

# *Etude de l'adsorption d'ions fluorures par une bentonite du Niger .*

**Marou Gourouza, Ibrahim Natatou,  
Karifa Bayo , Anne Boos**

## *Journal de la Société Ouest-Africaine de Chimie*

*J. Soc. Ouest-Afr. Chim.(2013), 036 : 15-20*

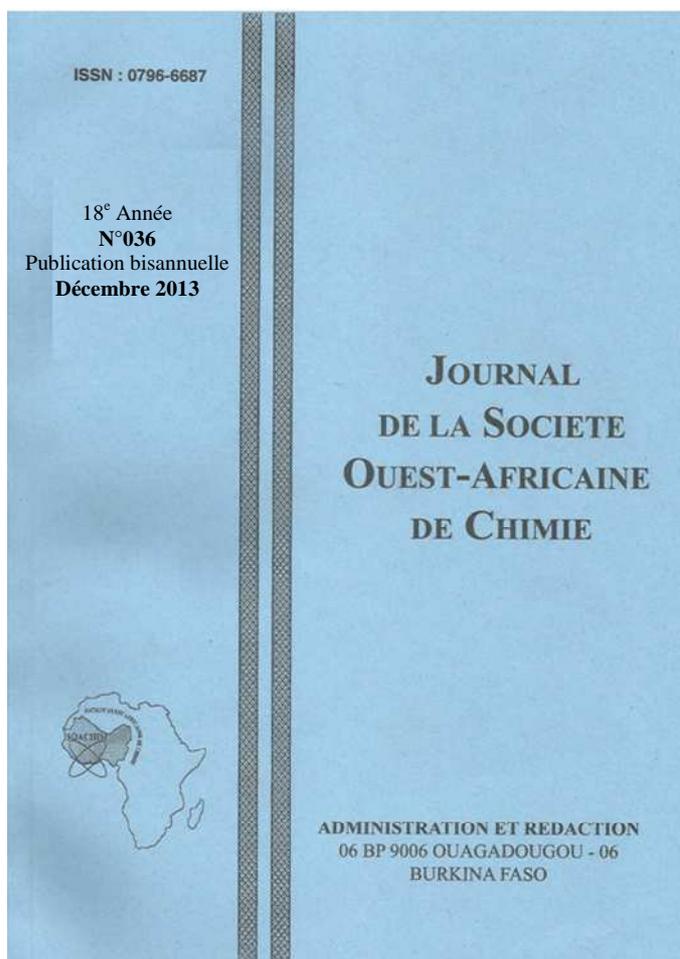
**18<sup>ème</sup> Année, Décembre 2013**

ISSN 0796-6687

Code Chemical Abstracts : JSOCF2

Cote INIST (CNRS France) : <27680>

Site Web: <http://www.soachim.org>



## **Etude de l'adsorption d'ions fluorures par une bentonite du Niger**

**Marou Gourouza<sup>1</sup>, Ibrahim Natatou<sup>1\*</sup>, Karifa Bayo<sup>2</sup>, Anne Boos<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> *Université Abdou Moumouni, BP 10662, Niamey, Niger.*

<sup>2</sup> *Laboratoire de chimie de coordination, UFR/SEA, Université de Ouagadougou,  
03 BP : 7021 Ouagadougou 03, Burkina Faso.*

<sup>3</sup> *Ecole de chimie polymère et matériaux (ECPM), 25 rue Becquerel, F-67087 Strasbourg Cedex 2, France.*

(Reçu le 08/02/2013 – Accepté après corrections le 16 /11/2013)

**Résumé :** Nous avons étudié la capacité de défluoruration d'une argile de Sabon-karré de la région de Tahoua en République du Niger. L'argile brute n'adsorbe pas les fluorures, il en libère au contraire. La calcination de cette argile, à 700°C pendant 6 h, a permis la génération de sites d'adsorption de fluorures. Le pourcentage de fluorures éliminés augmente avec la quantité d'adsorbant, le temps de contact, et la concentration initiale de l'adsorbat. Le paramètre de séparation  $R_L(0,025)$  et  $\Delta G^\circ$  (-7,494 kJmol<sup>-1</sup>) indiquent respectivement que l'adsorption est thermodynamiquement favorable et spontanée. L'adsorption est chimique et irréversible (isothermes Lagergren).

