, C.; Yuan, R.; Liu, F. Li, A. Bridging Effects behind the Coadsorption of Copper and Sulfamethoxazole by a Polyamine-Modified Resin. *Chem. Eng. J.* **2019**, *362*, 422–429. DOI: [10.1016/j.cej.2019.01.043](https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.043).
- [53] Zhou, Z.; Li, W.; Song, J.; Mei, B.; Yi, G.; Yang, Y. Application of Judd–Ofelt Theory in Analyzing Nd<sup>3+</sup> Doped SrF<sub>2</sub> and CaF<sub>2</sub> Transparent Ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2019**, *39*, 2446–2452. DOI: [10.1016/j.jeurceramsoc.2019.02.033](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.02.033).
- [54] Singh, S.; German, M.; Chaudhari, S.; Sengupta, A. K. Fluoride Removal from Groundwater Using Zirconium Impregnated Anion Exchange Resin. *J. Environ. Manage.* **2020**, *263*, 110415. DOI: [10.1016/j.jenvman.2020.110415](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110415).
- [55] El-Khaiary, M. I.; Malash, G. F. Common Data Analysis Errors in Batch Adsorption Studies. *Hydrometallurgy*. **2011**, *105*, 314–320. DOI: [10.1016/j.hydromet.2010.11.005](https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.11.005).
- [56] Liu, X.; Tian, J.; Li, Y.; Sun, N.; Mi, S.; Xie, Y.; Chen, Z. Enhanced Dyes Adsorption from Wastewater via Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles Functionalized Activated Carbon. *J. Hazard. Mater.* **2019**, *373*, 397–407. DOI: [10.1016/j.jhazmat.2019.03.103](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.03.103).
- [57] Lima, E. C.; Hosseini-Bandegharai, A.; Moreno-Piraján, J. C.; Anastopoulos, I. A Critical Review of the Estimation of the Thermodynamic Parameters on Adsorption Equilibria. Wrong Use of Equilibrium Constant in the Van't Hoff Equation for Calculation of Thermodynamic Parameters of Adsorption. *J. Mol. Liq.* **2019**, *273*, 425–434. DOI: [10.1016/j.molliq.2018.10.048](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.048).
- [58] Borgohain, X.; Boruah, A.; Sarma, G. K.; Rashid, M. H. Rapid and Extremely High Adsorption Performance of Porous MgO Nanostructures for Fluoride Removal from Water. *J. Mol. Liq.* **2020**, *305*, 112799. DOI: [10.1016/j.molliq.2020.112799](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112799).
- [59] Tan, T. L.; Krunamurthy, P. A.; Nakajima, H.; Rashid, S. A. Adsorptive, Kinetics and Regeneration Studies of Fluoride Removal from Water Using Zirconium-Based Metal Organic Frameworks. *RSC Adv.* **2020**, *10*, 18740–18752. DOI: [10.1039/D0RA01268H](https://doi.org/10.1039/D0RA01268H).
- [60] Malakootian, M.; Moosazadeh, M.; Yousefi, N.; Fatehizadeh, A. Fluoride Removal from Aqueous Solution by Pumice: Case Study on Kuhbonan Water. *Afr. J. Environ. Sci. Technol.* **2011**, *5*, 299–306. <http://www.academicjournals.org/AJEST>.

- [61] Smittakorn, S.; Jirawongboonrod, N.; Mongkolnchai-Arunya, S.; Durnford, D. Homemade Bone Charcoal Adsorbent for Defluoridation of Groundwater in Thailand. *J. Water Health.* **2010**, *8*, 826–836. DOI: [10.2166/wh.2010.131](https://doi.org/10.2166/wh.2010.131).
- [62] Tripathy, S. S.; Raichur, A. M. Abatement of Fluoride from Water Using Manganese Dioxide-Coated Activated Alumina. *J. Hazard. Mater.* **2008**, *153*, 1043–1051. DOI: [10.1016/j.jhazmat.2007.09.100](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.09.100).
- [63] Chen, N.; Zhang, Z.; Feng, C.; Li, M.; Zhu, D.; Sugiura, N. Studies on Fluoride Adsorption of Iron-Impregnated Granular Ceramics from Aqueous Solution. *Mater. Chem. Phys.* **2011**, *125*, 293–298. DOI: [10.1016/j.matchemphys.2010.09.037](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.09.037).