



## Synthèse et caractérisation de nanocomposite à base de polyméthylpyrrole et d'argile pour le traitement du fluor contenu dans les eaux de robinet de Kaolack (Sénégal)

Modou Gningue Diop<sup>a</sup>, Momath Lo<sup>a</sup>, Mouhamadou A. Diallo<sup>b</sup>, Mamadou Gueye<sup>a</sup>, Makhtar Guene<sup>a\*</sup>

- a) *Laboratoire de Chimie Physique Organique et d'Analyse Environnementale, Département de Chimie, Faculté des Sciences et Techniques, UCAD, Dakar, Sénégal*  
b) *Laboratoire de Chimie Minérale et Analytique, Département de Chimie, Faculté des Sciences et Techniques, UCAD, Dakar, Sénégal*

### Infos

Received: 15 February 2022  
Accepted: 09 August 2022

### Keywords - Mots clés

Fluorine, fluorides, nanocomposite, adsorption, aqueous medium

Fluor, fluorures, nanocomposite, adsorption, milieu aqueux

**Corresponding authors emails:**  
mogueye2003@yahoo.fr

### Abstract - Résumé

The presence of fluorides in water is a matter of public health concern. Our study aims to eliminate excess fluoride which can reach 1.65 mg/L, value higher than the average of 1.5 mg/L set by the WHO, in the tap water of the city of Kaolack (Senegal). We want to develop a new nanocomposite based on polymethylpyrrole-clay (PMPy-Arg) that is efficient, easily accessible and ecologically sustainable. The adsorbent was characterized using infrared and electrochemical analysis. Some adsorption experiments were carried out to evaluate fluoride removal performance. PMPy-Arg has an isoelectric pH equal to 5.8, and shows improved fluoride removal performance with a defluorination capacity of 0.105 mg.g<sup>-1</sup>, for an initial fluoride concentration of 2.9 mg L<sup>-1</sup> at 25°C and under conditions of pH = 5.28. The adsorption isotherm could be better defined by the Freundlich model than by the Langmuir one. The adsorption kinetics followed the pseudo-second order model. Moreover, the thermodynamic study showed the endothermic and spontaneous nature of the absorption with a spontaneous process. PMPy-Arg has a high defluorination capacity at pH 6 and has been used successfully in water supplies treatment.

La présence de fluorures dans l'eau est devenue un sujet préoccupant de santé publique. Notre étude a pour objectif d'éliminer l'excès de fluor qui peut atteindre 1,65mg/L, supérieure à la moyenne de 1,5 mg/L fixée par l'OMS, dans les eaux de robinet de la ville de Kaolack (Sénégal). Nous voulons ainsi développer un nouveau nanocomposite à base de polyméthylpyrrole-argile (PMPy-Arg) performant, facilement accessible et écologiquement durable. L'adsorbant a été caractérisé en utilisant l'infrarouge et l'analyse électrochimique. Un lot d'expériences d'adsorption a été réalisé pour évaluer les performances d'élimination du fluorure. Le PMPy-Arga un pH isoélectrique égal à 5,8, et montre des performances d'élimination du fluorure améliorées avec une capacité de défluoration de 0,105 mg.g<sup>-1</sup>, à une concentration initiale de fluorures de 2,9 mg L<sup>-1</sup> à 25°C et dans des conditions de pH = 5,28. L'isotherme d'adsorption pourrait être mieux définie par le modèle de Freundlich que par le modèle de Langmuir. La cinétique d'adsorption a suivi le modèle du pseudo-second ordre. De plus, l'étude thermodynamique a montré la nature endothermique et spontanée de l'absorption avec un processus spontané. Le PMPy-Arg a une capacité de défluoruration élevée à pH de 6 et a été utilisé avec succès dans le traitement des eaux en approvisionnement.

## 1. INTRODUCTION

La présence de fluor dans les eaux est bénéfique pour la santé des dents à de faibles concentrations. Par contre si sa concentration est supérieure à 1,5 mg/L, elle entraîne des maladies dentaires connues sous le nom de fluorose [1]. La fluorose est l'effet indésirable le plus fréquent du fluor. Il s'agit d'une hyper minéralisation permanente de l'émail de la dent survenant à la suite d'une exposition à une quantité importante du fluor [2]. La fluorose existe sous deux formes ; la fluorose dentaire et osseuse. La fluorose dentaire survient lors d'une consommation d'une eau dont la concentration en fluor est supérieure à 1,5 mg/L, elle apparaît sous forme de stries, par une décoloration ou marques brunes [3]. Lorsque la concentration en ions fluorures dans l'eau est supérieure à 4 mg/L, avec une exposition d'au moins deux années consécutives, elle conduit dans le temps à une fluorose osseuse, qui se traduit par des problèmes de santé beaucoup plus graves (gonflement des membres supérieures et/ou inférieures, déformation de la colonne vertébrale, ...) [4,5]. L'excès de fluor dans les eaux en approvisionnement est une préoccupation en santé publique. Par exemple, au Sénégal, des maladies liées à la consommation d'un excès de fluor sont majoritairement rencontrées dans la zone du Bassin Arachidier où les fluorures sont naturellement présents en quantités élevées dans les eaux souterraines [6,7]. Pour s'attaquer aux problèmes de santé liés à la consommation des eaux contenant des ions fluorures en quantités très élevées, une législation a été fixée par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) dans le but de limiter la concentration maximale en fluor de l'ordre de 1,5 mg/L [8]. Pour cela, il est nécessaire de développer des techniques visant à traiter les eaux fluorées destinées directement à la consommation. A ce titre des études faites sur des méthodes membranaires, ont montré leur efficacité avec des taux d'adsorption important. Il existe une méthode très prometteuse (Adsorption), qui est une méthode simple, économique et efficace pour produire une eau potable [9].