**Mots clés :** Argile ; calcination ; adsorption ; défluoruration.

## **Study of fluoride ions adsorption by a bentonite of Niger**

**Abstract :** We have studied the defluoridation capacity of Sabon-karré clay from Tahoua region in Niger. The crude clay does not adsorb fluorides, it releases the opposite. The calcinations of the clay, at 700 °C for 6 h, allows the generation of adsorption sites of fluorides. The percentage of fluoride removed increases with the amount of adsorbent, the contact time, and the initial concentration of the adsorbate. The separation parameter  $R_L(0.025)$  and  $\Delta G^\circ$  (-7.494 kJmol<sup>-1</sup>) respectively indicate that the adsorption is thermodynamically favorable and spontaneous. The chemical adsorption is irreversible (Lagergren isotherms).

**Keywords:** Clay; calcinations ; adsorption ; defluoridation.

---

\* Auteur de correspondance : [inatatou@yahoo.com](mailto:inatatou@yahoo.com)

## 1. Introduction

L'excès de fluorures dans l'eau de boisson a un effet néfaste sur les dents et les os. Selon l'Organisation mondiale de la Santé (OMS), la concentration de fluorure dans l'eau potable ne doit pas dépasser  $1,5 \text{ mg L}^{-1}$  dans les zones tempérées et  $0,7 \text{ mg L}^{-1}$  en zone sahélo saharienne<sup>[1]</sup>. Entre  $0,5$  et  $1 \text{ mg L}^{-1}$  les fluorures renforcent l'émail dentaire. Les concentrations de l'ordre de  $1,5$  à  $4 \text{ mg L}^{-1}$  conduisent à la fluorose dentaire. Dans le cas d'une exposition prolongée à des concentrations encore plus élevées ( $4-10 \text{ mg L}^{-1}$ ), la fluorose dentaire progresse vers une fluorose osseuse<sup>[2,3]</sup>.

Pour réduire la concentration élevée de fluorure dans les eaux naturelles ou dans les eaux contaminés en fluorures, une variété de méthodes a été développée ; à savoir : l'électrodialyse, l'adsorption, la précipitation, l'échange d'ions, l'osmose inverse et la dialyse de Donnan<sup>[4]</sup>. L'adsorption des ions métalliques sur des matériaux adsorbants naturels tels que la bentonite commence à jouer un rôle très important dans l'assainissement de l'environnement<sup>[5]</sup>. La compétitivité avec d'autres techniques de défluoruration a conduit les adeptes de l'adsorption à développer d'avantage l'exploitation des matériaux naturels. La région de Maradi au Niger regorge d'énormes quantités d'eaux souterraines contaminées par les ions fluorures. Dans cette étude, l'adsorption des ions fluorures sur une bentonite du Niger est décrite. L'objectif principal de cette étude est de présenter le mécanisme et la performance de l'adsorption de fluorures par la bentonite en fonction de la masse de l'adsorbant, de la concentration initiale de fluorures et du temps de contact.

Le but du travail est l'utilisation de ce matériau pour la mise au point d'un système semi-artisanal de défluoruration que les populations rurales pourraient s'en approprier.

## 2. Matériels et méthodes

### 2.1. Absorbant

Le matériau utilisé pour l'adsorption des fluorures est une argile bentonitique de la localité de

Sabon-Karré dans la région de Tahoua (Niger). Elle est composée essentiellement de montmorillonite (72%), de kaolinite et d'illite. Sa CEC est de  $0,7 \text{ meq g}^{-1}$  avec une surface spécifique de  $86 \text{ m}^2/\text{g}$ . Sa composition chimique est donnée dans le tableau 1<sup>[6]</sup>. Pour les mesures, nous avons utilisé un échantillon d'argile non calcinée et un échantillon d'argile calcinée.

