

Défluoruration des eaux à l'aide des résidus du traitement des phosphates naturels et des argilites feuilletées

Gnon Tanouayi^{1,*}, Kissao Gnandi¹, Kamilou Ouro-Sama¹, Housséni Ahoudi¹, Hodabalo Dhéoulaba Solitoke¹, Tchaa Ezzo-Essinam Badassan¹, A. Yawovi Nyametso¹, Aduayi-Akué Adoté Agbéko¹

(1) Laboratoire de Gestion, Traitement et Valorisation des Déchets (GTVVD),
Département de Géologie, Faculté Des Sciences, Université de Lomé, B.P 1515 Lomé, Togo. Tel : (+228) 90770222

*Auteur correspondant : tanouayit@yahoo.fr

RÉSUMÉ

Cette étude est une contribution au développement de techniques d'adsorption pour l'élimination du fluor dans les eaux naturelles. Les travaux ont été réalisés à l'échelle du laboratoire en utilisant comme sorbants des géo-matériaux locaux, d'une part les résidus du traitement des phosphates naturels de Hahotoé-Kpogamé et d'autre part l'argilite feuilletée du bassin sédimentaire côtier du Togo. Les travaux réalisés concernent l'adsorption du fluor sur les sorbants considérés. Les paramètres suivants ont été testés en batch sur des solutions synthétiques de fluor : le temps, le pH de la solution, la dose du géo-matériau et la concentration du fluor. Le fluor a été dosé par spectrométrie d'absorption. Les rendements d'adsorption sur les résidus de traitement des phosphates pour des solutions aqueuses de fluor à concentration initiale de 10 mg/L et une concentration en adsorbant de 10 g/L ont été de 49 % à pH 6,5 et 66 % à pH de 4,0. Dans les mêmes conditions expérimentales, les rendements sur les argilites ont été de 28,2 % et 36,3 %. Ces rendements ont logiquement été améliorés en augmentant le dosage en adsorbant (de 2 à 30 g/L). Des essais complémentaires ont été réalisés sur une eau naturelle à une concentration initiale en fluor de 3,76 mg/L.

MOTS-CLÉS : élimination du fluor, géo-matériaux, argilite, phosphate de Hahotoé-Kpogamé

ABSTRACT

This study is a contribution to the development of adsorption techniques for the removal of fluoride in natural waters. The work is carried out on a laboratory scale using local geo-materials sorbents, on the one hand the residues from the treatment of natural phosphorite of Hahotoé-Kpogamé and on the other hand the attapulgite clay mineral from the coastal basin of Togo. The work carried out concerns the adsorption of fluoride on those sorbents. The following parameters are batch tested on synthetic fluoride solutions: time, solution pH, geo-material dose and fluoride concentration. The fluoride is analyzed by absorption spectrometry. The adsorption yields on the phosphorite treatment residues for aqueous fluoride solutions at an initial concentration of 10 mg/L and an adsorbent concentration of 10 g/L are 49 % at pH 6.5 and 66 % at pH 4.0. In the same experimental conditions, the yields on clay minerals are 28.2 % and 36.3 %. These yields are logically improved by increasing the adsorbent dosage (from 2 to 30 g/L). Additional tests are carried out on natural water at an initial fluoride concentration of 3.76 mg/L.

KEYWORDS: removal of fluoride, geo-materials, clay, phosphorite of Hahotoé-Kpogamé

Défluoruration des eaux à l'aide des résidus du traitement des phosphates naturels et des argilites feuilletées

Gnon Tanouayi, Kissao Gnandi, Kamilou Ouro-Sama, Housséni Ahoudi, Hodabalo Dhéoulaba Solitoke, Tchaa Ezzo-Essinam Badassan, A. Yawovi Nyametso, Aduayi-Akué Adoté Agbéko

INTRODUCTION

L'Unicef (2010) estime que plus de 2,5 milliards de personnes dans le monde n'ont pas accès à des installations sanitaires suffisantes, parmi lesquelles 884 millions, la plupart en Afrique, n'ont pas accès à l'eau potable. Pour ces populations, la seule ressource disponible est souvent une eau de surface polluée impropre à la consommation humaine. Dans de nombreux pays la mortalité et le développement de maladies proviennent ainsi davantage de la consommation d'eaux de boisson polluées que de l'absence d'eau. Les polluants sont d'une très grande diversité. On retrouve des métaux lourds (Cd, Pb, Hg, As, Cr, Cu, Ni etc.), d'autres composés minéraux (F, Cl, nitrates, nitrites etc...) et des composés organiques (pesticides, hydrocarbures). Bien que ne présentant pas de toxicité aiguë, la contamination par le fluor des ressources en eau de boisson constitue un problème majeur de santé publique dans beaucoup de pays en développement (Inde, Bangladesh, Togo ...). La présence des ions fluorures dans les ressources en eau peut être d'origine anthropique ou naturelle. Bien que jouant un rôle prophylactique dans l'organisme humain (Chavassieux et Meunier, 1995), la consommation et l'accumulation à long terme des ions fluorures dans l'organisme engendrent des effets néfastes tels que la destruction de l'émail des dents, le développement de maladies telles que l'ostéoporose, des troubles cardiaques et psychiques, des cancers de la peau et même des effets génétiques (OMS, 2002 ; Yang et Dluhy, 2002).