## 2. MATERIELS ET METHODES

### 2.1. Produit

Nous avons utilisé comme produit une argile synthétique la montmorillonite K-10 (poudre blanche), le methyl-pyrrole (99%) de formule  $C_5H_7N$ , du chlorure d'hydrogène (HCl) à 99% pur, de l'hydroxyde de sodium (NaOH) (solide), du fluorure de sodium NaF, le réactif SPADNS, réactif pour fluorure. Tous ces produits ont été fournis par Sigma Aldrich et utilisés comme reçus.

### 2.2. Synthèse et caractérisation du nanocomposite à base de polyméthylpyrrole et d'argile (PMPy-Arg)

La synthèse du nanocomposite à base de polyméthylpyrrole et d'argile est réalisée en effectuant une prise de 10 mL de notre milieu électrolytique contenant une masse de l'argile montmorillonite K-10, de HCl (0,1N) dans lequel on ajoute le méthylpyrrole, à une concentration finale de  $10^{-1}$  M. L'ensemble est mis dans un bécher placé sur un agitateur magnétique (300 tours) pendant 15 minutes. Après agitation la solution est filtrée à l'aide d'un papier filtre puis séchée pendant 16 heures. La couleur noire indique la formation du PMPy-Arg. L'insertion du polymère dans la matrice de l'argile entraîne une augmentation de la surface spécifique de l'argile de même qu'une variation de sa conductivité. L'étude des caractéristiques électrochimiques du nanocomposite PMPy-Arg et du polymère polyméthylpyrrole ne contenant pas de l'argile, électrodéposé sur platine se fait par voltammétrie cyclique entre -0,6 et 1 V/Ag/AgCl à une vitesse de balayage de 100 mV/s pendant 10 cycles.

### 2.3. Description des conditions d'adsorption

Des solutions synthétiques de différentes concentration: 1 mg/L, 2 mg/L, 2,9 mg/L, 3 mg/L, 4 mg/L en fluor sont préparées à l'aide d'une solution mère de 10 g/L de NaF. Ces solutions nous permettront de faire une étude détaillée pour évaluer les performances du nanocomposite PMPy-Arg. La cinétique d'adsorption de l'adsorbant sur l'adsorbant permet de déterminer le temps de contact adsorbant-adsorbant nécessaire pour obtenir l'équilibre d'adsorption. Pour cela on verse 1g de l'adsorbant dans 50 mL d'une solution de concentration en fluor égal à 2,9 mg/L, à pH égal à 5,28; l'ensemble est agité pendant des intervalles de temps bien définis, à la température ambiante. Les solutions sont ensuite récupérées puis filtrées avant d'être étudiées par un spectrophotomètre pour connaître la concentration finale en fluor.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} * V$$

**Tableau 1:** Compositions chimique de l'argile Montmorillonite K-10

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
K-10	73	14	0,2	1,1	0,6	1,9	2,7	-

Avec

qe : la quantité de polluant adsorbée (mg/g)

C<sub>0</sub> : la concentration initiale (mg/L)

C<sub>e</sub> : la concentration d'équilibre du polluant dans la phase aqueuse (mg/L)

m : la masse de l'adsorbant (g)

V : le volume de la solution (L)

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

$$R = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} * 100$$

## 2.4. Méthode de traitement des eaux

A partir des solutions synthétiques préparées nous avons réalisé différentes expériences à savoir :

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

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

Nous avons terminé par l'analyse des eaux de robinet destinées directement à la consommation prises dans différents quartiers de la ville de Kaolack en vue de leur traitement.

## 3. RESULTATS ET DISCUSSIONS

### 3.1. Caractérisation du nanocomposite

#### 3.1.1. Par Méthode Spectroscopie IR

Les figures 1 et 2 représentent la spectroscopie infrarouge respectivement du PMPyArg et du PMPy. Les spectres IR ont été enregistrés avec un spectrophotomètre Perkin Elmer Spectrum Two (4000–400 cm<sup>-1</sup>). Dans la figure 1, la bande qui sort vers 1500 cm<sup>-1</sup> est attribuée à la vibration C-N-pyr [10], tandis que les bandes de Si-O-Si, Al-OH-Al qui se situent entre 1000 et 500 cm<sup>-1</sup> sont caractéristiques de la molécule de montmorillonite. Dans la figure 1, la bande qui apparait vers 3400 cm<sup>-1</sup> (3400 – 3500cm<sup>-1</sup>) correspond à la vibration du groupement NH-pyrrole [11]. Elle est plus intense dans le cas de l'argile modifiée. Ces résultats montrent l'insertion du PMPy dans la structure de l'argile et indiquent que le PMPy a une longueur conjuguée plus courte que PMPy-Arg.

#### 3.1.2. Par la méthode électrochimique

Les figures 3 et 4 présentent respectivement des films de polymères très homogènes de PMPy-Arg et PMPy. Nous observons la croissance de deux vagues d'oxydation et de réduction correspondant à l'obtention du film électroactif. L'étude de la courbe voltammétrique montre une augmentation des intensités du courant en fonction du nombre de cycles, indiquant la croissance régulière d'un film électroactif de polyméthylpyrrole sur l'électrode de platine nue. La figure 3 montre des valeurs d'intensités du film PMPy plus élevées que celles du film PMPy-Arg et que le film PMPy-Arg est moins conducteur que le PMPy. [12].