### 2.2. Expérience de l'adsorption

Les expériences de l'adsorption des fluorures sur l'argile non calcinée puis calcinée à  $700^\circ\text{C}$  ont été effectuées dans des flacons en polyéthylène de 40 ml, en mélangeant 20 mL de solutions de NaF de concentration connue avec une quantité précise d'argile. Les suspensions ont été agitées à 800 trs/min pendant toute l'opération. Toutes les expériences ont été réalisées à température ambiante ( $27 \pm 1^\circ\text{C}$ ). Après un temps de contact déterminé, une quantité précise de l'échantillon du flacon est diluée puis centrifugés à  $5000 \text{ trs/min}^{-1}$  pendant 15 minutes. La concentration des fluorures est déterminée par chromatographie ionique à partir du surnageant du mélange. Le chromatographe utilisé est un chromeleon (c) Dionex 1996-2001 version 6.80 Build 2212. Les mesures sont répétées deux fois pour plus de précision. L'influence du temps de contact, de la quantité d'adsorbant et de la concentration initiale des fluorures sur le taux d'adsorption de ces derniers par l'argile non calcinée d'une part et calcinée d'autre part a été étudiée. Le pH final du surnageant a été mesuré afin de soutenir le mécanisme de la réaction proposée. Des isothermes d'adsorption ont été réalisées afin de mieux comprendre le phénomène de l'adsorption. L'équilibre de l'adsorption des fluorures a été ajusté aux équations linéaires de Langmuir et de Freundlich. La cinétique de l'adsorption a été analysée en utilisant deux modèles cinétiques de réaction, le premier ordre et le pseudo second ordre de Lagergren<sup>[7, 8]</sup>.

### Equations et modèles utilisés

La quantité de fluorures adsorbée ( $q_e$  en  $\text{mg g}^{-1}$ ) et le pourcentage de fluorures éliminé (R en %) ont été calculées à l'aide des équations suivantes :

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

$$R = (C_0 - C_e) * \frac{100}{C_0} \quad (2)$$

où  $C_0$  (mgL<sup>-1</sup>) est la concentration initiale de fluorures et  $C_e$  (mgL<sup>-1</sup>) celle à l'équilibre ;  $V(L)$  désigne le volume de solution de fluorure, et  $m(g)$  la masse d'adsorbant.

L'expression du taux de l'adsorption est donnée par:

$$q_t = K_p t^{0.5} \quad (3)$$

où  $q_t$ (mg /g) est la quantité de fluorure adsorbé par g d'adsorbant à l'instant t.

Les équations linéaires de Langmuir et de Freundlich utilisées sont les suivantes :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (4)$$

$$\text{Ln}q_e = \text{Ln}K_f + \frac{1}{n} \text{Ln}C_{eq} \quad (5)$$

où  $q_m$  est la capacité maximale d'adsorption (mgg<sup>-1</sup>),  $K_L$ (Lmg<sup>-1</sup>) est une constante liée à l'énergie de l'adsorption,  $K_f$  est la constante de Freundlich indiquant la capacité d'adsorption de l'argile calcinée[(mgg<sup>-1</sup>) (Lmg<sup>-1</sup>)<sup>n</sup>], et n, un paramètre reflétant l'intensité de l'adsorption.

Le modèle premier ordre de Lagergren développé pour l'adsorption irréversible dans des systèmes solide / liquide est décrit par l'expression suivante:

$$q_t = q_e (1 - e^{-K_1 t}) \quad (6)$$

Où  $q_e$ (mg /g) est la quantité de fluorures adsorbée

par g d'adsorbant à l'équilibre ; en traçant  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction de t, une relation linéaire doit être obtenue:

$$\text{Ln}(q_e - q_t) = \text{Ln}q_e - K_1 t \quad (7)$$

Le modèle pseudo second ordre de Lagergren, basé sur l'hypothèse que l'adsorption chimique ou chimisorption est l'un des facteurs qui contrôle la cinétique de l'adsorption, a pour équation:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_e q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (8)$$

où  $k_2$  est la constante de vitesse du pseudo-ordre seconde.

