

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A. M. OULHADJ - Bouira
Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées
Département de Génie des Procédés
Laboratoire de Génie des Procédés



Mémoire

Présenté par

M^{elle} AYACHE Samira

M^{elle} HAMSI Fazia

Pour l'obtention du diplôme de

MASTER

Filière: Génie des Procédés
Spécialité : Génie Chimique

Élimination des ions fluorures dans les eaux potables

A présenter le 03/12/2020

Devant le jury composé de :

Mme ZAABAR A.	MCA	UAMO, Bouira	Examinatrice
Mme ELHANAFI N.	MCB	UAMO, Bouira	Examinatrice
Mme MANSOURI L.	MAA	UAMO, Bouira	Encadrant
Mr LOUNICI H.	Pr	UAMO, Bouira	Encadrant

REMERCIEMENTS

*En premier lieu, nous remercions notre Créateur, DIEU le tout puissant,
qui nous a permis d'arriver à ce qu'on est aujourd'hui.*

*Nous avons eu le plaisir d'effectuer ce travail au Département de Génie des Procédés,
Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées, Université Aklil Mohand Oulhadj - Bouira*

*IL nous est agréable de présenter nos profonds respects et remerciements à notre encadrant
Mr LOUNICI HAKIM pour son aide et ses importantes orientations durant les différentes
étapes d'élaboration de ce travail.*

*Nos vifs remerciements vont, également, à notre encadrant Mme MANSOURI LYNDIA
pour nous avoir accompagné tout au long de la réalisation de ce mémoire. Elle trouve ici
toute notre gratitude pour son aide, son encadrement, son encouragement, ses conseils
précieux, sa disponibilité, ses suggestions pertinentes, ses critiques constructives et surtout
pour sa patience. Nous avons été toujours impressionnées par sa pédagogie et sa modestie.*

*Nos sincères remerciements vont aux membres de jury (Mme ZAABAR et Mme
ELHANAFI) pour avoir accepté d'examiner notre manuscrit.*

*Nous tenons à remercier aussi l'ensemble des enseignants qui ont contribué à notre
formation universitaire et à tous nos collègues de la promotion Master Génie Chimique
(2019/2020).*

*Enfin un grand merci à toutes les personnes qui nous ont aidé, soutenu et encouragé, que ce
soit de près ou de loin.*



Dédicaces



*Grâce à Dieu tout puissant, qui trace le chemin de ma vie, j'ai pu
arriver à réaliser ce modeste travail que je dédie :*

*Aux êtres les plus chers à mon cœur, ma mère FATIMA et mon père
SLIMANE, qui ont toujours veillé sur moi et m'ont*

toujours soutenu, que Dieu les protège

A toute ma grande famille, HAMSI

A mes sœurs : SALWA, DALAL

A mon frère : ZOUHIR

A mon cher frère LYES, qui grâce à lui je suis arrivée à ce niveau

A mes grands parents

A mon binôme SAMIRA et sa famille

*A tous mes meilleurs amis qui m'ont aidé, de près ou de loin,
ainsi qu'à tous mes camarades de "MASTER"*

Enfin à toute personne qui a connue HAMSI FAZIA

✍️ Merci à Tous



Fazia





Je dédie ce modeste travail :

A ma très chère mère NASSIRA, qu'elle reçoit le témoignage de ma
profonde affection.

A mon très cher père ABD ARRAHMANE qui m'a aidé, soutenu et
encouragé durant toutes mes études.

A mon cher mari RIADH qui a été pour moi comme un père,
un frère et ami et qui m'a aidé à atteindre mes objectifs.

A mon chère frère MOHAMMED AMINE

A mes chères sœurs AICHA, ZAHRA, HAFSA, KHADIDJA.

A mon binôme FAZIA et sa famille.

A tous ceux qui porte le nom *AYACHE ET DAHMANI *



Samira



Sommaire



SOMMAIRE

Liste des notations et des abréviations Liste des figures

Liste des tableaux

INTRODUCTION GENERALE 1

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LE FLUOR

I.1. Introduction.....	2
I.2. Identification du fluor	2
I.2.1. Caractéristiques physiques.....	4
I.2.2. Caractéristiques chimiques	5
I.3. Sources du fluor	5
I.3.1. Sources naturelles	5
I.3.2. Les sources anthropiques	6
I.4. Le fluor dans l'environnement.....	6
I.4.1. Chimie du fluor dans l'eau.....	6
I.4.1.1. Les eaux souterraines	6
I.4.1.2. Les eaux de surface	7
I.4.1.3. Les eaux minérales.....	8
I.4.1.4. Les eaux de mer	8
I.4.2. Le fluor dans le sol.....	9
I.4.3. Le fluor dans l'air.....	9
I.5. Le fluor dans les produits alimentaires	10
I.6. Le fluor et la santé humaine.....	10
I.6.1. Effets toxiques	12
I.6.1.1. Intoxication aigue.....	12
I.6.1.2. Intoxication chronique	12
I.6.1.3. Fluorose osseuse	12
I.6.1.4. Fluorose dentaire.....	14
I.6.2. Effets bénéfiques.....	15
I.7. Métabolisme du fluor	16
I.8. Les normes des ions fluorure dans les eaux potables	16

I.8.1. Normes de l'Organisation Mondiale de la Santé (O.M.S).....	16
I.8.2. Le fluor dans le monde	17
I.8.3. Le fluor en Algérie.....	18
I.9. Conclusion	18

CHAPITRE II : PROCEDES DE DEFLUORURATION DES EAUX

II.1. Introduction	19
II.2. Définition de la défluoruration	19
II.3. Procédés de défluoruration des eaux	19
II.3.1. Procédés membranaires	20
II.3.1.1. Osmose inverse (OI).....	21
II.3.1.2. Nanofiltration (NF).....	22
II.3.1.3. Electrodialyse	23
II.3.2. Procédés électrochimiques.....	24
II.3.2.1. Electrocoagulation (EC)	24
II.3.2.2. Electrosorption.....	25
II.3.3. Procédés classiques.....	26
II.3.3.1. Précipitation.....	26
II.3.3.2. Echange d'ions.....	27
II.3.3.3. Coagulation – Flocculation	28
II.3.3.4. Adsorption	28
II.4. Méthodes d'analyse des fluorures	30
II.4.1. Dosage volumétrique	30
II.4.2. Dosage colorimétrique.....	31
II.4.3. Dosage gravimétrique.....	31
II.4.4. Dosage potentiométrique	31
II.4.5. Dosage par électrode spécifique	31
II.5. Conclusion.....	32

CHAPITRE III : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE..... 33

CONCLUSION GENERALE 65

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

LISTE
Des Notations
&
Des Abréviations

LISTE DES NOTATIONS ET DES ABREVIATIONS

- C₀** : Concentration initiale de fluorure (mg/L)
C_i : Concentration initiale (mg/L)
C_{rest} : Concentration de la solution restante (mg/L)
C_s : Concentration à la saturation (mg/L)
CE : Communauté Européenne
C.I : Continental intercalaire
Cond : Conductivité (mS/cm²)
C.T : Complexe terminal
CV : Coefficient de variation (%)
EB : Eau brute
EC : Electrocoagulation
ED : Electrodialyse
F_o : Composante minérale des eaux traitées
HF : Fluorure d'hydrogène
INSP : Institut National de Santé Publique
ISN : Institut Sénégalais de Normalisation
K₁ : Constante de vitesse du premier ordre (min⁻¹)
K₂ : Constante de vitesse du pseudo seconde ordre (min⁻¹)
K_{eq} : Constante d'équilibre
K_f : Constante de Freundlich (L/mg)
K_L : Constante liée à l'énergie de l'adsorption (L/mg)
n : Paramètre reflétant l'intensité de l'adsorption
NF : Nanofiltration
NTU : Unité néphélométrique
OI : Osmose inverse
OMS : Organisation Mondiale de la Santé
ONEP : Office Nationale de l'Eau Potable du Maroc
PF : Perte au feu (°C)
ppm : Partie par million (mg/L)
q₁, q₂ : Quantité de fluorures adsorbée (mg/g)