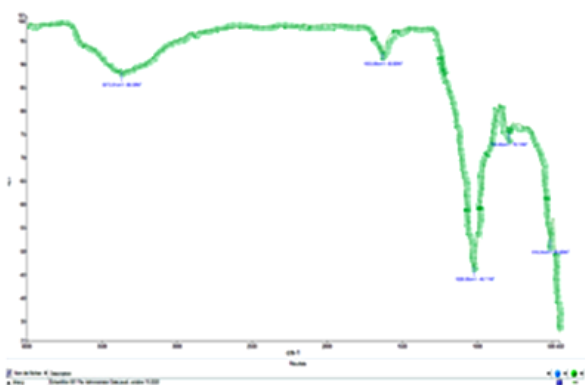


Figure 1 : Spectre IR du Nanocomposite

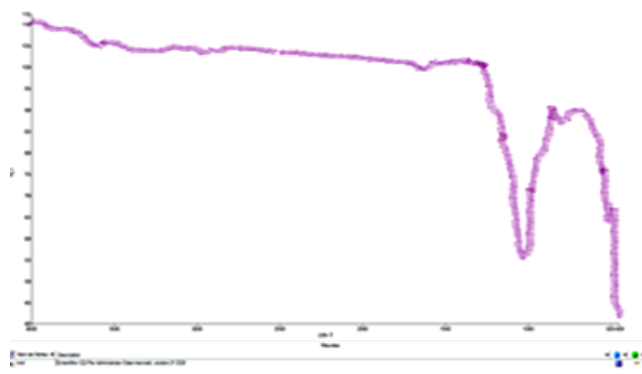
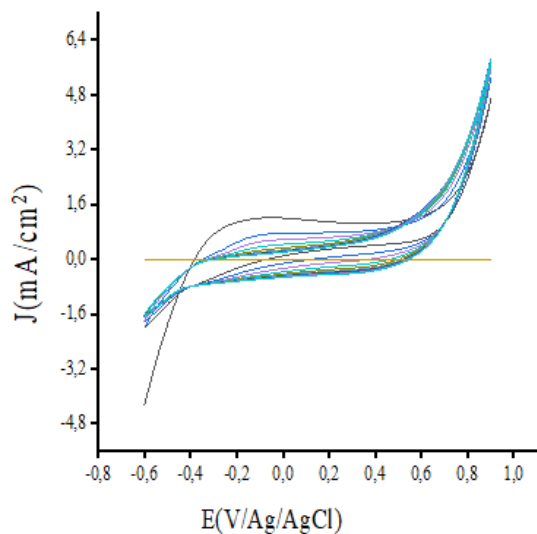
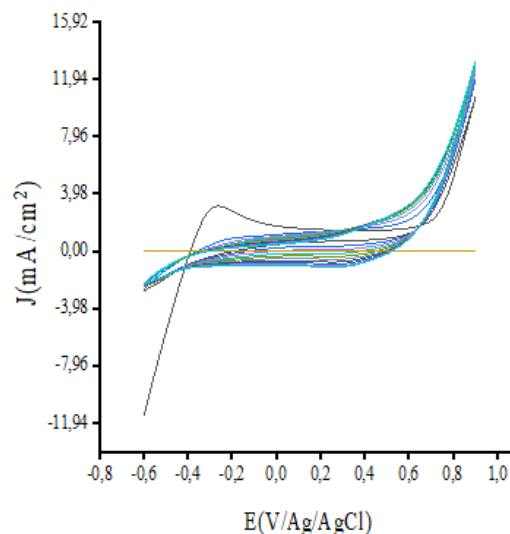


Figure 2 : Spectre IR de la Montmorillonite



**Figure 3:** Voltammogrammes de l'électropolymérisation



**Figure 4:** Voltammogrammes de l'électropolymérisation du nanocomposite du méthylpyrrole

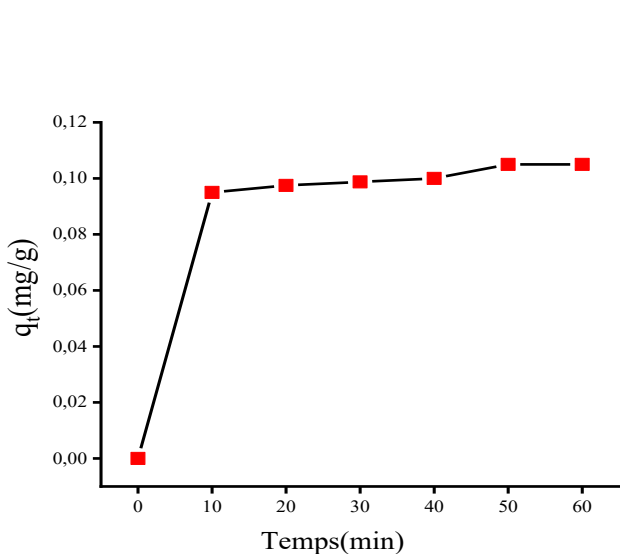
### 3.2. Optimisation des paramètres de traitement

#### 3.2.1. Effet du temps de contact (la cinétique d'adsorption)

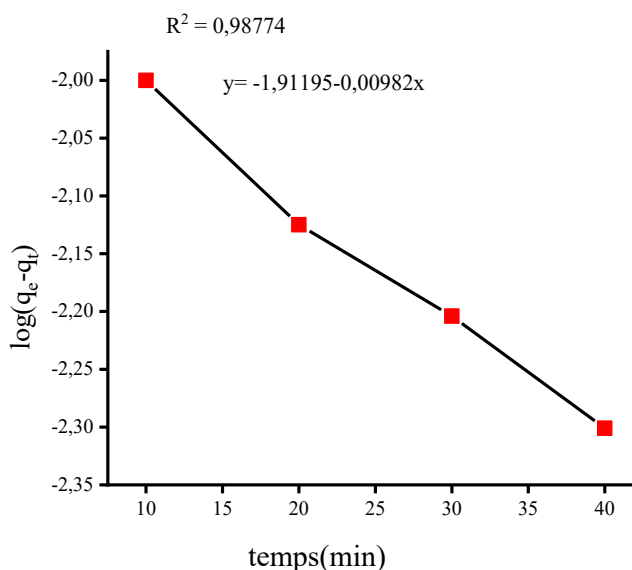
Une masse de 1g de l'adsorbant est versée dans un b cher contenant 50 mL d'une solution de fluor de concentration égale à 2,9 mg/L et de pH égal 5,28. On constate qu'il y a trois phases lors de la réaction d'adsorption. Une phase initiale, dans laquelle la quantité adsorbée augmente rapidement pendant 10 minutes. Ceci montre que la réaction d'adsorption est très rapide à la surface de l'adsorbant. Par contre dans la deuxième phase, on assiste à une migration des ions fluorures à partir de la surface vers les sites internes de l'adsorbant. Dans la dernière phase au de-là de 50 minutes on constate que la quantité adsorbée reste constante, indiquant le niveau d'équilibre c'est-à-dire la saturation des sites d'adsorption [13,14].