Le paramètre de séparation ( $R_L$ ) est calculé à partir de la constante d'adsorption de Langmuir en utilisant l'équation suivante :

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L C_0)} \quad (9)$$

où  $R_L$  est le facteur de séparation,  $K_L$  la constante d'adsorption de Langmuir (Lmg<sup>-1</sup>) et  $C_0$  la concentration initiale de F<sup>-</sup> (mg L<sup>-1</sup>).

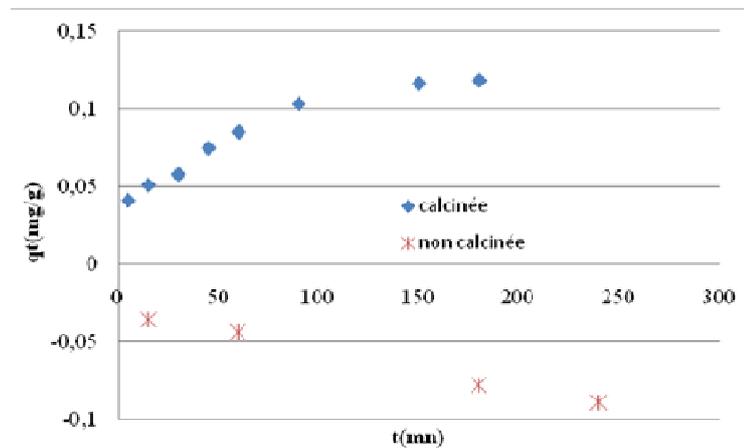
### 3. Résultats

L'influence : du temps de contact adsorbant/absorbant, de la quantité d'adsorbant et de la concentration initiale de l'adsorbant sur le taux d'adsorption sont représentés respectivement sur les **figures 1, 2 et 3**. Le modèle de transfert de masse et les isothermes respectivement de Freundlich, Langmuir, Lagergren et de Elovich sont portés par les **figures 4, 7, 8, 9, 10 et 11**.

**Tableau I** : Teneur en certains oxydes de la phase argileuse de l'argile de Sabon-karré

oxydes	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	MnO	TiO <sub>2</sub>	PF	Total
%	54,59	15,77	3,80	5,58	3,00	0,09	0,07	0,02	0,007	17	99,92

PF : perte au feu

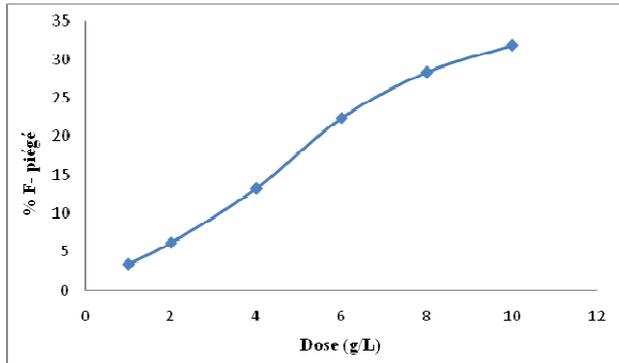


**Figure 1**: Effet du temps de contact sur l'adsorption des ions fluorures par l'argile non calcinée (\*) puis calcinée (■).

La **figure 1** montre que la quantité de fluorures adsorbée par l'argile calcinée ou libérés par l'argile non calcinée augmente quand le temps de contact augmente.

La **figure 2** quant à elle montre que le pourcentage de fluorures adsorbés est fonction de la masse d'adsorbant.

La **figure 3** montre que la quantité de fluorures adsorbée croît quand la concentration initiale de fluorures augmente.