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

R^2 : Coefficient de corrélation du modèle

T_A : Titre alcalimétrique

T_{AC} : Titre alcalimétrique complet

TDS : Teneurs en substance dissoute

T_H : Titre hydrotimétrique

UF : Ultrafiltration

UNICEF : United Nations Children's Emergency Fund (fond des nations unis pour l'enfance)

LISTE

Des Figures & Des Tableaux

LISTE DES FIGURES

Chapitre I : GENERALITES SUR LE FLUOR

- Figure I.1 :** Timbre à l'effigie d'Henri Moissan. Création et gravure d'Yves Beaujard d'après des photos provenant de la Faculté de Pharmacie (Paris 5e).....3
- Figure I.2 :** Cas extrême de la fluorose osseuse (ostéofluorose).....13
- Figure I.3 :** Illustration d'une fluorose osseuse de la main d'un tailleur Sénégalais après 15années d'exposition à une eau de boisson contenant plus de 4 mg/L de F⁻.....13

Chapitre II : PROCEDES DE DEFLUORURATION DES EAUX

- Figure II.1 :** Schéma présente les Procédés et les techniques de défluoruration de l'eau.....20
- Figure II.2 :** Schéma simplifié d'une opération de séparation membranaire.....21
- Figure II.3 :** Principe des phénomènes d'osmose et d'osmose inverse.....22
- Figure II.4 :** Place de la nanofiltration entre l'osmose inverse et l'ultrafiltration.....23
- Figure II.5 :** Principe d'un électrodialyseur.....24
- Figure II.6 :** Schéma du principe de l'électrocoagulation.....25
- Figure II.7 :** Principe d'électrosorption26
- Figure II.8 :** Principe de l'échange d'ions.....28
- Figure II.9 :** Phénomène d'adsorption.....29

CHAPITRE III : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

- Figure III.1:** Variation de la concentration de fluorure en fonction du temps lors du traitement de l'eau fluorée avec 20 g d'os calciné à 150°C pendant 24 heures.....34
- Figure III.2 :** Variation de la concentration de fluorure en fonction du temps lors du traitement de l'eau fluorée avec 20 g d'os calciné à 500°C pendant 24 heures.....34
- Figure III.3 :** Variation de la concentration de fluorure et du pH en fonction du temps lors du traitement de l'eau fluorée avec 20 g d'os calciné à 500°C pendant 24 heures.....34
- Figure III.4 :** Variation de la concentration de fluorure et du pH en fonction du temps lors du traitement de l'eau fluorée avec 20 g d'os calciné à 600°C pendant 12 heures.....35
- Figure III.5 :** Effet de la dose de bentonite sur les cinétiques et les rendements d'adsorption du fluor.....37
- Figure III.6 :** Effet de la teneur initiale en fluor sur l'efficacité d'adsorption sur les bentonites de Maghnia et de Mostaghanem pour des rapports acide/bentonite 0,2 et 0,6.....38

Figure III.7 : Effet du temps de contact sur l'adsorption des ions fluorure.....	40
Figure III.8 : Effet de la quantité d'adsorbant sur le taux d'extraction des fluorures par l'argile calcinée.....	41
Figure III.9 : Effet de la concentration initiale de fluorure sur la capacité d'adsorption de l'argile calcinée.....	41
Figure III.10 : pH final du surnageant fonction de la masse de F ⁻ piégé.....	41
Figure III.11 : Dessin de principe du fonctionnement de l'appareil 1.....	43
Figure III.12 : Suivi de la concentration en fluor en fonction du volume d'eau traitée (PATAR).....	45
Figure III.13 : Suivi de la concentration en fluor en fonction de la quantité d'eau traitée (PATAR).....	45
Figure III.14 : Suivi de la concentration en fluor en fonction de la quantité d'eau traitée (NDIAGO).....	46
Figure III.15 : Suivi de la concentration en fluor en fonction de la quantité d'eau traitée (NDIAGO).....	46
Figure III.16 : Effet de la concentration en sulfate d'aluminium (0,50 g/L ; 0,70 g/L ; 1 g/L) sur le fluor résiduel lorsque le pH est imposé.....	48
Figure III.17 : Evolution de la décantation après un traitement à 0,75 g/L de sulfate d'aluminium.....	48
Figure III.18 : Débit d'eau traitée rapporté au mètre carré de surface filtrante en fonction du temps.....	49
Figure III.19 : Débit de filtration en fonction de la différence de pression transmembranaire en osmose inverse et Flux de filtration en fonction de la différence de pression transmembranaire en nanofiltration avec (surface de membrane = 1 m ²).....	52
Figure III.20 : Suivi de la quantité de NaOH retenue par gramme d'os calcinés en fonction de la concentration initiale.....	53
Figure III.21 : Représentation du modèle d'Henry.....	54
Figure III.22 : Représentation du modèle de Langmuir.....	54
Figure III.23 : Représentation du modèle de BET.....	54
Figure III.24 : Représentation du de modèle Freundlich.....	54
Figure III.25 : Représentation du modèle de la Loi d'action de masse.....	54
Figure III.26 : Variation de la concentration en fluor en fonction du volume d'éluât.....	55
Figure III.27 : Variation de la concentration en fonction du volume d'éluât (test1).....	56

Figure III.28 : Variation de la concentration en en fonction du volume d'éluât (Test 2).....	56
Figure III.29 : Teneurs en fluor dans les eaux souterraines des régions de Biskra (B), Ouargla (O), El Oued(E) et Touggourt (T).....	60
Figure III.30 : Rendements d'élimination du fluor ($F_0 = 4 \text{ mg/L}$) en fonction de la masse des bentonites pour différents taux et temps d'activation.....	61
Figure III.31 : Rendements de défluoruration des eaux de forages du CT de la région de Biskra par utilisation des bentonites de Mostaghanem et de Maghnia.....	63

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I : GENERALITES SUR LE FLUOR

<i>Tableau I.1</i> : Principales caractéristiques physiques du fluor.....	4
<i>Tableau I.2</i> : Teneur en ions fluorures de diverses eaux françaises.....	8
<i>Tableau I.3</i> : Les contenues en fluorures dans quelques dérivés alimentaires.....	10
<i>Tableau I.4</i> : Effets du fluor en fonction des concentrations.....	11
<i>Tableau I.5</i> : Classification de fluorose dentaire (Dean modifiée).....	15
<i>Tableau I.6</i> : La Teneur du fluor dans l'organisme humaine.....	16
<i>Tableau I.7</i> : Pourcentage d'habitants atteints de fluorose dentaire au Sud Algérien d'après l'I.N.S.P.....	18

Chapitre II : PROCEDES DE DEFLUORURATION DES EAUX

<i>Tableau II.1</i> : Sélectivités relatives des ions sur résines anioniques fortes.....	27
<i>Tableau II.2</i> : Différences entre l'adsorption physique et chimique.....	30

CHAPITRE III : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

<i>Tableau III.1</i> : Résultats des essais de traitement avec des os calcinés de différentes granulométries.....	35
<i>Tableau III.2</i> : Caractéristiques physico-chimiques des bentonites testées.....	36
<i>Tableau III.3</i> : Composition chimique des bentonites testées.....	36
<i>Tableau III.4</i> : Teneurs résiduelles en fluor en solutions synthétiques de NaF.....	38
<i>Tableau III.5</i> : Caractéristiques physico-chimiques des eaux fluorées testées.....	39
<i>Tableau III.6</i> : Teneurs en fluor résiduel après traitement des eaux souterraines de la région de Biskra.....	39
<i>Tableau III.7</i> : Teneur en certains oxydes de la phase argileuse de l'argile de Sabon-karré..	40
<i>Tableau III.8</i> : Paramètres des isothermes de Langmuir et de Freundlich de l'échantillon à 300 K.....	42
<i>Tableau III.9</i> : Constantes des isothermes premier et pseudo second ordres de Lagergren.....	42
<i>Tableau III.10</i> : Caractéristiques des eaux des différents forages.....	44
<i>Tableau III.11</i> : Paramètres de dimensionnement (batch ascendant) à PATAR [Test 1].....	44
<i>Tableau III.12</i> : Paramètres de dimensionnement (batch ascendant) à NDIAGO.....	45