#### 3.2.2. Cinétique d'adsorption du fluor

Cette étude nous a permis de connaître le modèle cinétique décrit par le phénomène d'adsorption entre l'adsorbant et l'adsorbat. Pour cela, deux modèles cinétiques ont été utilisés pour étudier le comportement cinétique des fluorures à la surface de l'adsorbant, à savoir le modèle cinétique de pseudo premier ordre et du pseudo second ordre. Le modèle de pseudo-premier ordre a été proposé par Lagergen (1898) selon l'équation suivante :



**Figure 5 :** Effet du temps de contact de l'adsorption d'une concentration en fluor de 2,9 mg/L



**Figure 6 :** Courbe de pseudo-premier ordre

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

$q_t$  est la quantité de soluté adsorbé au temps  $t$ ,  $q_e$  (mg/g) la quantité de soluté adsorbé à l'équilibre et  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) une constante cinétique.

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

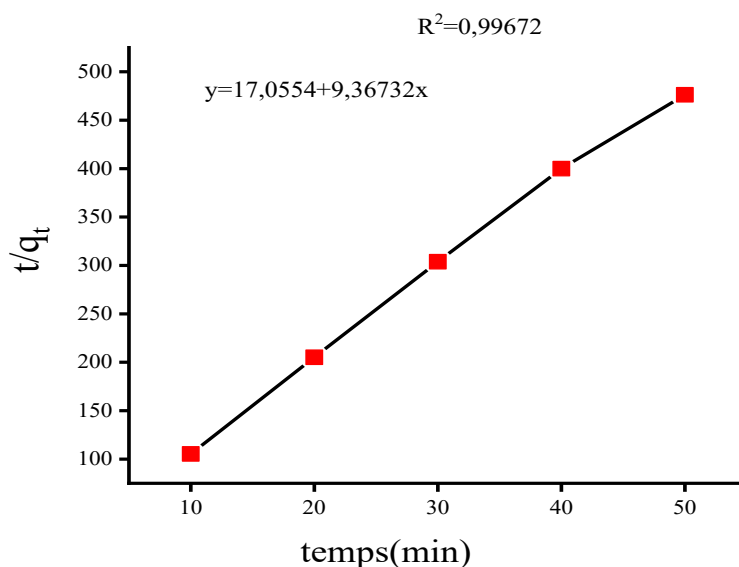
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

Où  $k_2$  ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ) représente la constante de vitesse à l'équilibre.

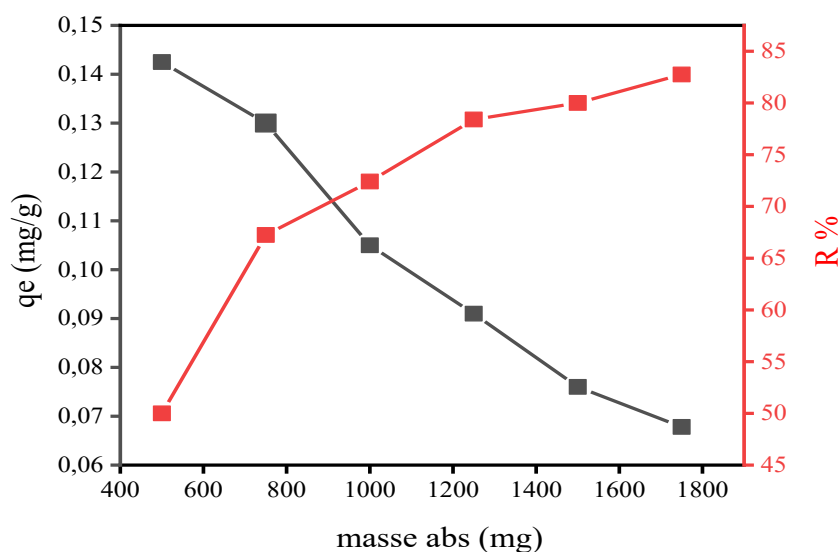
Dans le tableau 2, la valeur calculée  $q_{e,\text{cal}} = 0,012$  (mg/g) (avec un coefficient de corrélation  $R^2 = 0,98774$ ) et la valeur expérimentale  $q_{e,\text{exp}}$ , égale à 0,105 (mg/g), ne sont pas similaires, montrant que la cinétique de cette adsorption n'a pas suivi le modèle de pseudo premier ordre. Par contre, dans la figure 7, on constate que la courbe est linéaire et le coefficient de corrélation  $R^2 = 0,99672$  est proche de l'unité. Ce qui indique que la chimisorption pourrait être l'étape limitante impliquant des forces de valence par le partage ou l'échange d'électrons [15]. La valeur de  $q_{e,\text{cal}} = 0,106$  (mg/g) est en accord avec celle des données expérimentales. Ces données montrent que le mécanisme d'adsorption est de nature chimique (chimisorption) mettant en jeu des forces de valence par le partage ou l'échange d'électrons entre le solide et le soluté. Elles confirment que le modèle cinétique de pseudo-second ordre est le plus fiable pour décrire l'adsorption de fluor par le nanocomposite. Des résultats similaires ont été obtenus par Guo et Reardon, (2012) [16,17].