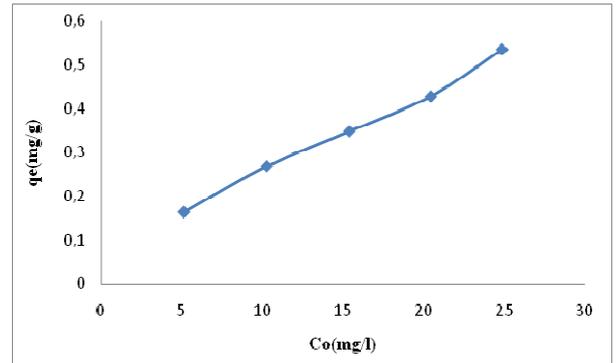
**Figure 2** : effet de la quantité d'adsorbant sur le taux d'extraction des fluorures par l'argile calcinée.

La **figure 4** montre que le pH du surnageant croît quand la masse de fluorures adsorbée augmente.

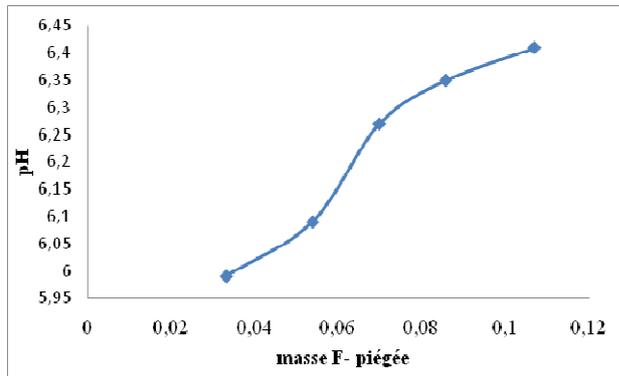
Le modèle de transfert (**figure 5**) de masse présente trois segments de pentes différentes annonçant trois phénomènes successifs.

La **figure 7** montre une bonne corrélation des paramètres, donc un modèle adapté.

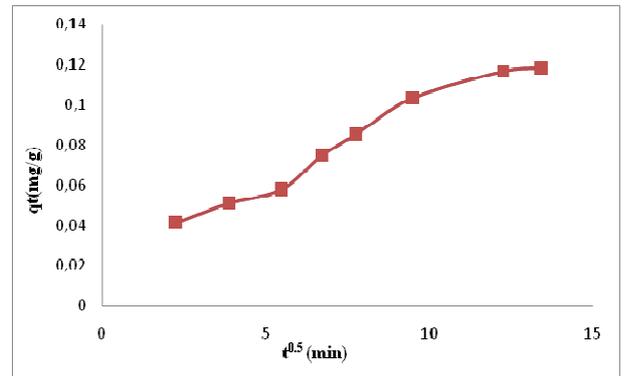
La **figure 8** quant à elle montre une corrélation indiquant que le modèle n'est pas bien adapté.



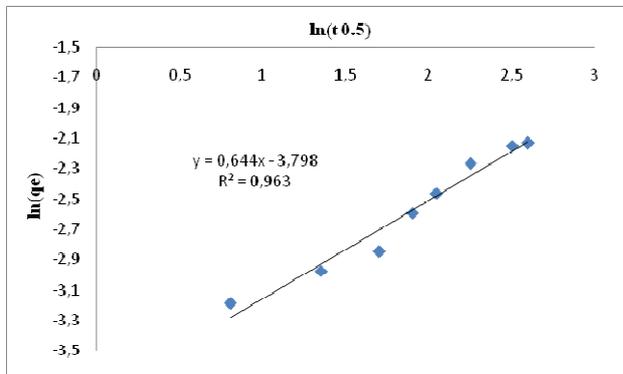
**Figure 3** : effet de la concentration initiale de fluorure sur la capacité d'adsorption de l'argile calcinée.



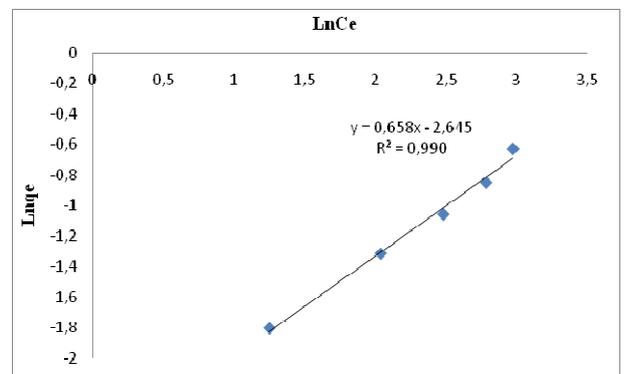
**Figure 4** : pH final du surnageant en fonction de la masse de F piégé.