Tableau III.13 : Concentration (mg/L) des principaux éléments contenus dans l'eau du forage de Fatick.....	47
Tableau III.14 : Effets de différents matériaux filtrants sur la teneur en fluor et sur le pH de l'eau traitée.....	49
Tableau III.15 : Analyse chimique de l'eau aux différents stades du traitement.....	50
Tableau III.16 : Caractéristiques comparées des techniques d'osmose inverse et de nanofiltration.....	51
Tableau III.17 : Analyse de l'eau brute (EB), nanofiltration (NF) et osmose inverse (OI).....	52
Tableau III.18 : Suivi des paramètres en cours de régénération.....	53
Tableau III.19 : Concentration des différents anions dans les solutions.....	58
Tableau III.20 : Avantages et inconvénients des procédés étudiés.....	58
Tableau III.21 : Caractéristiques physico-chimiques des bentonites brutes de Maghnia et de Mostaghanem.....	60
Tableau III.22 : Comparaison entre les rendements optima pour les bentonites brutes et activées en eau distillée ($F_0 = 4$ mg/L).....	62
Tableau III.23 : Paramètres des isothermes de Freundlich et de Langmuir pour l'adsorption du fluor sur les bentonites de Maghnia et de Mostaghanem.....	62

Introduction Générale



INTRODUCTION GENERALE

Le fluor est l'un des éléments les plus abondants de la croûte terrestre et comme tout oligo-élément, il est nécessaire et bénéfique pour l'organisme humain à de faibles doses et il est indispensable à la minéralisation de l'os et confère à l'émail dentaire une résistance contre la carie. Cependant, il est toxique à plus fortes doses et il est à l'origine de graves pathologies connues sous le nom de fluoroses, dont le degré de gravité est fonction croissante du taux d'ingestion de cet élément. Cette intoxication chronique, qui peut même s'installer à l'état endémique dans certaines régions, peut avoir diverses origines mais les eaux constituent le principal vecteur de ces fluoroses [1].

En effet, à partir de 0,5 mg/L en ions fluorures, une eau joue un rôle prophylactique, mais dès qu'ils atteignent 0,8 mg/L, le risque de fluorose débute et devient fort au-dessus de 1,5 mg/L. La norme admise par l'OMS varie dans un domaine de concentration de 0,7 à 1,5 mg/L pour des températures de 12 à 25°C [2]

Face à de tels risques, il est opportun, si l'on ne dispose pas d'une autre source d'alimentation en eau potable, de pratiquer alors une technique spécifique d'élimination de fluorure.

Pour réduire la concentration élevée des ions fluorures dans les eaux naturelles ou dans les eaux contaminés par ces ions, une variété de méthodes a été développée, à savoir : l'électrosorption, l'adsorption, la précipitation, l'échange d'ions, l'électrodialyse, l'osmose inverse, nanofiltration, etc.

Ce présent manuscrit comporte trois chapitres :

- **Le chapitre I** concerne une étude bibliographique sur la problématique du fluor et en particulier dans les eaux. Ses propriétés, sa source, sa toxicité et ses normes admissibles ont été, également, évoqués ;
- **Le chapitre II** présente, brièvement, les différents procédés d'élimination du fluor décrits dans la littérature ;
- **Le chapitre III** est consacré à une synthèse bibliographique où quelques travaux réalisés sur la défluoruration par différents procédés sont exposés.

Ce mémoire est achevé par une conclusion générale, qui résume l'essentiel du travail établi.

Chapitre I

Généralités Sur le Fluor

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LE FLUOR

I.1. Introduction

Le fluor est un élément chimique présentant un grand intérêt dans la prévention de la carie dentaire. Il est indispensable et bénéfique pour l'organisme humain, à de faibles concentrations, mais toxique à plus fortes doses. A partir de 0,5 mg/L, en ions fluorure, l'eau joue un rôle prophylactique mais dès qu'ils atteignent 0,8 mg/L, le risque de fluorose dentaire et squelettique débute et devient fort au-dessus de 1,5 mg/L. Par ailleurs, il faut tenir compte que la norme admise varie dans un domaine de concentration de 0,7 à 1,5 mg/L, pour des températures de 12 à 25°C [2].

Cependant, à des doses élevées, le fluor peut être à l'origine d'intoxication aiguë mais qui reste rare ou chronique à manifestation osseuse, rénale, nerveuse et surtout dentaire. La fluorose dentaire est une lésion des tissus durs, due à un apport excessif de fluorures pendant la période de minéralisation des couronnes des dents. Alors que, la fluorose osseuse résulte d'une intoxication prolongée par de fortes teneurs en fluor. Plusieurs procédés sont utilisés pour éliminer l'excès du fluor dans l'eau comme, la nanofiltration, l'électrodialyse, l'adsorption, la précipitation et les résines échangeuses d'ions [1].

I.2. Identification du fluor

En 1768, le chimiste Andreas Margraff (1709-1782) étudie l'action de « l'huile de vitriol », (l'acide sulfurique) sur la fluorine. Il observe alors la création de fumées toxiques qui attaquent le verre. En 1771, Carl Wilhelm Scheel (1742-1786), un apothicaire suédois, aux travaux de (Margraff) et cherche à découvrir la nature chimique de la fluorine et les détails de sa réaction avec un acide. Lui aussi observe la création d'une fumée qu'il arrive à caractériser comme étant un acide qu'il va appeler « acide fluorhydrique » par analogie à la fluorine, mais sans avoir connaissance de sa nature chimique [3]. En 1813, Humphrey Davy (1778-1829) et André Marie Ampère (1775-1836), font la découverte de ce nouvel élément par analogie à celle du chlore (en 1809). En effet, après avoir réussi à montrer que l'acide fluorhydrique n'était pas composé d'oxygène (jusque-là considéré comme l'atome responsable du caractère acide), ils observent de fortes analogies entre l'acide chlorhydrique et l'acide fluorhydrique. Ils en déduisent alors l'existence d'un nouvel élément qu'ils nomment «Fluor» [4].

Du latin, le fluor signifiant fondre, est découvert en 1886 par Henri Moissan (1852-1907) qui a parvenu à obtenir du difluor (F_2), en réalisant l'électrolyse d'un mélange d'acide fluorhydrique anhydre et d'hydrogénofluorure de potassium (utilisé comme électrolyte car l'acide fluorhydrique anhydre conduit très mal le courant électrique) dans un tube en platine en forme de U, ce qui lui valut le prix Nobel de Chimie en 1906 (figures I.1) [5].

De masse atomique 18,988 g/mole et de numéro atomique $Z = 9$ ($1s^2, 2s^2, 2p^5$), il est le premier élément de la famille des halogènes, dans la classification de Mendeleïev. C'est un gaz jaune-verdâtre inflammable et à odeur irritant caractéristique voisine de celle de l'ozone. Il se liquéfie au voisinage de la température de l'azote liquide et se solidifie vers -220°C . Par sa grande réactivité (plus électronégatif) et de l'absence d'un électron sur une orbitale proche du noyau, lui procurant un niveau énergétique élevé et des propriétés chimiques et biologiques très remarquables. Il oxyde tous les métaux sauf l'or, le platine et l'iridium. Sa forme la plus stable est l'état ionique F^- . Il est largement utilisé dans l'industrie de l'aluminium, mais aussi celles de la céramique et de verre, ainsi que dans la production de matières plastiques et isolantes [2].



Figure I.1 : Diplôme Nobel d'Henri MOISSAN et cellule électrolytique de production du fluor (musée MOISSAN, Faculté de Pharmacie, Université René Descartes Paris 5)

Le fluor qui se présente sous la forme d'un gaz corrosif jaune pâle, réagit directement dans la plupart des cas, de manière violente avec tous les éléments hormis l'hélium, le néon et l'argent. Le fluor est un élément isotopique, le plus stable naturellement est le ^{19}F et le plus radioactif est le ^{18}F avec un temps de demi-vie de 109 min et 48,5 sec. Les autres radioactifs isotopes ont une vie courte, avec des demi-vies variant de quelques secondes à quelques minutes. Le fluor a besoin de gagner un électron pour former l'ion fluorure (F^-) qui a la même structure que le néon ($Z = 10$) ($1s^2, 2s^2, 2p^6$) [3].