La fluorose dentaire observée chez la population de la zone d'exploitation des phosphates de Hahotoé-kpogamé au Togo est due principalement à la consommation d'eaux contaminées par le fluor issues des activités d'exploitation et de traitement des phosphates naturels (Gnandi *et al.*, 2006 ; Tanouayi *et al.*, 2016). La prévalence de la fluorose dentaire sévère dans cette localité est de 44,91 % des sujets (Mélila, 2013). Ainsi, il devient indispensable de trouver une technologie appropriée d'élimination du fluor dans les eaux de puits et forages contaminés dans la zone minière du Togo. L'élimination des ions fluorures des eaux de consommation par adsorption est largement étudiée dans la littérature scientifique et technique, et de nombreux matériaux sont évalués en tant qu'adsorbants (Pontié *et al.*, 2006).

Le choix d'une technique basée sur la sélection d'adsorbants issus de matériaux locaux semble pertinent car la disponibilité, l'abondance locale et la valorisation des géo-matériaux sont des facteurs primordiaux pour le développement d'une solution technique simple et économiquement acceptable.

I. Matériels et méthodes

I.1. Origine et caractérisation des adsorbants

Les géo-matériaux étudiés ici comme adsorbants sont les Résidus du Traitement des Phosphates Naturels de Hahotoé-Kpogamé (RTPN) et les Argilites Feuilletées à Attapulgitite (AFA) de Tabligbo. Les RTPN ont été fournis par l'usine de traitement des phosphates à Kpémé au Togo. Les AFA ont été échantillonnées dans la carrière d'extraction des calcaires à Tabligbo dans le bassin sédimentaire côtier du Togo. Ces matériaux ont été calcinés à 500°C pendant 2 heures afin d'augmenter leur capacité d'adsorption par ouverture de la structure cristalline des minéraux et dilatation du réseau cristallin générant une porosité accrue accessible pour l'adsorption des ions fluorure (Yang et Dluhy, 2002 ; Meenakshi *et al.*, 2008 ; Kemer *et al.*, 2009 ; Ibn Ghazala, 2009 ; El Asri, 2009 ; Gourouza *et al.*, 2013). La calcination permet également le départ de certains groupements hydroxydes et une augmentation de l'acidité de surface, favorisant l'adsorption du fluor (Henmi et Wada, 1974 ; Mohapatra *et al.*, 2004).

Les RTPN sont essentiellement de l'argile avec une composition minéralogique constituée de montmorillonite, de kaolinite et de traces d'illite (Gnandi, 1998). L'AFA de Tabligbo est constituée de 20 % de palygoskite, 40 % de montmorillonite et 40 % kaolinite (Da Costa *et al.*, 2013). La capacité d'échange cationique (CEC) de ces deux adsorbants est déterminée par la méthode de Metson (Mathieu et Pieltain, 2003), et pour la composition chimique, la méthode d'attaque acide chlorhydrique-fluorhydrique avec solubilisation de la silice (Langmyhr et Paus, 1968 ; Pinta, 1971). Les fonctions de surfaces des géo-matériaux ont été caractérisées par la méthode de Boehm (1966) tirée des travaux de Bamba (2007). Elle est basée sur le dosage acido-basique des fonctions de surface.

1.2. Essais d'adsorption en batch à l'échelle du laboratoire

1.2.1. Etude paramétrique en solutions synthétiques

La démarche utilisée repose sur la mise en contact en batch d'une solution aqueuse d'ions fluorures à concentration initiale connue et d'une masse donnée de sorbant(s). Une solution mère à 1000 mg/L est préparée en dissolvant 2,2105 g de NaF à 99 % de pureté dans un litre d'eau distillée. Des dilutions successives de la solution mère ont été réalisées pour la préparation de solutions synthétiques à diverses concentrations initiales en fluor en vue des essais d'adsorption. Les essais ont été réalisés dans des Erlenmeyers de 250 ml sous agitation orbitale à 500 tours par minute à température ambiante variant entre 28°C et 30°C.

Après un temps de contact déterminé jugé à l'atteinte d'un état d'équilibre, on procède à la filtration des suspensions aqueuses au travers de membranes de porosité < 0,45 µm. La teneur en fluor résiduel dans la solution est analysée par spectrométrie d'absorption moléculaire du type HACH DR 3800 suivant la méthode SPADNS (The sodium 2 - (parasulfophenylazo) -1,8 - dihydroxy - 3,6 - naphthalenedisulfonate). La teneur en fluorures dans l'adsorbant (q_e en mg/g) considéré à l'équilibre avec la solution ainsi que le rendement d'adsorption (R en %) ont été calculées à l'aide des équations suivantes :

$$R (\%) = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100$$

$$q_e = (C_o - C_e) V/M \text{ Où :}$$

q_e = capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)
 C_o = concentration initiale de l'adsorbant (mg/L)
 C_e = concentration finale / d'équilibre de l'adsorbant (mg/L)
 M = masse d'adsorbant (g)
 V = volume de la solution

Différents essais ont été effectués permettant d'évaluer l'influence de certains paramètres sur l'adsorption des fluorures tels que : concentration initiale du fluor en solution, dosage en adsorbant, pH de la solution et temps de contact sorbant / solution. L'effet du pH a été étudié en ajustant le pH des solutions à l'aide de solutions aqueuses de HCl (0,1 mol/L) et NaOH (0,1 mol/L). Les conditions expérimentales adoptées pour l'étude de chaque paramètre sont regroupées dans le tableau 1. Chaque essai est dupliqué et l'incertitude expérimentale sur les résultats est estimée inférieure à 5 %.

1.2.2. Etude de l'adsorption dans une eau naturelle

Les essais ont été réalisés sur une eau souterraine prélevée directement à partir des forages de la zone d'extraction des phosphates à Dagbati. L'eau prélevée a été conservée à une température inférieure à 4°C pendant un maximum de sept jours, période au cours de laquelle les expériences d'essais d'adsorption sont effectuées. Ses caractéristiques physico-chimiques sont présentées dans le tableau 2.