**Tableau 2 :** Paramètres calculés selon les modèles du premier ordre et du second ordre pour l'adsorption du fluor

Pseudo 1 <sup>e</sup> ordre	$q_e = 0,012$ (mg/g)	$k_1$ ( $0,0226 \text{ min}^{-1}$ )	$R^2 = 0,98774$
Pseudo 2 <sup>nd</sup> ordre	$q_e = 0,106$ (mg/g)	$k_2$ ( $5,22 \text{ g/mgmin}$ )	$R^2 = 0,99672$
Expérimentale	$q_e = 0,105$ (mg/g)		



**Figure 7 :** Courbe de pseudo-second ordre



**Figure 8 :** Effets de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption du fluor

### 3.2.3. Effet de la masse du nanocomposite

Cette étude a été réalisée en utilisant les mêmes conditions opératoires indiquées dans la partie cinétique d'adsorption. La masse du nanocomposite est comprise entre 500 et 1750 mg. Le temps de contact correspond au temps d'équilibre déterminé préalablement par l'étude cinétique (50 minutes).

La figure 8 illustre l'influence de la quantité d'adsorbant sur la concentration en fluorures adsorbés. Cette figure montre que l'augmentation de la dose de l'adsorbant entraîne une augmentation du pourcentage d'élimination (R %) de l'adsorbant. Ceci est conforme à l'attente que des doses d'adsorbant plus élevées entraîneront des valeurs de  $q_e$  plus faibles. L'augmentation du taux d'adsorption est évidemment due à l'augmentation du nombre de sites disponibles pour l'adsorption. Ces résultats montrent que l'augmentation de la dose en adsorbant est proportionnelle à la concentration de groupes hydroxyles sur la surface de la montmorillonite [18,19].

### 3.2.4. Effet du pH

L'effet du pH de la solution sur l'élimination des fluorures par le nanocomposite a été abordé en utilisant les mêmes conditions opératoires que celles de l'étude cinétique. Le pH exploré varie entre 1 et 11 en utilisant des solutions de HCl 0,1 N et NaOH 0,1 N. Le temps d'agitation est celui correspondant au temps d'équilibre déterminé à travers l'étude cinétique (50 minutes).

La figure 9 montre l'évolution des quantités d'adsorption du fluor en fonction de la variation du pH qui affecte directement l'état de charge de l'adsorbant et de l'adsorbat. On constate à travers la courbe, que la quantité adsorbée augmente avec le pH en milieu acide et atteint sa valeur maximale à pH égale 6. Elle diminue quand le pH augmente, en milieu basique. Ceci peut s'expliquer par le fait que les argiles sont caractérisées par la présence de trois sites actifs localisés en bordure des feuillets, les deux groupements hydroxyles de surface qui sont les groupes silanols (SiOH), les groupes aluminols (AlOH) et les acides de Lewis. Ces groupes peuvent capter ou céder un proton selon le pH du milieu. En milieu acide le pH est inférieur au pH isoélectrique, la surface de l'adsorbant est chargée positivement ce qui favorise la fixation du fluor à la surface de l'adsorbant. De même des charges positives se développent à travers une réaction de protonation des sites AlOH sur les bords. En milieu très acide, plus d'ions  $H^+$  sont présents dans la solution et, par conséquent, il se forme du fluorure d'hydrogène HF qui n'est pas adsorbé mais reste en solution, ce qui diminue la quantité adsorbée. En milieu basique, le pH de la solution est supérieur au pH isoélectrique, la surface de l'adsorbant est chargée négativement, ce qui entraîne une répulsion électrostatique entre le l'adsorbant et le fluor, de même la compétition entre les ions fluorures et hydroxydes (qui ont la même charge et le même rayon ionique) peut être un autre phénomène qui réduit l'élimination des ions fluorures de l'eau par échange d'ions ou substitution. Par conséquent, des rendements d'adsorption plus faibles sont observés à un pH plus élevé. Dans les solutions fortement alcalines, le fluorure pourrait exister de préférence sous forme de fluorure de sodium (NaF) du fait de l'ajout de NaOH dans la solution ce qui est à l'origine d'une faible adsorption du fluor [20,21,22].

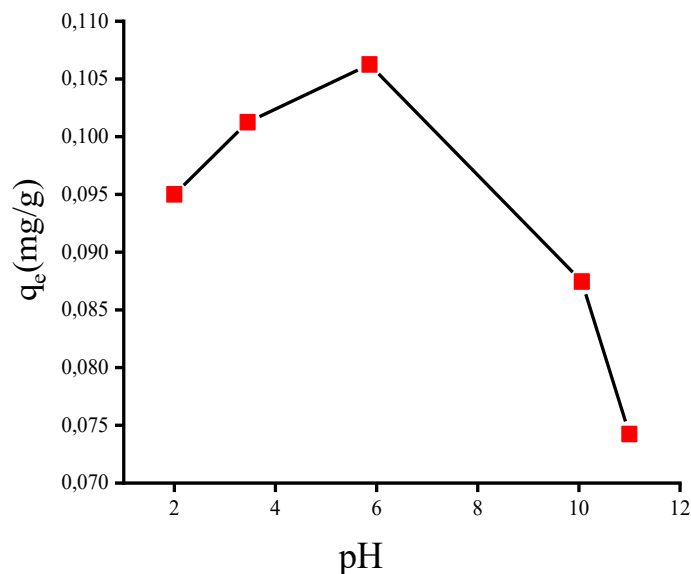


Figure 9 : Effets du pH sur l'adsorption du fluor par le nanocomposite

### 3.2.5. Étude des paramètres thermodynamiques

L'adsorption est un processus qui peut être exothermique ou endothermique. A cet effet, nous avons étudié l'impact de la température sur l'adsorption des ions fluorures par le nanocomposite PMPy-Arg à différentes températures (25, 50 et 55°C). L'augmentation de la température entraîne une augmentation de la quantité d'adsorption. Ces résultats montrent que le processus d'adsorption du fluor par le PMPy-Arg est favorable thermodynamiquement.