Le fluorure d'hydrogène (HF) est le résultat d'une combinaison du fluor avec l'hydrogène. Il s'agit également d'un gaz incolore à température ambiante, dont le point d'ébullition est de 20°C , le point de congélation est de $-83,36^\circ\text{C}$, il possède une densité de 0,878 et un poids moléculaire de 20,006 g/mol. Le HF est un donneur de protons très énergique qui se dissout complètement dans l'eau et dans les composés non basiques tels les alcools, les cétones et les acides minéraux [4].

L'HF est un des principaux polluants atmosphériques, il est présent dans de nombreux procédés industriels, dont la production d'aluminium. Il est extrêmement réactif et il ne reste pas très longtemps sous cette forme, car il a plutôt tendance à se transformer en ions fluorés, c'est-à-dire les fluorures. Ces composés sont absorbés dans l'eau, le sol et la végétation qui par la suite, sont introduits dans la chaîne alimentaire [5].

I.2.1. Caractéristiques physiques

Le fluor est l'un des éléments les plus abondants de la croûte terrestre, il occupe la 13ème place dans l'ordre d'abondance, 0,027 à 0,032% de l'écorce terrestre. Ses propriétés physiques sont présentées dans le tableau suivant [3] :

Tableau I.1 : Principales caractéristiques physiques du fluor.

Paramètre	Valeur
Point de fusion ($^\circ\text{C}$)	-223
Point d'ébullition ($^\circ\text{C}$)	-187
Masse moléculaire (g/mol)	19
Structure électronique	$1s^2, 2s^2, 2p^5$
Electronégativité	4.00
Rayon ionique ($^\circ\text{A}$)	0.64
Rayon atomique ($^\circ\text{A}$)	1.36

I.2.2. Caractéristiques chimiques

C'est l'halogène le plus électronégatif de tous les éléments, c'est par conséquent un oxydant extrêmement puissant. En effet, il gagne naturellement un électron en passant à l'état très stable d'ions fluorure. C'est principalement pour cette raison, que le fluorure est présent dans le sol, dans les eaux et dans les aliments. Il forme, pour la plupart, des complexes ioniques métalliques solubles dans l'eau, sauf ceux formés avec l'aluminium, le plomb et le magnésium qui sont insolubles ou difficilement solubles. En raison de sa réactivité et de sa grande activité chimique, le fluor n'existe pratiquement jamais à l'état libre mais sous forme de fluorures, en association avec d'autres éléments (le calcium, l'aluminium, le sodium, etc.) [2].

I.3. Sources du fluor

I.3.1. Sources naturelles

En dehors des contaminations anthropiques, les sources naturelles ont, pour la plupart, une origine géologique. C'est le cas des eaux souterraines des réservoirs de granite, de gneiss, de certains bassins sédimentaires ainsi, que des eaux géothermales qui concentrent de fortes teneurs en ions fluorures. On trouve les ions fluorure dans de nombreux sites:

- Certains gisements minéraux, au voisinage des roches volcaniques et dans les poussières environnantes. Les principaux minerais contenant du fluor sont : la fluorine (CaF_2) ou spath-fluor, le fluorapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$) et les phosphates ;
- Dans l'eau de mer ;
- Dans les sources d'eau qui traversent les roches à forte teneur en fluor. La concentration en fluorure augmente de la superficie à la profondeur. Elle augmente aussi au voisinage des exploitations minières et dans les zones à forte pollution industrielle ;
- Dans les aliments d'origine végétale comme les fruits, le thé ou animale comme les produits de la mer [5].

Sous forme particulière, les particules détachées des sols, sont entraînées dans l'atmosphère par les vents ambiants et peut être véhiculées dans les eaux naturelles de surface (barrage, lac, rivière, eau de mer,...). Les opérations particulières susceptibles d'introduire des poussières fluorées dans l'atmosphère sont le broyage, la calcination, la fusion des minéraux contenant du fluor et le traitement électrochimique pour la fabrication de l'aluminium. La teneur en fluorure des précipitations dépende de la nature et du degré de liberté des polluants atmosphériques qu'elles contiennent [6].

La fluorine, aussi appelée fluorite est une espèce minérale composée de fluorure de calcium, de formule idéale CaF_2 . Il s'agit de la première source du fluor. Son nom vient du latin « fluor » - signifiant écoulement - du fait que dès le XV^{ème} siècle, elle était utilisée pour faciliter la fusion des minerais en réduisant la température nécessaire (donc l'énergie), permettant ainsi un traitement ultérieur [4].

I.3.2. Les sources anthropiques

L'utilisation intensive des engrais phosphatés (fluorapatite), d'insecticides ou d'herbicides, contenant des fluorures, en tant que constituant essentiel ou sous forme d'impuretés (cryolite, fluorosilicate de baryum), induit généralement une pollution des ressources en eau aux alentours des sols traités. Les industries de l'acier, de l'aluminium, du verre, de la fabrication de briques et de tuiles, de la poterie et du ciment, la production de substances chimiques fluorées, la fonderie, le soudage et le brasage des métaux, représentent également une source potentielle de contamination en fluorure. Les émissions gazeuses telles que, l' HF ou le SiF_4 peuvent se solubiliser au contact d'un milieu aqueux et intégrer le cycle de l'eau. Environ 23500 tonnes de fluorures inorganiques sont libérées des sources anthropiques chaque année au Canada, alors que l'estimation pour les sources volcaniques du monde entier est de 60 à 6000 Kt par an. Dans l'état de Washington, aux USA, des teneurs élevées en fluorure ont été constatées, dans les puits situés aux alentours du site industriel [2].

I.4. Le fluor dans l'environnement

Le fluor est un élément de la biosphère que l'on trouve dans l'eau, le sol et l'air, chez les animaux et les végétaux [3].

I.4.1. Chimie du fluor dans l'eau

L'eau de boisson représente la principale source d'apport en fluor pour l'organisme. Les aliments en apporte sont aussi indispensable à l'homme, il est pratiquement présent dans tous les tissus et en particulier dans l'os, le cartilage, l'émail dentaire et la thyroïde [5].

I.4.1.1. Les eaux souterraines

Les eaux souterraines se chargent en fluor, après lessivage de roches phosphatées, probablement par dissolution des apatites fluorées. Le niveau de saturation des eaux dépend principalement du déplacement de l'équilibre de formation de la fluorine (CaF_2), suivant cette réaction :



La teneur en calcium (Ca^{2+}), l'équilibre des eaux en calcite (CaCO_3), en gypse ($\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$) et la formation de complexes calciques ($\text{CaSO}_4, \text{CaHCO}_3^+$, CaCO_3), sont des facteurs importants pour le déplacement de cet équilibre.

Si l'augmentation de la teneur en fluorure dans les eaux, de surface et souterraine, devenue un fléau mondial. L'UNICEF classe les eaux de 27 pays, parmi eu l'Algérie ayant des teneurs en fluorure supérieures à 1,5 mg/L.

Comparativement aux eaux de surface (rivières, lacs, etc.), en raison des caractéristiques physico-chimiques et géologiques des roches réservoirs ou encore du climat, les eaux souterraines contiennent plus des teneurs en ions fluorure. Les fortes ou les faibles concentrations en fluorure, peuvent se produire en fonction de la nature des roches. Les eaux riches en fluor se rencontrent généralement dans les bassins sédimentaires, les zones de socle cristallins et les régions volcaniques. L'hydrodynamique du système aquifère, joue un rôle important, en fonction du temps de contact eau-roche. Ainsi, lorsque le flux des eaux souterraines est relativement lent, une nette augmentation des teneurs en substance dissoute (TDS) et en fluor, est observée.

Le rôle du climat est donc très important. Les faibles précipitations des régions arides entraînent, généralement, des temps de transfert de l'eau souterraine plus longs que dans les zones humides. Par ailleurs, en région aride, l'évaporation des eaux superficielles et des sols, susceptibles de s'infiltrer, est aussi un facteur important de l'augmentation des concentrations en fluorure des eaux souterraines [5].

La teneur en fluor dans les eaux souterraines dépend de nombreux facteurs [3] :

- La profondeur des puits ;
- La vitesse d'écoulement de l'eau ;
- La composition des sols que l'eau traverse avant d'attendre les nappes ;
- La solubilité des composés fluorés avec les quelles sont en contact ;
- La porosité des roches (la nature de la roche) ;
- La température à laquelle a lieu le contact entre les eaux et les rocs.