Un volume de 50 mL d'eau de Dagbati est mis en contact à son pH naturel (7,14) avec 0,5 g d'adsorbant (soit une concentration de 10 g/L). La suspension est agitée à 500 trs/min pendant une durée correspondant au temps d'équilibre obtenu lors des essais paramétriques en milieu synthétique (soit 60 min pour les RTPN et 140 min pour l'AFA).

Tableau 1. Conditions expérimentales des essais paramétriques d'adsorption

Paramètres	Gamme de concentrations initiales en fluorure (mg/L)	Temps de contact (min)	pH	Dosage en adsorbant (g/L)
Gamme de concentrations initiales en fluorure (mg/L)	(2-20)*	Te	6,5	10
Temps de contact (min)	10	(10-220)*	6,5	10
pH	10	Te	(4-8)*	10
Dosage en adsorbant (g/L)	10	Te	6,5	(6-30)*

Notes : Te = temps d'équilibre ; * = paramètre variant dans cette gamme

Tableau 2. Caractéristiques physico-chimiques de l'eau souterraine utilisée

Paramètres	Eau de Dagbati
pH	7,14
Cond. électrique en $\mu\text{S}/\text{cm}$	215
Fluor F (mg/L)	3,76
Potassium K (mg/L)	1,05
Calcium Ca (mg/L)	23,03
Magnésium Mg (mg/L)	1,30
Sodium Na (mg/L)	21,65
Plomb Pb (mg/L)	< Id
Cadmium Cd (mg/L)	< Id

Note : Id = limite de détection

2. Résultats et discussion

2.1. Caractérisation des adsorbants

Les résultats obtenus pour la caractérisation des fonctions de surface des deux géo-matériaux sont donnés dans le tableau 3. Les géo-matériaux possèdent un caractère basique en général. Le pH des AFA est légèrement basique tandis que celui des RTPN est acide. Les capacités d'échanges cationiques et la composition chimique des géo-matériaux sont consignées dans le tableau 4. Ces résultats montrent que l'AFA présente une capacité d'échange cationique plus élevée que les RTPN.

Les RTPN ont une CEC égale à 36,81 mé/100g, comprise entre les caractéristiques des illites qui varient de 20 à 50 mé/100g (Mathieu et Pieltain, 2003). Quant au AFA, la CEC est proche de celle des montmorillonites où la caractéristique de ceux-ci vont de 80 à 150 mé/100g (Mathieu et Pieltain, 2003).

2.2. Cinétique d'adsorption du fluor

Cette étude nous permet de chercher le temps nécessaire pendant lequel l'équilibre solide-soluté est atteint. La figure 1 montre la variation du rendement en fonction du temps de contact des deux géo-matériaux étudiés.

Tableau 3. Fonctions de surface en méq/g, le pH et la densité apparente de l'AFA et des RTPN

Géo-matériaux	Carboxylique	Lactone	Phénolique	Acidité totale	Basicité totale	pH	Densité apparente
AFA	41	0	7,5	48,5	49,5	7,58	0,74
RTPN	40,5	0	0	40,5	54,5	6,50	1,25

Tableau 4. Composition chimique et la capacité d'échange cationique (CEC) de l'AFA et des RTPN

Oxydes (%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	CEC en mé/100g
AFA	61,40	11,44	8,04	6,44	3,23	1,10	1,25	0,05	72,19
RTPN	50,42	8,66	6,02	1,12	16,11	7,74	0,86	0,02	36,81

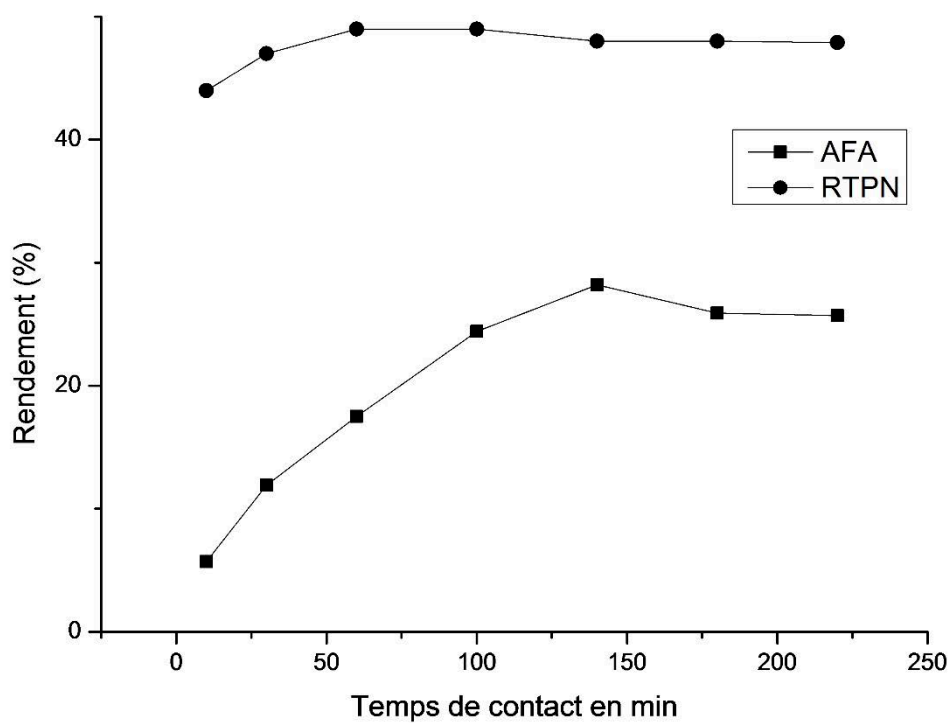


Figure 1. Cinétique d'adsorption du F- sur l'AFA et les RTPN (pH = 6,5 ; $C_0 = 10$ mg/L; Adsorbant à 10 g/L).