La détermination des paramètres thermodynamiques est très importante pour mieux comprendre l'effet de la température sur l'adsorption. Les variations de l'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G^0$ ), de l'enthalpie ( $\Delta H^0$ ), et de l'entropie ( $\Delta S^0$ ) pour le processus d'adsorption sont obtenues par les équations suivantes:

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

Avec :

$$k_0 = ax \frac{q_e}{C_e}$$

R : la constante de gaz parfait (8,314.10<sup>-3</sup> kJ /mol.K), T : la température (K) a : masse de l'adsorbant (g/L).

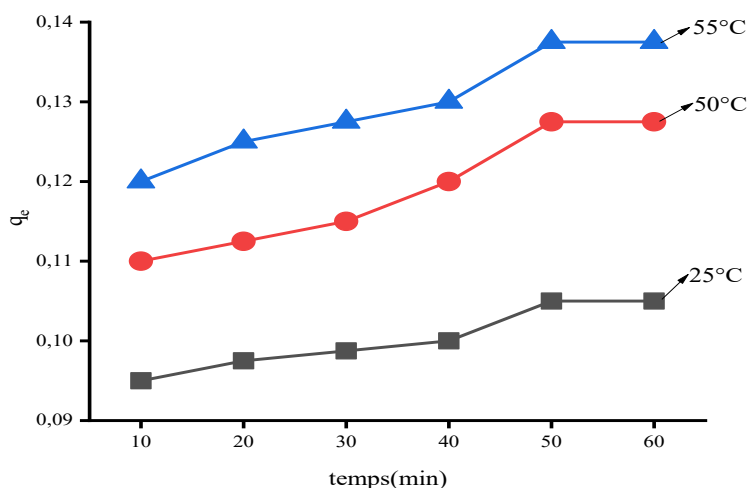


Figure 10 : Effets de la quantité d'adsorption q<sub>e</sub> en fonction de la température

Le tracé de la courbe  $\log(k_0)$  en fonction de  $1/T$  nous a permis de déterminer les valeurs de  $\Delta H^0$  et  $\Delta S^0$ . L'énergie libre standard de Gibbs ( $\Delta G^0$ ) peut être déterminée à une température spécifique en utilisant l'équation :

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

Les valeurs calculées de l'enthalpie standard, de l'entropie, de l'énergie libre de Gibbs, de la dissociation et de l'adsorption du fluor par le PMPy-Arg sont données dans le tableau 3. Les données thermodynamiques indiquent que l'adsorption du fluorure augmente avec la température et la valeur de  $\Delta H^0 = 33,7289$  kJ/mol montre la nature endothermique de l'adsorption du fluorure sur le PMPy-Arg. La valeur de  $\Delta S^0 = 113,5693$  J/mol indique qu'il y a une augmentation du caractère aléatoire dans l'interface solide / solution au cours du processus d'adsorption. Les valeurs négatives de l'énergie libre montrent que l'adsorption du fluor par le nanocomposite est spontanée [23].

### 3.2.6. Variation de la quantité adsorbée $q_e$ en fonction de la concentration initiale en fluor

L'étude de l'effet de la concentration initiale sur l'adsorption du fluor a été effectuée en utilisant les mêmes conditions opératoires pour une durée de 50 minutes. La valeur de la concentration initiale en fluor varie de 1 à 4 mg/L. Les données sont représentées sur la figure 12.

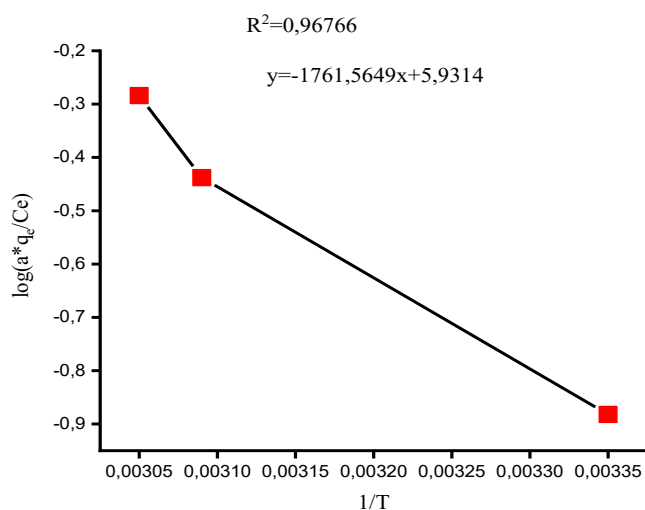
On constate que la capacité d'adsorption augmente avec la concentration initiale en fluorures. Ce qui est compréhensible, puisque l'augmentation de la concentration initiale en fluorures engendre la disponibilité d'ions fluorures en solution. Ceci entraîne une augmentation de la capacité d'adsorption de l'adsorbant. Des résultats similaires ont été obtenus par Kamble *et al* (2009) [24].

### 3.2.7. Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption

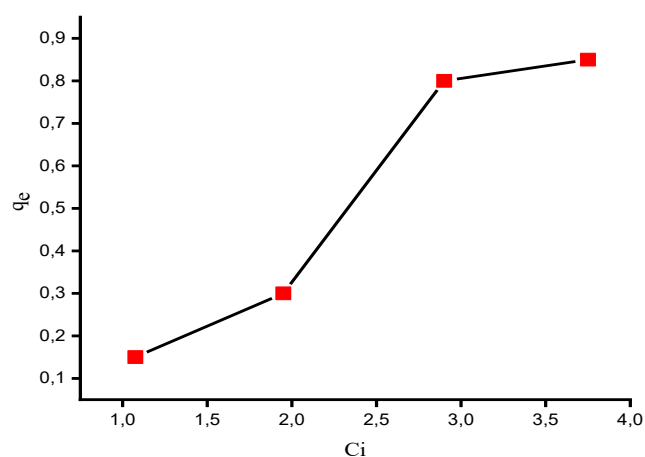
La construction des isothermes d'adsorption consiste à suivre l'influence de la concentration initiale du soluté sur la quantité adsorbée par l'adsorbant. Les résultats peuvent être modélisés par deux modèles empiriques (Langmuir et Freundlich) les plus communément utilisés, ce qui permet la compréhension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