I.4.1.2. Les eaux de surface

Dans les eaux naturelles de surface, la présence de fluorures est surtout liée aux rejets des unités de production d'acide phosphorique, d'engrais phosphatés et de la fabrication d'aluminium. Les eaux de mer contiennent environ 1 mg/L, tandis que les rivières et les lacs présentent généralement des teneurs inférieures à 0,5 mg/L [4].

I.4.1.3. Les eaux minérales

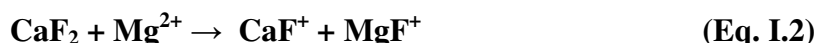
Certaines eaux minérales sont connues pour renfermer des teneurs importantes en fluorures comme cela est indiqué dans le tableau I.2. Les différences de composition en F des eaux dites «minérales» obligent le consommateur à en changer régulièrement, cela est d'ailleurs bien compréhensible, notamment, si l'on considère la concentration en F présente dans les eaux de Vichy (jusqu'à huit fois la norme préconisée) [4].

Tableau I.2 : Teneur en ions fluorures de diverses eaux françaises

Eau minérales plates		Eau minérales gazeuses		Eau de sources	
Marque	Teneur en ions fluorure (mg/L)	Marque	Teneur en ions fluorure (mg/L)	Marque	Teneur en ions fluorure (mg/L)
Charrier	0.5	Perrier	0.4	Airline	0.97
Contrexéville pavillon	0.7/0.29	St Galmier-Badoit	1.3	Amanda	2.4
Contrexéville source légère	0.5	Vals st jean	0.8	Chantereine	0.68
Evian cachat	0.07/0.5	Bassih de Vichy	9.4	Ogeu Centrale	0.05
Hépar	0.6	Vichy Célestins	4.5	Pierval	0.09
Vittel grande source	0.4	Vichy Hôpital	7.2	Roxane	0.05
Volvic clairvic	0.2	Vichy St yorre	8.6		

I.4.1.4. Les eaux de mer

Dans le cas des eaux de mer, les rejets d'acide fluorhydrique le long du littoral sont rapidement nocifs pour le milieu marin environnant. Dans l'eau de mer, la solubilité totale en fluorine est essentiellement due au complexe formé avec les ions magnésium MgF^+ . Si l'on rejette du fluorure de calcium, il se dissout partiellement suivant l'équilibre suivant :



La solubilité totale dans l'eau de mer du fluor (MgF^+ , CaF^+ , F^-) est de l'ordre de $3,8 \cdot 10^{-3}$ mol/L, soit 70 mg/L en ions F^- . On y rencontre, habituellement, une concentration qui varie de 0,8 à 1,4 mg/L, cette concentration en fluorure soluble peut rester constante dans un large domaine de pH. Le risque de contamination par la chaîne trophique est alors plus important que par la voie aqueuse directe (absorption cumulative par les animaux marins) [5].

En raison d'échanges ioniques, les eaux en provenance des nappes captives doivent être soigneusement contrôlées. La directive de l'OMS donne une teneur limite à 1 mg/L pour les fluorures. La directive de la CE donne les concentrations maximales admissibles, variables suivant la température moyenne de l'aire géographique considérée, ceci pour tenir compte de la consommation quotidienne d'eau en fonction de la chaleur ambiante. Ainsi, elle préconise 1,5 mg/L de 8 à 12°C et 0,7 mg/L de 25 à 30°C. Les normes américaines donnent des valeurs s'échelonnant de 1,4 à 2,4 mg/L selon la température. La valeur moyenne retenue par l'ensemble des organismes de normalisation est de 1 mg/L à 20°C. Sauf cas particuliers, la concentration des eaux de surface est généralement inférieure à 1 mg/L. En France, une étude réalisée en 1974, par le Ministère de la Santé, fait apparaître que globalement 90,7 % des eaux distribuées ont une teneur inférieure à 0,3 mg/L. Quelques sites isolés présentaient des teneurs supérieures à 1 mg/L et un seul atteignait 6 mg/L. Cette enquête épidémiologique a poussé le gouvernement français à proposer l'implémentation du fluor dans l'alimentation sous la forme de cachets de NaF chez la femme enceinte, le nouveau-né et les jeunes enfants (de moins de huit ans) [6].

I.4.2. Le fluor dans le sol

Le fluor est présent dans les roches, le charbon, les argiles, mais également dans le sol, il est le dix-septième élément dans le sol et il constitue environ 0.06 à 0.09% de l'écorce terrestre. La concentration en ions fluorure dans des échantillons récoltés jusqu'à 8 cm de profondeur est comprise entre 20 et 500 ppm, avec un taux moyen de 190 ppm. Cependant, la concentration tend à augmenter avec la profondeur. Les principaux réservoirs à fluor sont la fluorine, la fluorapatite et la cryolite. Le fluor est plutôt associé à des terrains argileux qu'à des sols sablonneux et à partir de ces terrains, de fines particules de fluorures peuvent être transportées dans les airs sous forme de poussières [7].

I.4.3. Le fluor dans l'air

La concentration moyenne en fluor dans l'atmosphère a été évaluée par l'OMS à environ 5 ng/m³. Sans aucune source de pollution proche, ce taux peut descendre jusqu'à 0.5 ng/m³, mais peut atteindre dans d'autres cas des valeurs beaucoup plus élevées :

- De 30 à 40 ng/m³ aux Pays-Bas ;
- De 20 à 2000 ng/m³ dans certaines régions des USA et du Canada ;
- De 16000 à 46000 ng/m³ dans certaines provinces de Chine.

Il y a plusieurs sources majeures du fluor dans l'atmosphère, la plus importante est d'origine naturelle et provient des émissions volcaniques. Cependant, plusieurs types

d'industries émettent aussi des quantités importantes du fluor, en particulier celles qui traitent de forts tonnages de minerais contenant des fluorures, tel que les hauts fourneaux produisant de l'aluminium, du fer ou de l'acier, les centrales thermiques utilisant le charbon, les industries des phosphates et des céramiques (céramiques, briques, tuiles, etc.) [5].

I.5. Le fluor dans les produits alimentaires

Le fluor est présent pratiquement dans tous les aliments, mais à des teneurs faibles. Cependant, certains produits alimentaires sont assez riches en fluorures, c'est le cas des poissons comestibles, de certains vins, la plus part des végétaux et les plantes. La quantité absorbée par ces dernières dépend de son type, du type de sol, de la quantité et de la forme du fluor présent dans le sol [4].

Tableau I.3 : Les contenues en fluorures dans quelques dérivés alimentaires [4]

Produits alimentaires	Concentration de fluorures (mg/Kg)
Le blé	4.6
Le riz	5.9
Le pois chiche	3.7
Le soja	4.0
Le chou	3.3
La tomate	3.4
La carotte	4.1
Les épinards	2.0
La menthe	4.8
La pomme de terre	2.8
Le thé	60-112
La datte	5.8
Le tabac	3.2-38
Les poissons	1-6.5

I.6. Le fluor et la santé humaine

Le fluorure est pratiquement présent dans tous les aliments, à des teneurs variables. Les céréales, les poissons, le sel, le thé, les boissons et les dattes sont les aliments les plus riches en fluorure. Ainsi, les ions fluorures ingérés sont rapidement absorbés à partir du tractus gastro-intestinal, sous forme d'acide fluorhydrique. Après absorption, le fluorure est rapidement distribué sous forme ionique par la circulation systémique. Il est rapidement éliminé du plasma par distribution et rétention dans les tissus minéralisés. La partie qui échappe à l'incorporation dans les os et les dents, est excrétée rapidement dans les urines. Le

fluorure accumulé dans les tissus ne sont remis en circulation que très lentement. Ainsi, le contenu total en fluorure dans la dentine et les os tend à augmenter au cours de la vie.

Bien que bénéfique, une concentration du fluor allant de 0,5 - 0,7 mg/L confère une bonne protection contre la carie dentaire et que son intoxication chronique soit rare. Une prise excessive en fluorure, au-dessus des niveaux admissibles (1,5 mg/L), mène à la fluorose dentaire et squelettique. L'intoxication de l'homme, se fait en consommant les boissons et les végétaux contaminés, mais aussi parfois par le contact direct avec la poussière du minerai des gisements phosphatiques, comme le résume le tableau I.4 [2].