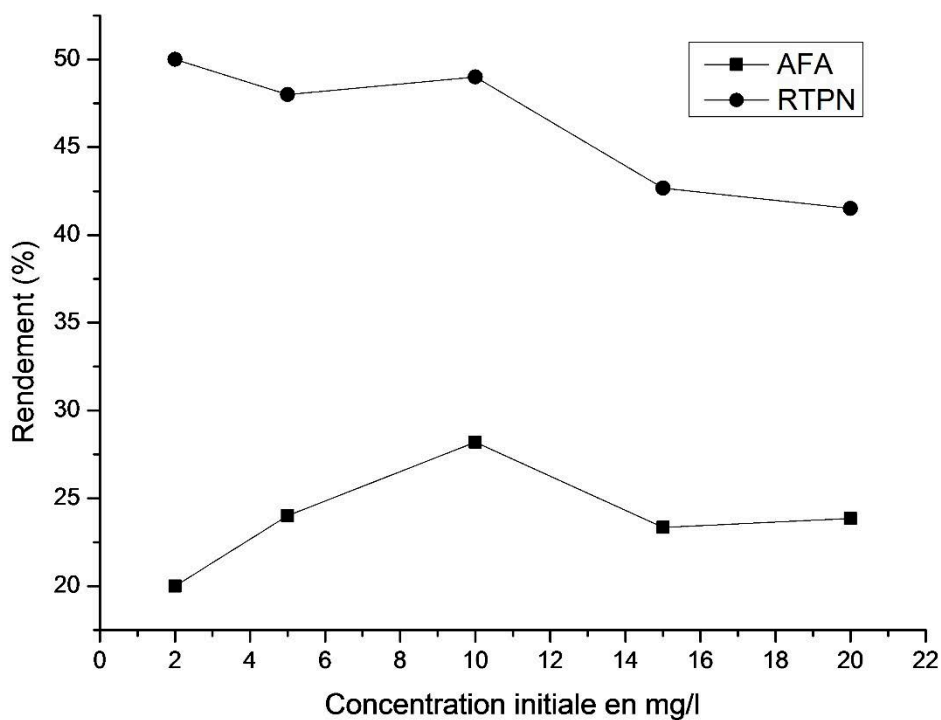


Figure 2. Effet de la concentration initiale en fluorure sur son rendement d'adsorption sur l'AFA et les RTPN ($t_{\text{AFA}} = 140$ min ; $t_{\text{RTPN}} = 60$ min ; pH = 6,5 ; Adsorbant à 10 g/L).

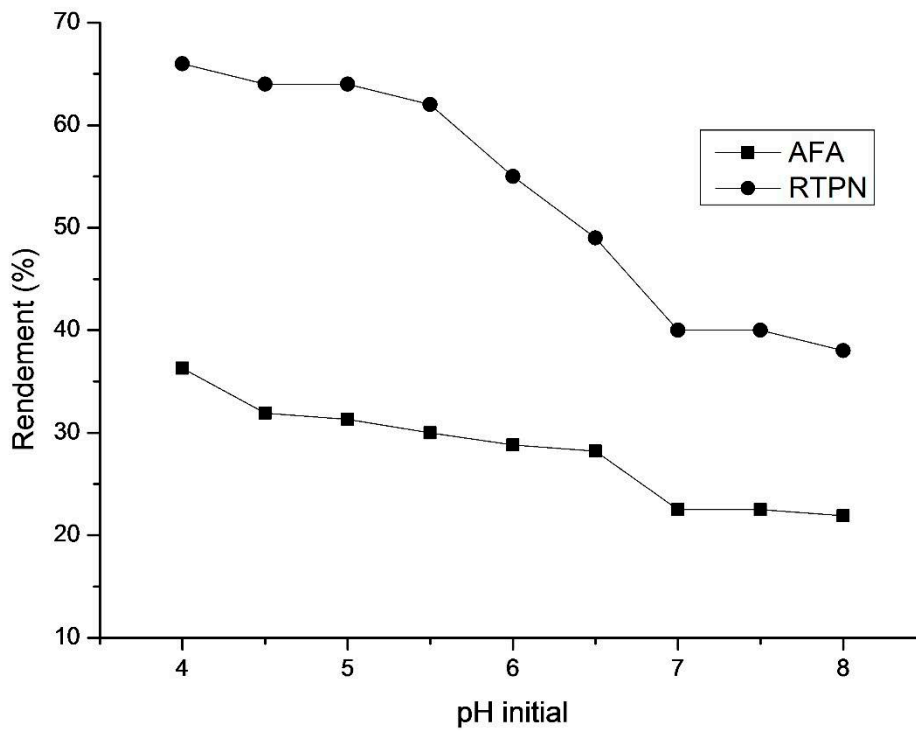


Figure 3. Effet du pH sur l'adsorption du F- sur l'AFA et les RTPN ($t_{\text{AFA}} = 140$ min ; $t_{\text{RTPN}} = 60$ min ; $C_0 = 10$ mg/L; Adsorbant à 10 g/L).