**Figure 5** : modèle de transfert de masse par diffusion interparticulaire.



**Figure 6** : modèle de transfert de masse interparticulaire



**Figure 7** : isotherme de Freundlich de l'adsorption de fluorures sur l'argile calcinée.

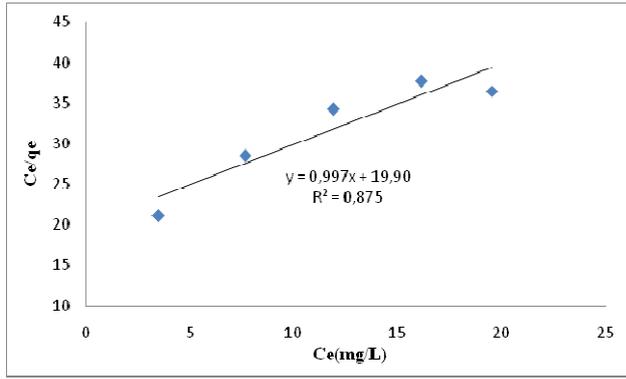


Figure 8 : isotherme de Langmuir de l'adsorption de fluorures sur l'argile calcinée.

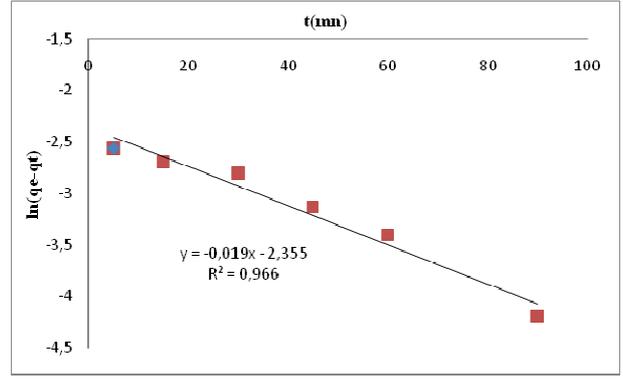


Figure 9 : isotherme de premier ordre de Lagergren de l'adsorption des fluorures par l'argile calcinée.

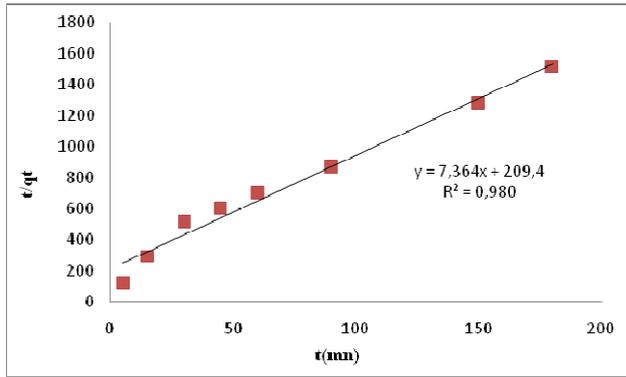


Figure 10 : Isotherme pseudo second ordre de Lagergren de l'adsorption des ions fluorures par l'argile calcinée.

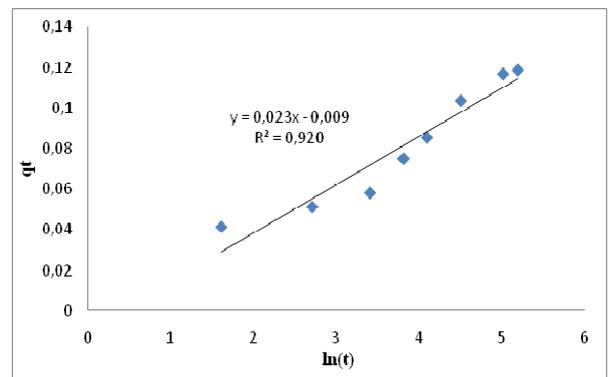


Figure 11 : Modèle d'Elovich de l'adsorption des ions fluorures par l'argile calcinée.