Tableau I.4 : Effets du fluor en fonction des concentrations

Concentration	Milieu	Effet
2 ppm	Air	Végétation endommagée
1 ppm	Eau	Réduction des caries
> à 2 ppm	Eau	Email tacheté
8 ppm	Eau	10% ostéosclérose
20 à 80 mg/jour	Eau ou air	Fluorose paralysante
50 ppm	Eau ou nourriture	Affectations thyroïdiennes
100 ppm	Eau ou nourriture	Retard de croissance
< à 125 ppm	Eau ou nourriture	Affections rénales
2,5 à 5 g	Dose critique	Mort

Certaines études radiologiques montrent une régression possible des lésions après de nombreuses années, suit à l'arrêt de l'intoxication. La triple association de calcium, vitamine D₃ et de l'acide ascorbique, semble favoriser la régression des signes de fluorose dentaire et osseuse chez des enfants âgés de 6 à 12 ans [4].

I.6.1. Effets toxiques

I.6.1.1. Intoxication aiguë

L'ingestion d'une grande quantité de fluor, à long terme, peut entraîner chez les humains, des nausées, des vomissements, des douleurs abdominales, de diarrhée, de fatigue, de somnolence, de coma, des convulsions, d'arrêt cardiaque et même la mort. Les effets sont plus sévères après ingestion des sels de fluorure les plus solubles [8].

I.6.1.2. Intoxication chronique

L'intoxication chronique est plus répandue que l'intoxication aiguë. Il n'apparaît qu'à la suite d'ingestion prolongée et à des doses élevées en fluor (7 à 10 mg/L). Cette intoxication est observée principalement chez les populations habitant au voisinage des industries de raffinage de l'aluminium. Les manifestations générales de cette intoxication sont principalement [4] :

- Altération au niveau du squelette ;
- Troubles nerveux ;
- Altération de la fonction rénale ;
- Manifestation dentaires.

I.6.1.3. Fluorose osseuse

La fluorose osseuse est une maladie invalidante associée à l'exposition chronique à des doses égales ou supérieures à 10 mg par jour de fluorure, pendant au moins 10 ans. Elle est cliniquement latente et sa découverte se fait par radiologie. Les principaux signes cliniques sont les douleurs osseuses périphériques, souvent, masquées par les douleurs neuropathiques et les déformations osseuses des os longs avec une augmentation du risque de fracture par fragilité osseuse. Une fluorose osseuse se traduit par une déformation du squelette l'ostéopéotrose. C'est une maladie grave, caractérisée par une masse osseuse basse et des altérations des os, c'est-à-dire, la décalcification du tissu osseux où l'os devient poreux, léger, friable et cassant. Les symptômes les plus sévères tendent à toucher la colonne vertébrale dans les parties inférieures et portantes du corps [3].



Figure I.2 : Cas extrême de la fluorose osseuse (ostéofluorose)

Des atteintes plus graves encore concernant les os et les articulations (fluoroses osseuses), sont observés lorsque l'eau contient plus de 7 mg/L. La radiographie de la main, laisse apparaître des excès de matière au niveau des articulations. Il s'agit d'une accumulation de fluorure de calcium (CaF_2) sur l'os, sous la forme cristallographique cubique face centrée, alors qu'initialement la structure de l'os est amorphe [9].

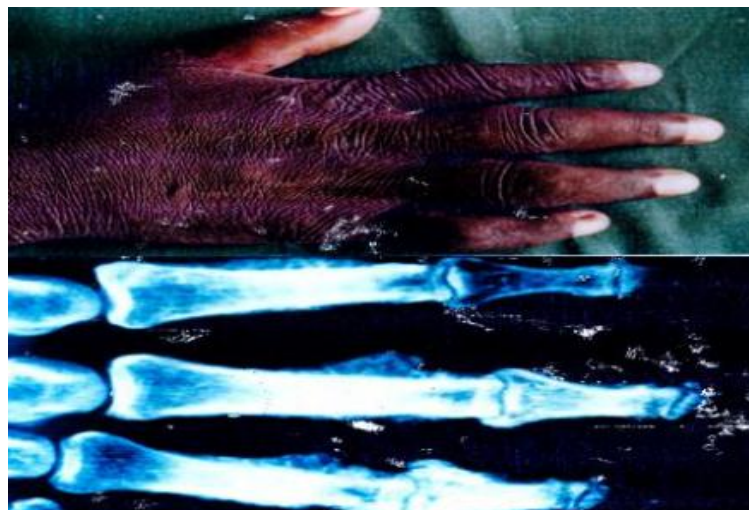


Figure I.3 : Illustration d'une fluorose osseuse de la main d'un tailleur Sénégalais, après 15 années d'exposition à une eau de boisson contenant plus de 4 mg/L de F^- [9]

Aucun traitement de la fluorose n'est actuellement disponible, si ce n'est que l'aspect préventif (arrêt de la consommation des aliments et des eaux fluorées).

Les manifestations neurologiques sont les conséquences d'une fluorose osseuse. Elles se définissent comme étant une radiculomyélopathie. Une intoxication plus grave génère des troubles psychiques qui peuvent conduire à la perte de la volonté, voire de la folie, surtout lorsque cette intoxication se produit durant la phase de croissance [9].

I.6.1.4. Fluorose dentaire

Les manifestations de l'intoxication chronique par le fluor sont à la fois les plus évidentes et les plus fréquentes de toutes les pathologies fluor-otiques.






La fluorose dentaire est une atteinte d'ordre esthétique plutôt que de santé, résultant d'un apport excessif de fluorures durant la période de développement dentaire. La fluorose dentaire est définie comme une hyper minéralisation de l'émail dentaire induite par le fluor à proximité de la dent en développement, pendant les phases sécrétoires et/ou de maturation de l'amélogénèse. La sévérité et la distribution dépendent de la concentration en fluor, de la durée d'exposition, du stade de l'activité des améloblastes et de la variation de la susceptibilité de l'individu au fluor [8].

Sur le plan clinique, la fluorose dentaire, se caractérise par des tâches opaques et ternes sur l'émail, qui peut être :

- Strié, moucheté ou grêlé ;
- Coloré du jaune au brun noir selon la sévérité ;
- Dans les cas les plus sévères, on peut observer des puits et de larges zones d'hypoplasie qui transforment la morphologie de la dent.

La prévalence de la fluorose dentaire repose sur un diagnostic basé sur la classification de Dean, modifiée et basée sur 5 classes qui sont fonction de la qualité de la dent, comme le montre le tableau I.5 [9].

Tableau I.5 : Classification de fluorose dentaire (Dean modifiée) [9].

Indice	Description	Illustration
0. NORMAL	Structure normale, translucide, semi-vitreux. Surface lisse, brillante de couleur blanche crème pâle	
1. TRES LEGER	Petites zones opaques blanches dispersées de façon irrégulière à la surface de la dent (< 25%)	
3. TEMPERE	Zones opaques blanches plus développées (< 50%)	
4. MODERE	Toutes les parties émaillées sont atteintes. Existence de taches brunes inesthétiques	
4. SEVERE	Toutes les faces émaillées sont atteintes et la forme générale de la dent peut être altérée. Présence de petites cavités isolées ou confluentes, de taches brunes nombreuses. Aspect souvent corrodé	

I.6.2. Effets bénéfiques

Le fluorure est considéré comme un élément nutritif bénéfique et essentiel à la vie humaine, surtout pour la prévention des maladies dentaires et osseuse.

Le fluor est absorbé à la surface de l'émail où il précipite sous la forme de fluorure de calcium, formant un revêtement protecteur de l'émail contre les attaques acides [4].

I.7. Métabolisme du fluor

L'ingestion du fluor est suivie par les phases métaboliques suivantes :

- L'absorption ;
- La distribution et la diffusion dans l'organisme ;
- L'excrétion.

