

Le fluor : un élément à surveiller

Michel Quarton* professeur

Un élément chimique très réactif est à la fois un rêve et un cauchemar. C'est un rêve par le grand nombre et la diversité de ses composés, sources d'une chimie attrayante et variée. Mais c'est un cauchemar pour l'obtenir pur tout d'abord puis pour le manipuler. Cette ambiguïté est parfaitement illustrée par le fluor, élément le plus réactif du tableau périodique. Son nom vient du latin *fluere* qui signifie *to flow* (couler) par référence à la fluorine CaF_2 utilisée comme fondant en métallurgie pour fluidifier les minerais.

Henri Moissan

Beaucoup de chimistes célèbres (Davy, Ampère, Faraday) ont vainement tenté d'isoler le fluor, tant par voie chimique que par électrolyse. Sa réactivité extraordinaire entraînait sa recombinaison avec d'autres éléments dès son apparition. C'est Henri Moissan qui l'isola le premier, en



Henri Moissan (1852-1907), ancien président de la Société Française de Chimie (qui s'appelait alors Société Chimique de Paris) en 1896 et 1902.

1886, par électrolyse de l'acide fluorhydrique rigoureusement anhydre et additionné d'un peu de KF afin de rendre le milieu conducteur. L'expérience fut réalisée à -50°C , dans un tube en U en platine. Agé de 33 ans, Henri Moissan avait soutenu l'année précédente une thèse sur la « Série du cyanogène » et venait d'être nommé professeur de toxicologie à l'École Supérieure de Pharmacie de Paris. C'est le 28 juin 1886 qu'il communique à l'Académie des sciences une très courte note, intitulée « Action d'un courant électrique sur l'acide fluorhydrique anhydre ». L'obtention de fluor y est envisagée prudemment, seulement comme une hypothèse, dans le renvoi en bas de page de la note. Mais très vite ces résultats seront confirmés et H. Moissan va connaître une notoriété internationale.

Il entre à l'Académie des sciences en 1891, puis succède à Charles Friedel, en 1899, à la direction du Laboratoire de chimie pratique et industrielle de la faculté des sciences de Paris, qui deviendra en 1901 l'Institut de Chimie Appliquée où il va y créer un Laboratoire d'électrochimie. Dès 1900, il est titulaire de la chaire de chimie générale de la Sorbonne et, en 1906, il est le premier savant français à recevoir le prix Nobel de chimie, à la fois pour l'isolement du fluor (1886) et pour la réalisation d'un four électrique (1892) qui ouvrait la voie à la chimie des hautes températures. Moins de quatre mois après avoir reçu cette distinction suprême, il meurt le 20 février 1907, âgé de 54 ans.

L'élément fluor

Le fluor est le premier élément de la famille des halogènes. Relativement abondant dans l'écorce terrestre, on le trouve toujours à l'état combiné sous forme de fluorures dont les principaux sont solides : la fluorine CaF_2 , la villiaumite NaF et la cryolithe Na_3AlF_6 . Le difluor est un gaz jaune pâle, à l'odeur irritante. Son enthalpie de dissociation molaire est 3 fois plus faible que celle du dioxygène et, parmi les molécules stables, c'est le gaz le plus oxydant (potentiel du couple redox F_2/F^- : $E^\circ = 2,87\text{ V}$). Il en résulte une très grande activité chimique (réactions brutales, parfois explosives et toujours très exothermiques) et corrélativement l'absence

* Laboratoire de cristallographie du solide, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 4, place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05.
Tél. : 01.44.27.55.44. Fax : 01.44.27.25.48.
E.mail : mq@ccr.jussieu.fr

du gaz F_2 dans la nature. Le difluor se combine avec tous les éléments, sauf les trois gaz inertes les plus légers que sont l'hélium, le néon et l'argon. Il attaque tous les métaux (le platine à chaud seulement) pour donner des fluorures. Les meilleurs récipients pour le contenir sont en nickel, aluminium, magnésium, cuivre ou Monel (alliage Ni-Cu).