Tableau II : paramètres des isothermes de Langmuir et de Freundlich de l'échantillon à 300 K.

Adsorbant	Adsorbant	Langmuir			Freundlich		
		$q_m$ (mg/g)	$K_L$ (L/mg)	$R^2$	$K_f$ (L/mg)	$1/n$	$R^2$
Fluorure	Argile calcinée	1,003	0,05	0,875	0,071	0,658	0,99

Tableau III : constantes des isothermes premier et pseudo second ordres de Lagergren

Adsorbant	Adsorbant	premier ordre			pseudo second ordre		
		$q_1$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$K_1$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$	$q_2$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$K_2$ mg (g min) <sup>-1</sup>	$R^2$
Ions fluorure	Argile calcinée						
Co[10 mg L <sup>-1</sup> ]	Co[5 g L <sup>-1</sup> ]	0,094	0,019	0,966	0,135	0,279	0,98

Les coefficients de corrélation des deux modèles de Lagergren (figures 9 et 10) indiquent qu'ils sont adaptés aux données expérimentales.

Le modèle d'Elovich (figure 11) n'est pas bien adapté aux données expérimentales.

### 3. Discussion

La figure 1 montre que l'argile non calcinée de Sabon-Karré n'adsorbe pas les fluorures. Au contraire, elle en libère. Calcinée, elle les adsorbe. La calcination de l'argile à 700°C a permis d'éliminer le fluor qu'elle contient et a créé des

sites d'adsorption [9]. L'amélioration de la défluoration est liée d'une part à l'augmentation de la surface et la porosité du matériau d'origine lors de la calcination [10] et d'autre part, à la perte de certains groupements hydroxydes et une augmentation de l'acidité [11]. La figure 2 indique que le pourcentage de fluorures adsorbés est fonction de la masse de l'adsorbant utilisée. En effet ce pourcentage passe de 3,45 à 32% lorsque la concentration d'argile utilisée passe de 1 à 10 g L<sup>-1</sup>. Ce phénomène peut s'expliquer par une augmentation de la surface de contact. La figure 3 montre que la concentration initiale de fluorures a

une influence sur la capacité d'adsorption qui passe de 0,17 à 0,54 mg/g lorsque la concentration initiale de fluorures passe de 5 à 25 mg L<sup>-1</sup>.

Le mécanisme de l'adsorption est donné par l'équation suivante :  $\text{SOH} + \text{H}^+ + \text{F}^- \leftrightarrow \text{SF} + \text{H}_2\text{O}$  [12] (globalement).

Ce mécanisme est soutenu par la **figure 4** qui montre une augmentation du pH de la solution à l'équilibre quand la masse de F- piégé augmente.

La **figure 5** présente trois segments. Selon le modèle, le premier segment traduit une diffusion des fluorures à la surface de l'adsorbant. Le deuxième segment indique la migration des fluorures de la surface de l'adsorbant vers des sites actifs interparticulaires. Le troisième segment indique que l'adsorption des fluorures sur les sites actifs de l'argile calcinée est une chimisorption [13].

Le taux de diffusion interparticulaire des fluorures obtenu de la **figure 6** est  $K_p = 0,644 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-0.5}$ .

Le modèle de Freundlich, **figure 7**, avec un coefficient de corrélation  $R^2 = 0,99$  est bien adapté aux données expérimentales. Les valeurs  $1/n = 0,66$  et  $R^2 = 0,99$  indiquent respectivement que l'adsorption des fluorures sur l'argile calcinée se fait dans des conditions favorables et de façon hétérogène [14].