**Tableau 3 :** Paramètres thermodynamiques calculés de l'adsorption du fluor

T(K)	$\Delta H^0$ (kJ/mole)	$\Delta S^0$ (J/K. mole)	$\Delta G^0$ (kJ/ mole)
298			-0,1147
323	33,7289	113,5693	-2,8
328			-3,521



**Figure 11 :** Tracé de  $\log(a \times q_e / C_e) = f(T^{-1})$



**Figure 12 :** Variations de  $q_e$  en fonction de la concentration initiale en fluor



### 3.2.7.1. Isotherme de Freundlich

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

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

La forme linéaire de cette équation est la suivante :

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

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

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

$k_f$  = constante de Freundlich (L/g) qui indique la capacité d'adsorption de l'adsorbant,

$1/n$  = facteur d'hétérogénéité.

Les données sont représentées sur la courbe de la figure 13 :

### 3.2.7.2. Isotherme de Langmuir

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

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

$$q_e = \frac{b q_0 c_e}{1 + b c_e}$$

Avec :

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

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

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

$b$  : paramètre qui croît avec la force d'interaction entre l'adsorbant et la surface de l'adsorbant et dépend de la température (L/g).

La courbe de la figure 14 représente la variation de  $C_e/q_e$  en fonction de  $C_e$ .

L'analyse des deux courbes ci-dessous montre que l'adsorption du fluor suit le modèle de Freundlich qui a un coefficient de corrélation plus proche de l'unité. Ce qui montre que la surface de l'adsorbant est hétérogène. Des résultats similaires ont été obtenus par Ruan *et. al.* [25].

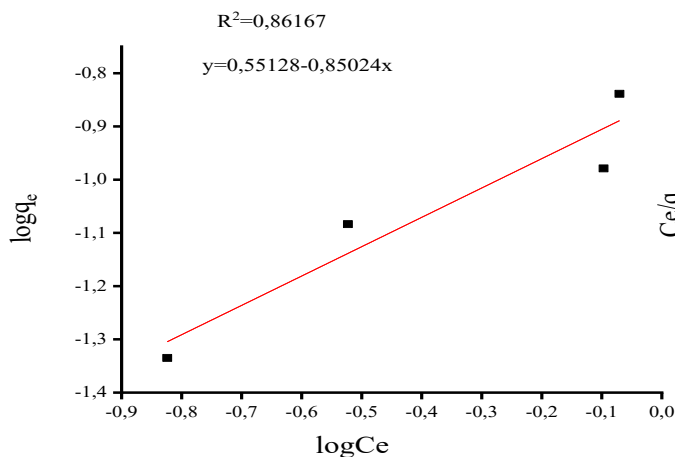


Figure 13 : courbe de  $\log q_e$  en fonction de  $\log c_e$

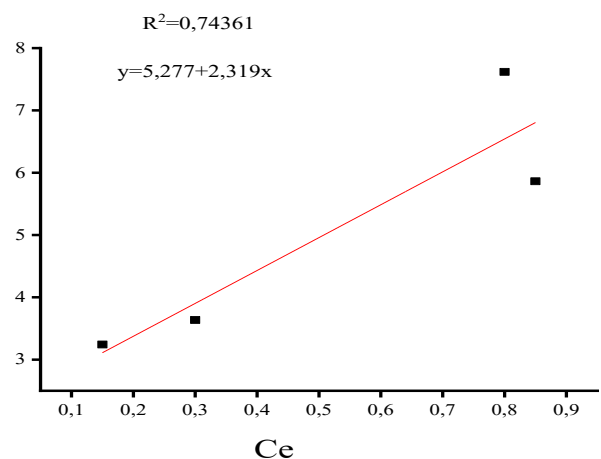


Figure 14 : Courbe de  $C_e$  en fonction  $C_e/q_e$

**Tableau 4:** Constantes des isothermes de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du fluor

Modèle de Freundlich				Modèle de Langmuir		
Kf (L/g)	n	1/n	R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub> (mg/g)	b (L/g)	R <sup>2</sup>
0,14	1,81	0,55	0,86	0,1892	2,27	0,743

### 3.3. Caractérisation des eaux de robinet de la ville Kaolack

Nous avons effectué des prélèvements d'eaux destinées directement à la consommation dans différents quartiers de la ville de Kaolack, pour déterminer la teneur en fluor, le pH et la conductivité. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau 5.

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

**Tableau 5:** Caractéristiques des eaux de quelques quartiers de la région de Kaolack

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

**Tableau 6 :** Caractéristiques des eaux après défluoruration

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

### 3.4. Application dans les eaux de boissons de la ville de Kaolack

Les expériences ont été réalisées dans les mêmes conditions opératoires que celles utilisées avec les solutions synthétiques. Cependant le pH varie entre 7 et 8, et la concentration en fluor entre 1,45 et 1,65 mg/L. Le temps de contact correspond au temps d'équilibre déterminé au niveau de la cinétique d'adsorption des essais paramétriques en milieu synthétique. Les résultats sont représentés dans le tableau 6. Les résultats montrent que la concentration, le pH et la conductivité ont tous baissé. Pour ce qui est de la concentration en fluor on constate que le taux d'adsorption est plus élevé pour la solution synthétique qui est de 72,41% que pour l'eau de robinet où il avoisine les 50%. Cette baisse du taux d'adsorption s'explique par le fait que dans les eaux de robinet il y a la présence d'autres anions tels que les carbonates, les sulfates, les nitrates, les chlorures, les phosphates qui compétissent avec le fluor. Ceci diminue le taux d'adsorption dans les eaux réelles, alors que dans la solution synthétique il n'y a que les ions fluorures comme anions. D'autres études ont montré que la présence de certains anions renforce les forces répulsives de Coulomb entre deux corps chargés de même signe, ce qui affecte l'efficacité de l'élimination des ions fluorures. Wu *et. al.* [26], Sun *et al* [27], S Wu *et. al.* [28] ont obtenu des résultats similaires. La baisse de la conductivité, est certainement due au fait que les anions comme les fluorures, les chlorures, les nitrates... sont retenus par le nanocomposite. La diminution de pH, quant à elle, est due aux réactions chimiques qui se déroulent pendant l'adsorption.