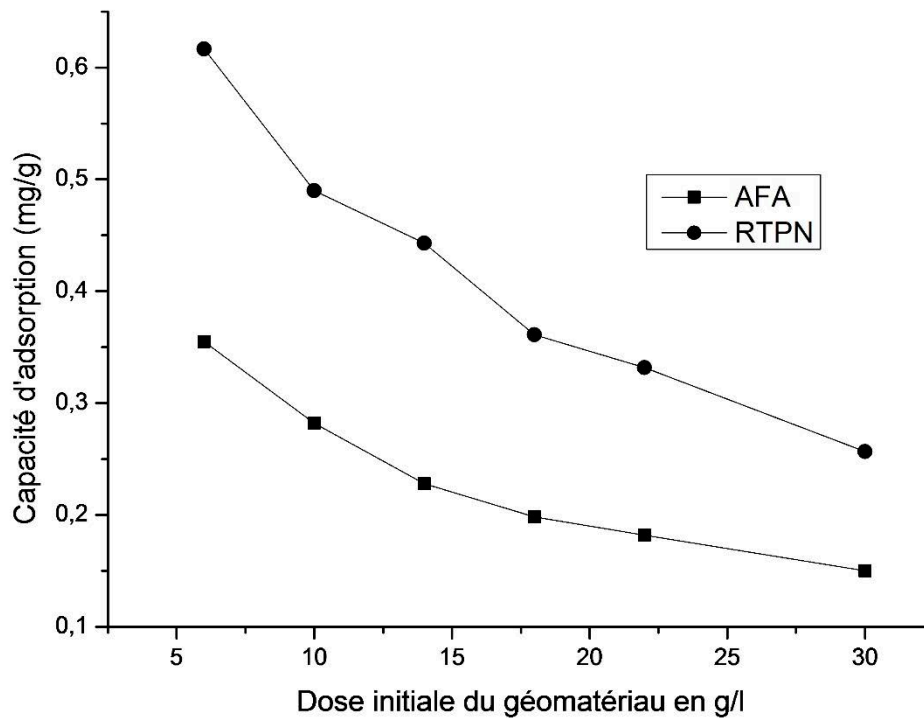


Figure 4. Effet de la dose de l'adsorbant (l'AFA et les RTPN) sur l'adsorption du F- ($t_{\text{AFA}} = 140$ min ; $t_{\text{RTPN}} = 60$ min ; pH = 6,5 ; $C_0 = 10$ mg/L).

L'allure de la courbe de l'AFA montre une phase d'adsorption croissante et une phase d'adsorption-désorption. Le rendement maximal de 28,2 % pour l'AFA est atteint au bout du temps de contact de 140 min. L'allure de la courbe des RTPN, permet de mettre en évidence aussi deux zones. La première partie de la courbe révèle une adsorption croissante avec un taux d'adsorption maximal de 49 % au bout de 60 min de contact. La deuxième partie se présente sous forme d'un plateau qui atteste de l'atteinte de l'équilibre d'adsorption. A ce niveau, il y a un pseudo-équilibre adsorption-désorption au cours duquel on observe une égalité des vitesses d'adsorption et de désorption. Des observations similaires ont été rapportées par plusieurs travaux (Youcef et Achour, 2004, Gourouza *et al.*, 2013, Kanaujia *et al.*, 2015). Le temps d'équilibre est plus rapide pour les RTPN (60 min) avec le plus grand rendement tandis que l'AFA présente un long temps d'adsorption maximal (140min) et un rendement faible. L'adsorption croissante observée est due à la disponibilité d'un grand nombre de sites actifs sur la surface adsorbante et ces sites ont diminué au fil du temps jusqu'à ce que l'équilibre soit établi (Kanaujia *et al.*, 2015).

Par conséquent, 60 min et 140 min de temps de contact respectivement pour les RTPN et l'AFA ont été jugés appropriés pour un maximum d'adsorption et utilisé dans toutes les expériences.

2.3. Influence de la concentration en fluorure

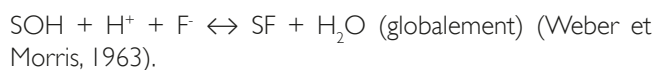
Les résultats des essais de l'influence de la concentration en fluorure sur le rendement d'adsorption sont illustrés par la figure 2. Le rendement d'adsorption diminue logiquement lorsque la concentration du fluor dans la solution augmente pour les RTPN. Elle passe de 50 % pour 2 mg/L de fluor à 41,5 % pour 20 mg/L de fluor. Pour l'argilite feuilletée, le rendement semble étrangement augmenter d'abord jusqu'à un maximum puis diminuer ensuite logiquement lorsque la concentration initiale en fluor augmente. Le maximum d'adsorption est atteint à 10 mg/L de fluor avec 28,2 % de rendement. Le rendement d'adsorption des fluorures diminue alors avec l'augmentation de la concentration initiale en fluorures pour une dose d'adsorbant et un temps de contact constants. Ceci est en accord avec les conclusions de Moges *et al.* (1996) et de Gourouza *et al.* (2013).

2.4. Influence du pH

Le pH peut représenter un paramètre fondamental dans le déroulement de la réaction de fixation des fluorures sur les différents géo-matériaux testés. La figure 3 montre l'évolution des rendements d'élimination des fluorures en fonction de la variation du pH. Les variations du rendement pour les deux géo-matériaux présentent les mêmes allures. Les résultats montrent que le milieu acide est favorable à l'adsorption des fluorures pour les deux géo-matériaux, mais en milieu basique la rétention des fluorures est sensiblement plus faible. A pH 4,

les rendements sont de 66,0 % et 36,3 % respectivement pour les RTPN et l'AFA. Ces rendements décroissent lorsque le pH augmente pour atteindre à pH 8, un rendement de 38,0 % pour les RTPN et 21,9 % pour l'AFA.