Le modèle de Langmuir, **figure 8**, indique que la capacité théorique maximale de l'adsorption des fluorures par l'argile calcinée est 1 mg/g. Mais, vu le faible coefficient de corrélation du modèle ( $R^2 = 0,875$ ), celui-ci n'est pas adapté aux données expérimentales. Le modèle premier ordre de Lagergren avec un coefficient de corrélation de 0,97 semble mieux adapté aux données expérimentales. Il indique que l'adsorption des fluorures sur l'argile calcinée est irréversible. Le modèle pseudo second ordre de Lagergren avec un coefficient de corrélation  $R^2 = 0,98$  montre que l'adsorption est chimique ; ce qui est en accord avec le modèle de diffusion et même du premier ordre indiquant une adsorption irréversible. Le modèle pseudo second indique que la vitesse initiale de l'adsorption des fluorures est  $h = 0,279 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$  [15]. Le paramètre de séparation  $R_L$  calculé à partir de la constante de Langmuir et de la concentration initiale ( $R_L = 0,026$ ) montre que l'adsorption des fluorures est thermodynamiquement favorable. La valeur de  $\Delta G^\circ$  ( $\Delta G^\circ = -7,494 \text{ KJ mol}^{-1}$ ) calculée à partir de l'isotherme de Langmuir indique, quand à elle, que l'adsorption se fait de façon spontanée.

#### 4. Conclusion

Cette étude de l'adsorption de fluorures sur des argiles non calcinée et calcinée de Sabon-Karré indique que :

- l'argile non calcinée n'adsorbe pas les ions fluorures ;
- l'argile calcinée à 700°C adsorbe les fluorures et l'équilibre de l'adsorption est presque atteint en 100 min ;
- la calcination a permis la génération de sites d'adsorption;
- l'adsorption de fluorures par l'argile calcinée est mieux expliquée par le modèle de Freundlich et la cinétique par le modèle pseudo second ordre de Lagergren ;
- le processus d'adsorption est spontané et le mécanisme de l'adsorption des fluorures par l'argile calcinée est à la fois physique et chimique.

A partir de cette étude, nous pouvons dire que l'usage de l'argile calcinée de Sabon-karré pourrait être une solution prometteuse pour la défluoruration de l'eau.

#### Bibliographie

- [1] World Health Organization, Guidelines for Drinking-water Quality: Third Edition Incorporating the First and Second Addenda; Geneva, 2008.
- [2] M. Mohapatra, S. Anand, B.K. Mishra, Dion E. Giles, P. Singh, J. Environ. Manage. 91 (2009) 67–77
- [3] W. Moturi, M. Tole, T. Davies, Environ. Geochem. Health. **24** (2002) 123–130
- [4] N. Viswanathan, S. Meenakshi, Applied Clay Science. 48 (2010) 607–611
- [5] G. Zhao, H. Zhang, A. Fan, X. Ren, J. Li, Y. Chen, X. Wang, J. Hazard. Mater. 173 (2010) 661–668
- [6] M. Gourouza, I. Natatou, A. Boos, J. Mater. Environ. Sci. 4 (2011) 415–422
- [7] A. Khan, R. Singh, Colloid Surf. 24 (1987) 33–42.
- [8] L. Lv, J. He, M. Wei, X. Duan, Ind. Eng. Chem. Res. 45 (2006) 8623–8628.
- [7] Z. Abidin, N. Matsue, T. Henmi, Clays Clay Miner. 55 (2007) 443–449
- [9] H. Wang, J. Chen, Y. Cai, J. Ji, L. Liu, H. Teng, Applied Clay Science 35 (2007) 59–66
- [10] T. Henmi, K. Wada, Clay Miner. 10 (1974) 231–245.
- [11] D. Mohapatra, D. Mishra, S.P. Mishra, G.R. Chaudhury, R.P. Das, Journal of Colloid and Interface Science 275 (2) (2004) 355–359
- [12] W.J. Weber, J.C. Morris, American Society of Chemical Engineering. 89 (1963) 31–59.
- [13] F. Slejko, Adsorption Technology, Marcel Dekker, New York, 1985.
- [14] Lagergren, S., Handlingar 24 (1898) 1–39.