La majeure partie du fluor, après avoir été ingérée et absorbée passivement au niveau du tractus digestif, va passer dans la circulation sanguine puis sera distribuée dans les différents tissus de l'organisme, par le jeu des échanges entre la circulation sanguine du réseau des capillaires et les fluides inter-tissulaires et intercellulaires. Il transite sans s'y incorporer dans les tissus non minéralisés. Par contre, en raison de sa très grande affinité pour le calcium, le fluor va être rapidement capté par le squelette et par les dents en voie de minéralisation [1].

Après l'absorption, le fluor est facilement distribué dans tout le corps. Les teneurs normales en fluor dans divers tissus de l'organisme, sont données dans le tableau I.6 [7].

Tableau I.6 : La teneur du fluor dans l'organisme humaine [7]

Tissu	Teneur en fluor (mg/Kg)
Squelette	400-1200
Dents	500-800
Organes	0.7-3
Sang	0.2-0.3
Urine	2-8

I.8. Les normes des ions fluorure dans les eaux potables

I.8.1. Normes de l'Organisation Mondiale de la Santé (O.M.S)

La dose optimale de fluorures correspond à la teneur permettant la prévention de la carie dentaire, tout en limitant au maximum les risques de fluorose dentaire. C'est une dose qui dépend de plusieurs facteurs, notamment le climat. En effet, elle n'est pas la même en zone tempérée ou en zone tropicale chaude. Selon l'O.M.S, la dose optimale de fluorures dans l'eau de boisson à travers le monde varie entre 0,7 et 1,2 mg/L. Des études effectuées au Sénégal ont montré plus précisément que la dose probable était de 0,8 mg/L [5].

I.8.2. Le fluor dans le monde

Une grande proportion de pays, connaît une présence de concentration en fluorures supérieure à 1,5 mg/L (norme O.M.S) dans les eaux souterraines. Dans les années 80, une estimation montrait que près de 260 millions de personnes dans le monde consommaient une eau contenant plus de 1 mg/L du fluor. Une étude récente, effectuée sur une cinquantaine de pays possédant une référence concernant la présence de fluorures dans leurs eaux, montre que le problème de la fluorose endémique concernerait à l'heure actuelle, environ 30 pays répartis à travers les cinq continents, le total de la population mondiale atteinte de fluorose excéderait les 70 millions [9].

Au Mexique, la fluorose endémique affecterait autour de 5 millions d'habitants. En Inde, les mêmes travaux ont montré que des teneurs en fluorures supérieures à 1 mg/L se rencontreraient, fréquemment, sur le territoire avec des maximas de 20 mg/L et que la fluorose affecterait autour de 25 millions de personnes, dont 1 million de fluorose osseuse et invalidante.

En France, ce sont les bassins sédimentaires (bassin Parisien et bassin d'Aquitaine) qui sont les plus chargés en fluorures. Aux Etats-Unis, les limites déterminées à partir des plus fortes valeurs rencontrées, montrent que le seuil de 1,5 mg/L est franchi dans de nombreuses régions, la valeur maximum rencontrée est de 28 mg/L.

En Tchécoslovaquie, les fortes teneurs en fluorures sont très nettement liées aux granites de cristallisation tardive. Dans les roches métamorphiques et magmatiques acides, les concentrations restent comprises entre 0,2 et 0,7 mg/L.

En Afrique du Sud, les teneurs supérieures à 1 mg/L se regroupent dans des massifs granitiques bien déterminés. Deux valeurs exceptionnelles entre environ 67,2 et 35,2 mg/L sont signalées. Des concentrations fortes de 12 mg/L, mais plus isolées, sont présentes dans les formations sédimentaires.

Au Japon, la fluorose a été identifiée depuis longtemps dans le Nord-Est de la région des «Rokko Mountains». Les eaux de surface contiennent entre 0,1 et 3 mg/L et les eaux souterraines entre 2 à 6 mg/L. Les eaux les plus riches en fluorures se localisent sur le substratum granitique où les teneurs de l'eau et de la roche varient parallèlement.

En Italie, les valeurs sont généralement faibles 0,3 mg/L, excepté sur les terrains volcaniques près de Rome qui atteint un maximum de 4 mg/L [7].

I.8.3. Le fluor en Algérie

Pour le Sahara septentrional Algérien, l'essentiel des ressources est constitué par les eaux souterraines. Ces dernières, contenues dans les formations continentales du continental intercalaire (C.I) et du complexe terminal (C.T) constituent l'un des plus vastes réservoirs hydrauliques du monde, dont les potentialités mobilisables sont estimés à 5 milliards de mètres cube d'eau. Les conditions lithologiques, hydrodynamiques et hydro-chimiques sont variées, notamment dans la partie Est de la région, et confèrent de ce fait un intérêt particulier à ces nappes. Par ailleurs, diverses études entreprises depuis une trentaine d'années, ont montré que les eaux de cette région sont caractérisées par une minéralisation totale excessive, le plus souvent associées à une dureté élevée et des concentrations élevées en fluorures [3].

Une enquête menée par l'INSP (Institut National de Santé Publique) en 1980, dont quelques résultats apparaissent dans le tableau I.7, a noté que la zone orientale du Sahara septentrional (El-Oued, Touggourt, Ouargla, Ghardaïa, etc.) est la plus atteinte de fluorose dentaire [7].

Tableau I.7 : Pourcentage des habitants atteints de fluorose dans certaines régions du Sud-Algérien d'après l'I.N.S.P [7].

Régions	Pourcentage (%)
Ouargla	44
Touggourt (Ville)	18
El-Meghaier	45
Djemaa	36
El-Oued (Ville)	20
Ghardaïa	1.3
Laghouat	3.2
El-Goléa	2.5

I.9. Conclusion

Actuellement, pour remédier au problème de fluoration des eaux, il existe plusieurs procédés d'élimination partielle des ions fluorure.

Chapitre II

Procédés De Défluoruration Des Eaux

CHAPITRE II

PROCEDES DE DEFLUORURATION DES EAUX

II.1. Introduction

Le fluor est un élément chimique présentant un grand intérêt dans la prévention de la carie dentaire et bénéfique pour l'organisme et la santé humaine, en générale, à de faibles concentrations. Cependant, à des doses élevées, le fluor peut induire une intoxication aiguë, ou chronique à manifestation osseuse, rénale, nerveuse et surtout dentaire. La norme admise varie dans un domaine de concentration de 0,7 à 1,5 mg/L pour des températures de 12 à 25 °C [3].

Plusieurs procédés sont disponibles pour éliminer ou réduire l'excès du fluor conformément aux recommandations de l'OMS et la norme Algérienne (1,5 mg/L). La sélection de l'un de ces procédés dépend de la faisabilité technique, de la rentabilité technico économique et de la simplicité du procédé à retenir [1].

II.2. Définition de la défluoruration

L'opération de défluoruration (ou défluoration) devrait être effectuée dès que la composition chimique des eaux de distribution sera mieux connue, ce qui implique une investigation chimique des principaux systèmes aquifères exploités.

Son principe consiste à utiliser des réactions donnant lieu la formation de complexes solubles ou insolubles, permettant de ramener la concentration du fluor à une teneur optimale compatible avec les effets favorables sur la santé humaine [10].

II.3. Procédés de défluoruration des eaux

Les intoxications par les fluorures peuvent affecter aussi bien l'homme que la faune et la flore, qui vit dans les régions environnantes. De ce fait, le traitement des eaux de consommation, s'impose pour minimiser les risques sanitaires et diminuer le degré d'intoxication. Certes, de nombreux procédés ont été développés (Figure II.1), mais leurs coût élevé limite leurs utilisation dans les pays en voie de développement [11].