Le mécanisme de l'adsorption est donné par l'équation suivante :



Ce mécanisme est soutenu par la figure 3 qui montre que le taux de rétention augmente lorsque le milieu devient de plus en plus acide en présence des ions H^+ . Mais en milieu basique, ce taux diminue à cause de la compétition des ions F^- et OH^- dans le milieu. Ce qui montre que les milieux basiques sont défavorables à l'adsorption du fluor (Moufti *et al.*, 2004).

Le pH d'une solution affecte la charge superficielle du matériau adsorbant. A pH faible, plus d'ions H^+ sont présents dans la solution et, par conséquent, ils concourent favorablement avec la surface adsorbante à adsorber les ions fluorure. D'autre part, à un pH basique, l'adsorption des ions fluorure diminue probablement en raison du développement d'une charge négative sur la surface adsorbante, et/ou d'une compétition plus forte des ions hydroxyde (OH^-) étant donné que les deux OH^- et F^- ont la même charge et rayon ionique. Par conséquent, des rendements d'adsorption plus faibles sont observés à un pH plus élevé en raison de la répulsion entre l'ion fluorure et la surface adsorbante. Lorsqu'on compare les rendements d'élimination du fluor en fonction des géo-matériaux utilisés, le meilleur rendement s'observe avec les RTPN car elle a un pH plus acide (6,50) que les argilites feuilletées (7,58). Ceci est en accord avec les travaux de Bower et Hatcher (1967) où les sols acides présentent une capacité d'adsorption ($Q = 0,17 - 0,25 \text{ mg/g}$) du fluor plus grande que les sols alcalins ($Q = 0,04 - 0,08 \text{ mg/g}$). D'autres études antérieures ont révélé que la concentration des composants chargés positivement des argiles (c'est-à-dire les oxydes de silicium, d'aluminium et de fer) augmente avec la diminution du pH, ils peuvent facilement adsorber l'ion fluorure chargé négativement (Coetzee *et al.*, 2003).

2.5. Influence du dosage en adsorbant

La figure 4 illustre l'influence du dosage en adsorbant sur la concentration qu'en fluorures sorbés (appelé ici capacité d'adsorption). Celle-ci diminue lorsque la dose en adsorbant augmente. Cette observation est logique. En effet, pour une concentration initiale donnée en fluorures, l'augmentation du dosage en adsorbant augmente la quantité globale de fluorures sorbée et entraîne donc une baisse de la concentration en fluorures en solution à l'équilibre. Si l'adsorbant est à l'équilibre avec la solution, la concentration en fluorures sorbée à l'équilibre baisse lorsque la concentration en solution diminue (Bennani *et al.*, 2010). Les RTPN ont un meilleur rendement d'adsorption que l'AFA.

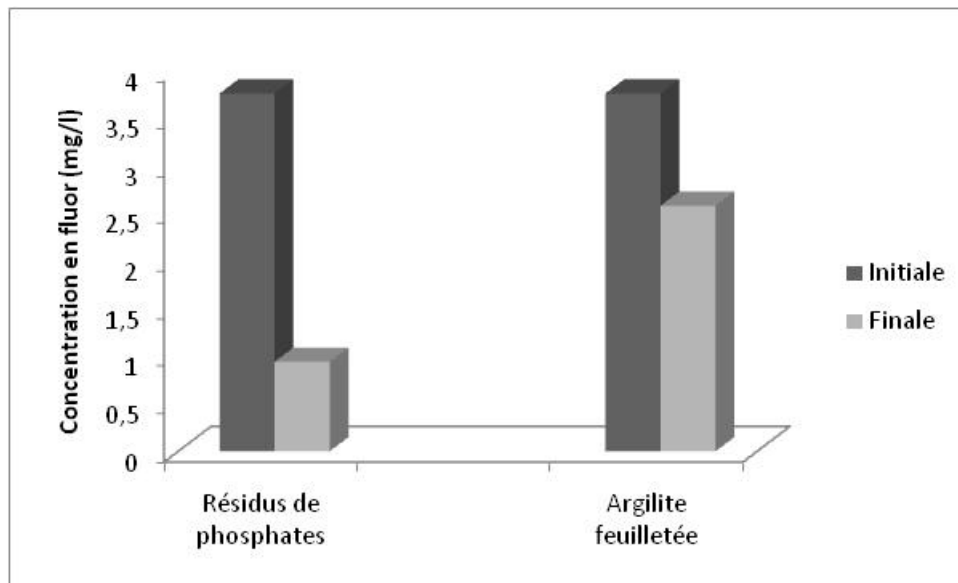


Figure 5. Elimination du fluor contenu dans les eaux naturelles de Dagbati de la zone d'extraction des phosphates par les deux géo-matériaux

2.6. Adsorption des ions fluorures dans une eau souterraine naturelle

La figure 5 montre les résultats obtenus en comparant la concentration en fluor de cette eau avant et après l'essai batch avec les deux adsorbants. Les concentrations finales après agitation sont de 0,94 mg/L et 2,58 mg/L respectivement pour les RTPN et l'AFA, par rapport à la concentration initiale de 3,76 mg/L. Les RTPN présentent une rétention de 75 % du fluor; ce taux est de 31,38 % pour l'AFA. On observe toujours le plus fort taux de rétention du fluor tant en eau synthétique qu'en eau réelle avec les RTPN par rapport à l'AFA.