Le fluor est aussi l'élément le plus électronégatif, générant l'ion F^- qui est le plus petit des anions ($r \sim 1,30 \text{ \AA}$) et le moins polarisable, donc le plus dur. On explique ainsi l'existence de très nombreux composés, majoritairement ioniques, comportant beaucoup d'anions F^- autour d'un élément à son plus haut degré d'oxydation. La liaison ionique résulte d'une attraction coulombienne qui est isotrope puisque chaque ion crée un champ électrique radial. Chaque cation peut donc aisément s'entourer d'anions F^- , conduisant à des fluorures cristallins dont les structures semi-compactes sont assimilables le plus souvent à des empilements de sphères dures de tailles différentes. En conséquence, l'obtention de fluorures amorphes n'est possible que pour des compositions et des conditions de préparation bien particulières.

L'intérêt industriel des fluorures concerne des domaines très variés. Parmi les dérivés organiques, ce sont les Fréons (chlorofluorocarbures-CFC fabriqués à l'origine par DuPont) qui sont les plus connus. Leurs utilisations comme fluides frigorigènes ou gaz propulseurs sont actuellement en net recul car ils sont suspectés de dégrader la couche d'ozone qui, à haute altitude, protège la terre du rayonnement UV de haute énergie. Le fluor entre également dans la composition de produits pour extincteurs (bromotrifluorocarbure), de lubrifiants à haute température (CF) ou encore de polymères isolants et peu réactifs (FEP, PTFE-Teflon).

Le principal débouché de la production de fluor est la synthèse de UF_6 qui est un composé stable se sublimant vers $60 \text{ }^\circ\text{C}$; il est utilisé dans le procédé d'enrichissement isotopique de l'uranium par diffusion gazeuse qui conduit au combustible des actuelles centrales nucléaires. D'autres composés inorganiques ont des applications très diversifiées : HF pour la gravure sur verre depuis le XVII^e siècle, MoF_6 et WF_6 pour la réalisation de dépôts métalliques par CVD (chemical vapor deposition), SF_6 comme gaz diélectrique dans des équipements électromécaniques, verres de différentes compositions comme fibres optiques.

L'oligo-élément fluor

Pour chacun de nous, il est indispensable d'absorber des fluorures au quotidien. En effet, les microcristaux d'hydroxyapatite $Ca_5(PO_4)_3OH$, noyés dans une matrice organique, sont les constituants essentiels de l'émail dentaire et des os. Or, par attaque acide dans la cavité buccale ou par perte de calcium, ces cristaux sont détruits, ce qui constitue la déminéralisation. Pour empêcher ce processus, le rôle du fluor est triple : par substitution anionique, il conduit à la fluoroapatite $Ca_5(PO_4)_3F$ qui est acido-résistante et donc prévient la formation de caries, il inhibe le métabolisme bactérien qui produit des acides dans la cavité buccale et, enfin, il favorise la reminéralisation de l'émail dentaire et stimule la formation osseuse.

Cet effet cario-protecteur est connu depuis les années 30 [1, 2] et il est à l'origine d'une alimentation enrichie en NaF ou en KF dans de nombreux pays (eau du réseau de distribution aux États-Unis, jus d'orange en Israël, farine aux Pays-Bas, sel de cuisine dans plusieurs pays européens : Suisse depuis 1969, France depuis 1985) et de différents autres moyens de supplémentation en fluor (comprimés, gouttes, gels ou vernis dentaires, dentifrices à base de NaF et/ou Na_2PO_3F) [3]. C'est en partie grâce à ces dispositions que, depuis quinze ans, la carie a régressé de façon spectaculaire dans les pays industrialisés mais, hélas, parallèlement la fréquence des fluoroses dentaires a augmenté [4]. La fluorose se caractérise par des taches plus ou moins colorées sur les dents : zones blanches et opaques (fluorose légère) jusqu'à des colorations brunes avec perte d'émail (forme la plus sévère). Cette pathologie résulte d'une hypominéralisation due... à un excès de fluor ! A concentration élevée, celui-ci piègerait les ions calcium sous forme de fluorure CaF_2 peu soluble et ainsi inhiberait la formation d'apatite cristallisée [5].

L'apport en fluor doit donc être soigneusement équilibré, c'est pourquoi l'OMS recommande, pour l'adulte, une quantité de $0,05 \text{ mg/kg.j}$, soit $2,5$ à 4 mg de fluor par jour, sachant que des effets néfastes sont possibles au-delà de 6 mg/j [6]. Dès lors, il est essentiel de pouvoir identifier et quantifier les apports en fluor de différentes origines.