## 4. CONCLUSION

Un nanocomposite à base du méthylpyrrole et de l'argile montmorillonite, a été synthétisé puis appliqué à l'élimination du fluorure. Les paramètres d'adsorption étudiés sont le temps de contact, la dose d'adsorbant, le pH, la température et la concentration initiale en fluor. Le fluorure a été éliminé avec un pourcentage maximum de 72,41% à un pH optimal de 5,28, un temps de contact de 50 minutes et une dose d'adsorbant de 1g à une température de 25 °C. Le pourcentage d'élimination est d'environ 50% dans les eaux de robinet de la ville de Kaolack. Deux modèles cinétiques les plus utilisés ont été employés dans cette recherche, le pseudo- premier et le pseudo-deuxième ordre. Les données expérimentales se sont avérées suivre le pseudo-second ordre plutôt que le pseudo-premier ordre. La thermodynamique de l'adsorption a montré que cette élimination était endothermique et spontanée.

## REFERENCES

- [1] M. M. Diémé, M. Hervy, S. N. Diop, C. Gérente, A. Villot, Y. Andres, C. K. Diawara, *Int. J. Chem.*, 8(1) (2015) 8.
- [2] E. Swan, *J. Can. Dent. Assoc.*, 66 (2000) 362.
- [3] A. Amalraj, A. Pius, *Food Sci. Hum. Wellness*, 2(2) (2013) 75.
- [4] M. Pontie, H. Dach, A. Lhassani, C. K. Diawara, *Desalin. Water Treat.*, 51(1-3) (2013) 164.
- [5] M. Farcy, A. Doucouré, C.K. Diawara, L.M. Perrier, *J. Sci. Tech.*, (7 -2) (2008) 51.
- [6] C. Rabier, N.A. Somé, A. Faye, M.H. Sy, A.A Yam, E.P. Biagui, B.Thiam, *J. Sci. Tech.*, 2(7) (2008) 7.
- [7] M.K. Uddin, S.S. Ameh., M. Naushade, *Desalin. Water Treat.*, 145 (2019) 232.
- [8] V. Hernández-Montoya, L. A. Ramírez-Montoya, A. Bonilla-Petriciolet, M. A. Montes-Morán, *Biochem. Eng. J.*, 62 (2012) 1.
- [9] N. Viswanathan, S. Meenakshi, *J. Hazard. Mater.*, 162(2-3) (2009) 920.
- [10] M. Karthikeyan, K. K. Satheesh Kumar, K. P. Elango, *Environ. Technol.*, 33 (7) (2012) 733.
- [11] K. Velauthamurthy, V. Akileshan, *Int. J. Adv. Chem.*, 4(2) (2016) 36.
- [12] A. Kenane, A. Galca, E. Matei, A. Yahyaoui, A. Hachemaoui, A. M. Benkouider, C. Bartha, M. Cosmin Istrate, M. Galatanu, O. Rasoga, A. Stanculescu, *Appl. Clay Sci.* 184 (2020) 105395.
- [13] A. Goswami, M.K. Purkait, *Sep. Sci. Technol.* 46 (2011) 1797.
- [14] D. W. Lamayi, Z. Shehu, P. S. Kwarson, *Nanochem. Res.*, 3(2) (2018) 219.
- [15] D. Kang, X. Yu, M. Ge, M. Lin, X. Yang, Y. Jing, *Chem. Eng. J.*, 345(2018) 252.
- [16] Q. Guo, E. J. Reardon, *Appl. Clay Sci.*, 56 (2012) 7.
- [17] Y. Ma, F. Shi, X. Zheng, J. Ma, C. Gao, *J. Hazard. Mater.*, 185 (2011) 1073.
- [18] D. Thakre, S. Rayalu, R. Kawade, S. Meshram, J. Subrt, N. Labhsetwar, *J. Hazard. Mater.*, 180 (1-3) (2010) 122.
- [19] K. Ruggles, K. Tolbert, R. Valdes, *Removal of Ciprofloxacin from Water using Zeolites and Ozone*, pp. 1-41, Worcester: WPL, (2013).
- [20] E. Tombácz, M. Szekeres, *Appl. Clay Sci.*, 27(1-2) (2004) 75.
- [21] A. Tor, *Desalin.*, 201(1-3) (2006) 267.
- [22] A. Ramdani, S. Taleb, A. Benghalem, *Phys. Chem. News* 52 (2010) 89.
- [23] T. Selmi, M. Seffen, H. Sammouda, S. Mathieu, J. Jagiello, A. Celzard, V. Fierro, *Adsorption*, 24(1) (2018) 11.
- [24] SP. Kamble, P. Dixit, SS. Rayalu, NK. Labhsetwar, *Dessalement*, 249(2) (2009) 687.
- [25] Z. Ruan, Y. Tian, J. Ruan, G. Cui, K. Iqbal, A. Iqbal, S. Yan, *Appl. Surf. Sci.*, 412 (2017) 578.
- [26] L. Wu, G. Zhang, D. Tang, *Desal. Water Treat.*, 57 (2016) 23844.
- [27] Y. Sun, Q. Fang, J. Dong, X. Cheng, J. Xu, *Desalination*, 277 (2011) 121.
- [28] S. Wu, K. Zhang, J. He, X. Cai, K. Chen, Y. Li, B. Sun, L. Kong, J. Liu, *J. Colloid Interface Sci.*, 464 (2016) 238.