L'élimination du fluor dans les eaux naturelles montre une rétention efficace sur les RTPN avec un taux de 75 %. Ce rendement est plus élevé que celui en eau synthétique pour la même quantité de RTPN à cause de la présence possible des ions Mg^{2+} et Ca^{2+} dans l'eau naturelle. C'est ce qu'a montré les travaux de Chen et al (2010) où la rétention des fluorures augmente en présence des ions Mg^{2+} et Ca^{2+} . Cette eau de la zone d'exploitation des phosphates a une concentration de 3,76 mg/L en fluor; supérieure à la valeur guide de 1,5 mg/L proposée par l'OMS pour les eaux potables (OMS, 2004) alors qu'après traitement, la concentration résiduelle est de 0,94 mg/L seulement.

L'adsorption sur les RTPN a entraîné une augmentation de la conductivité (0,215 à 0,301 mS/cm) et une baisse du pH (7,14 à 6,17). L'augmentation de la conductivité et la baisse du pH sont probablement dues au relargage de certains éléments de ces géo-matériaux dans la solution, par suite des réactions chimiques qui interviennent (Dièye et al., 1994 ; Kailash et al., 1999). En effet, les éléments majeurs ont vu leur concentration augmentée après essais. Mais les concentrations en plomb et

en cadmium dans cette eau avant et après traitement sont restées inférieures à la limite de détection [Pb (< 0,01 mg/l), Cd (< 0,0005 mg/l)].

CONCLUSION

L'étude de l'adsorption des fluorures sur les adsorbants sélectionnés ici a montré une bonne efficacité des RTPN. L'étude de l'influence du pH montre que l'adsorption des fluorures est favorisée en milieu acide pour les deux adsorbants. En milieu basique l'adsorption du fluor est très faible à cause de la compétition des ions F^- et OH^- pour les sites d'adsorption. Les essais réalisés sur une eau souterraine naturelle ont confirmé les meilleurs rendements d'adsorption du fluor par les RTPN. Il s'agit là d'études préliminaires qui devront être complétées par une caractérisation plus approfondie de ce géo matériau afin de concevoir une mise en œuvre optimisée en colonnes pour un traitement opérationnel des eaux. La libération éventuelle d'autres éléments traces par les RTPN lors de leur contact avec l'eau devra également être étudiée.

Ce travail a été réalisé grâce au soutien de la Fondation Internationale pour la Science (IFS), Suède, par l'intermédiaire d'une Bourse de recherche. Les auteurs remercient sincèrement cette institution.