Aucune supplémentation en fluor n'est pratiquée dans l'eau en France, contrairement aux États-Unis où 55% de l'eau de distribution en contient $0,7$ à $1,2 \text{ mg/L}$. La réglementation française impose seulement des teneurs maximales selon la température moyenne T_m de l'air dans la région concernée, supposant en cela une consommation croissante avec T_m : $1,5 \text{ mg/L}$ si $8 < T_m < 12 \text{ }^\circ\text{C}$ et $0,7 \text{ mg/L}$ si $25 < T_m < 30 \text{ }^\circ\text{C}$ par exemple. Ces maximums ne sont dépassés que près des sites volcaniques ou au voisinage de certains gisements de minerais (la teneur est proche de 4 mg/L dans certaines communes de la Gironde) ; dans ce cas, une défluoration de l'eau est pratiquée par adsorption sur des gels de silice. Pour 90% de son volume, l'eau du réseau de distribution français est hypofluorée avec une teneur inférieure à $0,5 \text{ mg/L}$. Il en est tout autrement de certaines eaux minérales qui ne sont pas soumises à la législation afin de préserver leur origine totalement naturelle (cf. tableau I).

Tableau I - Teneur en fluor (mg/L) de quelques eaux minérales en bouteille.

Évian	0,1
Perrier	0,2
Contrex	0,3
Vittel, Volvic	0,4
Badoit	1
Vichy Célestins	6
Vichy Saint-Yorre	9

Pour 40% des ventes, notre sel de table contient 250 mg de KF par kg de produit. Cet ajout est autorisé pour l'usage domestique (depuis 1985) et la restauration collective

(depuis 1993), ce qui représente un apport journalier estimé à 0,35 mg de fluor par consommateur.

Les dentifrices fluorés constituent 80 % des ventes. Selon une réglementation de l'Union européenne, leur commercialisation s'effectue via deux filières selon la concentration en fluor : le produit est disponible en grande surface si la concentration est inférieure à 150 mg pour 100 g de dentifrice, uniquement en pharmacie si le taux est supérieur.

Afin de faire régresser la carie dentaire, qui reste la maladie la plus répandue dans le monde, une supplémentation fluorée est recommandée pendant la période de maturation des dents, jusqu'à l'âge de 14 ans environ, avec quelques précautions cependant [7] :

- éviter l'absorption simultanée de boissons lactées car il se forme alors CaF_2 qui est peu soluble, donc peu fixé par l'organisme,

- s'abstenir de tout surdosage au cours des six premières années qui correspondent à la période de risque maximum de fluorose,

- moduler l'apport supplémentaire en fonction de l'évolution de l'alimentation de l'enfant (type d'eau consommée, mets salés, etc.) et de son poids.

A l'âge adulte, il appartient à chacun d'adapter ses habitudes hygiéniques et alimentaires afin de réguler l'apport quotidien de fluor au plus près de l'optimum [8]. Certaines

de ces habitudes peuvent en effet être la source de déséquilibres importants puisque :

- une tasse de thé peut contenir jusqu'à 0,4 mg de fluor et une tranche de saumon jusqu'à 0,9 mg,

- un régime riche en protéines entraîne une acidose et, par suite de la perméabilité des membranes cellulaires aux ions fluorures, une perte de fluor,

- au contraire, un régime végétarien entraîne une alcalose et la rétention du fluor,

- les ustensiles de cuisine à revêtement anti-adhésif (Teflon) libèrent du fluor sous l'action de la chaleur... mais les ustensiles en aluminium en incorporent !

Références

- [1] Ainsworth N.J., *British Dent. J.*, **1933**, 55, p. 233-241.
- [2] Klein H., Palmer C.E., *US Publ. Health Bull.*, **1937**, 239, p. 1-12.
- [3] Triller M., Sommermater J., Clergeau-Guerithault S., *Fluor et prévention de la carie dentaire*, Masson, Paris, **1992**, p. 69-98.
- [4] Den Besten P., *Adv. Dent. Res.*, **1994**, 8, p. 105-110.
- [5] Fejerskov O., Larsen O.M.J., Richards A., Baelum V., *Adv. Dent. Res.*, **1994**, 8, p. 15-31.
- [6] d'Hoore W., Van Nieuwenhuysen J.P., *Eur. J. Pediatr.*, **1992**, 151, p. 613-616.
- [7] Mignot G., *Prescrire*, **1996**, 162, p. 381-387.
- [8] Horowitz H.S., *J. Publ. Health Dent.*, **1995**, 55, p. 57-62.