Références bibliographiques

- Bamba D. (2007). Elimination du diuron des eaux par des techniques utilisant les ressources naturelles de la côte d'Ivoire : photocatalyse solaire et charbon actif de coques de noix de coco. Thèse, Université de Cocody-Abidjan, Côte-d'Ivoire. 193 p. En ligne : <http://www.theses.fr/2007METZ0485>
- Bennani K. A., Mounir B., Hachkar M., Bakasse M. & Yaacoubi A. (2010). Elimination du colorant basique bleu de méthylène en solution aqueuse par l'argile de Safi. *Revue des sciences de l'eau*, 23, pp : 375-388. DOI : <https://doi.org/10.7202/045099ar>
- Bower C. A. & Hatcher J. T. (1967). Adsorption of fluoride by soils and minerals. *Soil Science*, 3, pp : 151-154. DOI : <https://doi.org/10.1097/00010694-196703000-00001>
- Chavassieux P. & Meunier P. J. (1995). Bénéfices et risques des apports fluorés. *Archives de Pédiatrie*, 2, pp : 568-572. DOI : [https://doi.org/10.1016/0929-693x\(96\)81203-6](https://doi.org/10.1016/0929-693x(96)81203-6)
- Chen N., Zhang Z., Feng C., Sugiura N., Li M. & Chen R. (2010). Fluoride removal from water by granular ceramic adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, 348, pp : 579-584. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.04.048>
- Coetzee P.P., Coetzee L., Puka R. & Mubenga S. (2003). Characterisation of selected South African clays for defluoridation of natural waters. *Water SA*, 29, pp: 331-338. DOI : <https://doi.org/10.4314/wsa.v29i3.4935>
- Da Costa P.Y.D., Affaton P., Borschneck D., Vidal L., Sonzogni C. & Johnson A.K.C. (2013). Evolution verticale des minéraux argileux de la série crétacé supérieur-tertiaire du bassin côtier togolais et leurs implications paléoclimatiques. *Africa Geoscience Review*, 20, pp : 105-120.
- Dièye A., Diop C.M. & Rumeau M. (1994) Les procédés de défluoruration des eaux de boisson. *Tribune de l'Eau*, 568, pp : 27-34.
- El Asri S. (2009). Nouveaux matériaux de structure apatite préparés à partir du phosphate naturel marocain à applications environnementales. Thèse de doctorat, Université Mohammed V – Agdal, Faculté des Sciences, Rabat. 143 p. En ligne : <http://toubkal.imist.ma/handle/123456789/7127>
- Gnandi K. (1998). Cadmium et autres polluants inorganiques dans les sols et les sédiments de la région côtière du Togo : une étude géochimique. Thèse, Université Friedrich Alexandre d'Erlangen Nuremberg, République Fédérale d'Allemagne. 165 p.
- Gnandi K., Tozo K., Amouzouvi K., Baba G., Tchangbedji G., Killi A. & Agbeko K. (2006). Impact de l'exploitation minière sur la santé humaine : cas de la fluorose dentaire chez les enfants autour de l'usine de traitement des phosphates de Kpeme (Sud-Togo). *Journal de la Recherche Scientifique de l'Université de Lomé*, 8, pp : 195-205. En ligne : <https://www.ajol.info/index.php/jrsul/article/view/52222>
- Gourouza M., Natatou I., Bayo K. & Boos A. (2013). Etude de l'adsorption d'ions fluorures par une bentonite du Niger. *Journal de la Société ouest-africaine de chimie*, 036, pp : 15-20. En ligne : http://soachim.net/files/volume_36/Gourouza%20et%20al.%2015%20-%2020,%20Vol%20036,%202013.pdf
- Henmi T. & Wada K. (1974). Surface acidity of imogolite and allophane. *Clay Minerals*, 10, pp : 231-245. DOI : <https://doi.org/10.1180/claymin.1974.010.4.02>
- Ibn Ghazala M. (2009). Synthèse des complexes organo et inorgano-pyrophyllite et leur application dans le traitement des eaux chargées en métaux lourds. Thèse de doctorat, Université Mohammed V – Agdal, Faculté des Sciences, Rabat. 118 p. En ligne : <http://toubkal.imist.ma/handle/123456789/7130>
- Kailash C.A., Sunil K.G. & Akhilendra B.G. (1999). Development of new low cost defluoridation technology (KRASS). *Water science and technology*, 2, pp: 167-173. DOI : [https://doi.org/10.1016/s0273-1223\(99\)00440-0](https://doi.org/10.1016/s0273-1223(99)00440-0)
- Kanaujia S., Singh B. & Singh S. K. (2015). Removal of fluoride from groundwater by Carbonised Punica Granatum Carbon ("CPGC") Bio-Adsorbent. *Journal of Geoscience and Environment Protection*, 3, pp : 1-9. DOI : <https://doi.org/10.4236/gep.2015.34001>
- Kemer B., Ozdes D., Gundogdu A., Bulut V. N., Duran C. & Soy-lak M. (2009). Removal of fluoride ions from aqueous solution by waste mud. *Journal of Hazardous Materials*, 168, pp : 888-894. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.02.109>
- Langmyhr F. J. & Paus P. E. (1968). Analysis of inorganic siliceous materials by atomic absorption spectrophotometry and the hydrofluoric acid decomposition technique : Analysis of silicate rocks. *Analytica Chimica Acta*, 43, pp : 397-408. DOI : [https://doi.org/10.1016/s0003-2670\(00\)89236-3](https://doi.org/10.1016/s0003-2670(00)89236-3)
- Mathieu C. & Pieltain F. (2003). Analyse chimique des sols : Méthodes choisies. Editions TEC et DOC, pp : 167-177.
- Meenakshi S., Sundaram C. S. & Sukumar R. (2008). Enhanced fluoride sorption by mechanochemically activated kaolinites. *Journal of Hazardous Materials*, 153, pp : 164-172. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.08.031>
- Melila M. (2013) Bioaccumulation du cadmium, du plomb et du fluor et conséquences biologiques sur l'Homme et *Sphyræna barracuda* (poisson marin) dans la zone de traitement des phosphates au Togo. Thèse, Université de Lomé, Togo. 203 p.
- Moges G., Zewge F. & Socher M. (1996). Preliminary investigations on the defluoridation of water using fired clay chips. *Journal of African Earth Sciences*, 22, pp : 479 - 482. DOI : [https://doi.org/10.1016/0899-5362\(96\)00030-9](https://doi.org/10.1016/0899-5362(96)00030-9)
- Mohapatra D., Mishra D., Mishra S.P., Chaudhury G.R. & Das R.P. (2004) Use of oxide minerals to abate fluoride from water. *Journal of Colloid and Interface Science*, 275, pp : 355-359. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.02.051>
- Moufti A., Jemjami S., Mountadar M. & Hamdani A. (2004). Défluoruration des eaux d'exhaure de Youssoufia (Maroc) par percolation sur les cendres volantes de charbon. *Revue des sciences de l'eau*, 17, pp : 463-470. DOI : <https://doi.org/10.7202/705543ar>

OMS, (2004) Fluoride in drinking-water : background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality. Geneva, Switzerland : World Health Organization ; 17 p. Available from : http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/fluoride.pdf

Pinta M. (1971). Spectrométrie à absorption atomique : Application à l'analyse chimique. Tome II, ed : Masson et Cie, Paris. 855 p.

Pontié M., Schrotter J.-C., Lhassani A. & Diawara C.K. (2006). Traitement des eaux destinées à la consommation humaine : élimination domestique et industrielle du fluor en excès. *L'actualité chimique*, n° 301-302. 7 p. En ligne : <http://www.info.univ-angers.fr/~gh/Tools/gap/ActualiteChimique2006.pdf>

Tanouayi G., Gnandi K., Ouro-Sama K., Aduayi-Akué A.A., Ahoudi H. & Nyametso A.Y. (2016). Distribution of Fluoride in the Phosphorite Mining Area of Hahotoe-Kpogame (Togo). *Journal of Health & Pollution*, 6, pp : 84-94. DOI : <https://doi.org/10.5696/2156-9614-6.10.84>

Unicef et OMS, (2010). Progrès en matière d'assainissement et d'alimentation en eau. Rapport 2010, 64 p.

Weber W.J. & Morris J.C. (1963). Kinetics of adsorption of carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 89, pp : 31-59.

Yang C.L. & Dluhy R. (2002). Electrochemical generation of aluminum sorbent for fluoride adsorption. *Journal of Hazardous Materials*, 94, pp : 239-252. DOI : [https://doi.org/10.1016/s0304-3894\(02\)00066-3](https://doi.org/10.1016/s0304-3894(02)00066-3)