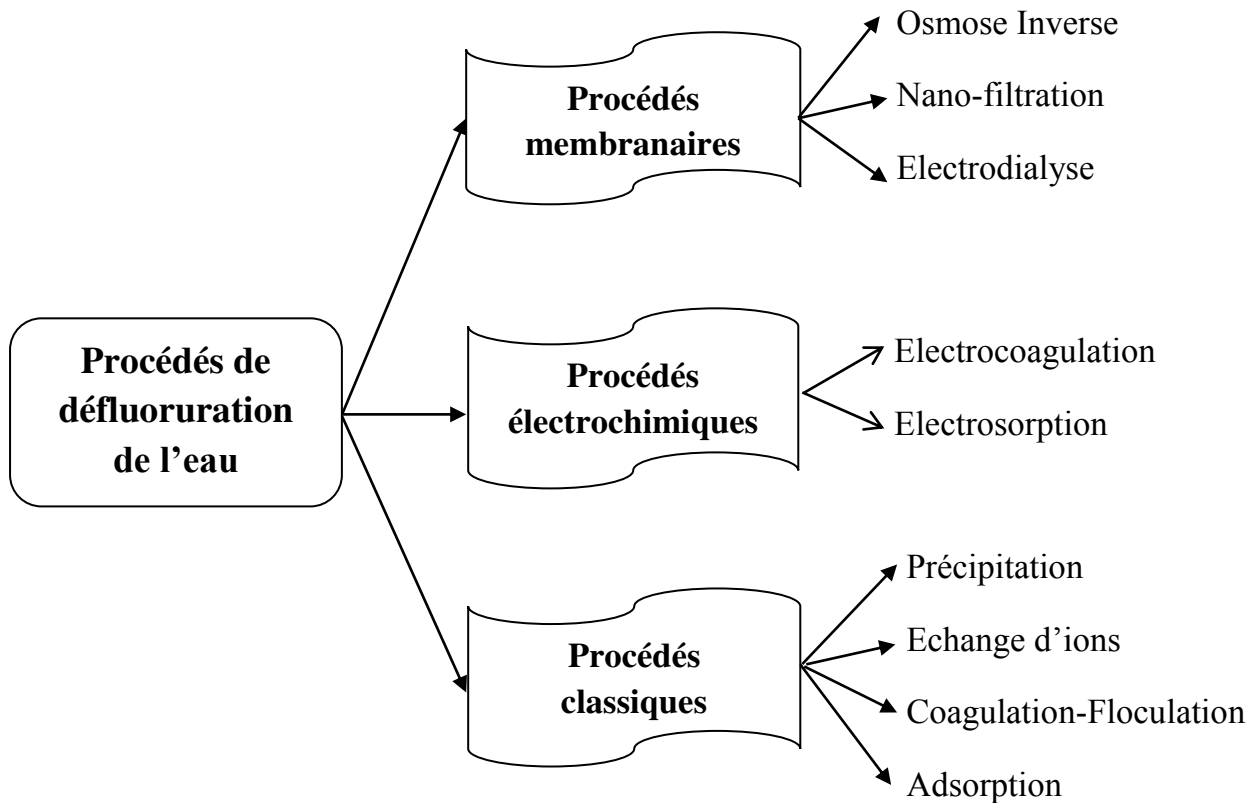


Figure II.1 : Schéma représentatif des Procédés de défluoruration de l'eau [11]

II.3.1. Procédés membranaires

Ils sont largement utilisés en industries chimiques, pharmaceutique, agro-alimentaires et dans le traitement des eaux et effluents. La séparation membranaire permet donc de purifier, de concentrer ou de fractionner une solution, en contrôlant et en orientant les échanges de matière à travers une barrière sélective qui est la membrane.

La séparation par membrane est employée, notamment, pour la production d'eau potable, en fournissant une barrière de rétention aux micropolluants et pour le traitement d'effluents, en particulier des eaux usées industrielles, pour le recyclage de solutés à valoriser et la limitation des rejets [12].

L'application industrielle des techniques à membrane, dans ce domaine, dépendra en grande partie de leur sélectivité pour les ions fluorure et de la consommation énergétique, afin de les rendre économiquement compétitifs.

Parmi les nombreux procédés à membranes, des expériences de défluoruration des eaux destinées à la consommation humaine ont été menées, en mettant en œuvre les procédés d'électrodialyse, d'osmose inverse (OI) et, plus récemment, de nanofiltration (NF) [13].

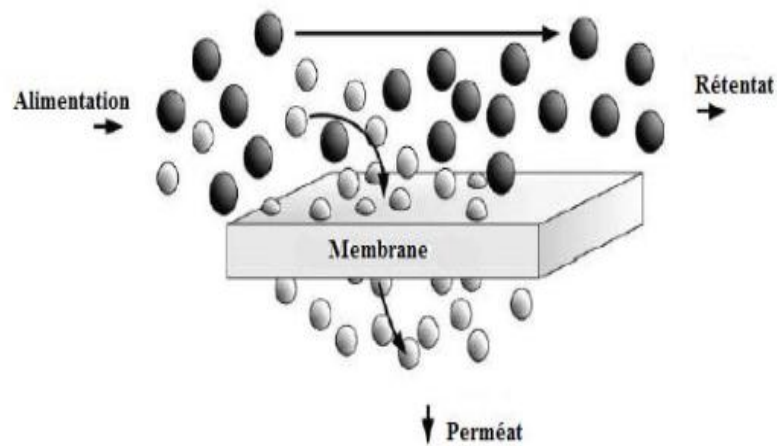


Figure II.2 : Schéma simplifié d'une opération de séparation membranaire [13].

II.3.1.1. Osmose inverse (OI)

L'osmose inverse, phénomène important et connu depuis le XVIII^e siècle, n'a vu des applications que dans la deuxième moitié du XX^e siècle. C'est un procédé de filtration tangentielle qui permet l'extraction d'un solvant, le plus souvent l'eau, par perméation sélective à travers une membrane dense sous l'action d'un gradient de pression, permettant de travailler entre 8 et 100 bars (coût énergétique élevé). Elle s'oppose au phénomène naturel d'osmose qui tend à transférer le solvant d'une solution diluée vers une solution concentrée mises en contact par une membrane sélective sous l'action du gradient de concentration (Figure II.3). Lorsqu'une pression est appliquée sur le compartiment le plus concentré, le flux de solvant diminue jusqu'à s'annuler pour une pression égale à la pression osmotique de la solution. Lorsque la pression appliquée est supérieure à cette pression osmotique, le flux s'inverse c'est le phénomène d'osmose inverse [14].

L'OI est une technique très efficace pour éliminer la quasi-totalité des sels minéraux présents en solution (pas de sélectivité entre les sels), ce qui justifie son utilisation sur plusieurs installations mondiales de dessalement. Pour les besoins d'une eau de boisson, il faut reminéraliser par la suite (sans fluor) pour qu'elle puisse être considérée comme potable. La phase de prétraitement (clarification), généralement très importante, peut atteindre 60% du coût de traitement global. Ainsi, l'OI, malgré son avantage d'être simple, compact et pouvant

fonctionner en continu, présente un coût d'investissement et de fonctionnement élevé, en plus des inconvénients comme la reminéralisation et la forte sensibilité vis-à-vis des solutions oxydantes [15].

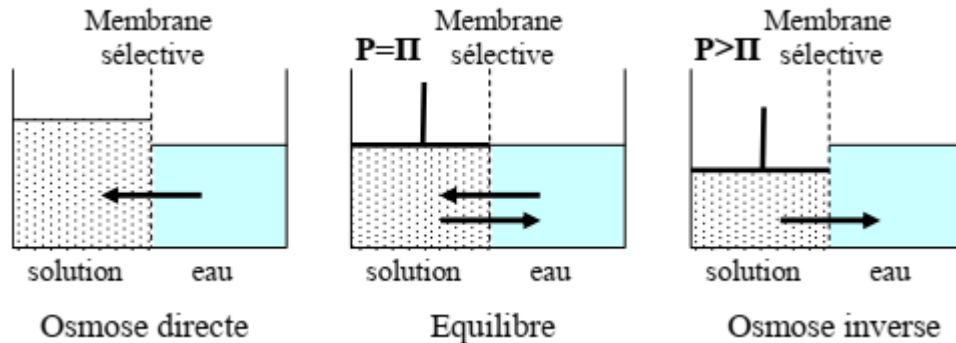


Figure II.3 : Principe des phénomènes d'osmose et d'osmose inverse [14].

II.3.1.2. Nanofiltration (NF)

La NF (l'osmose inverse à faible pression) est une opération membranaire placée entre l'osmose inverse (OI) et l'ultrafiltration (UF). Elle reste la technique à la fois la plus efficace et la plus économique. Pour cela, elle permet un dessalement partiel (élimination d'une partie du chlorure de sodium NaCl à 50%) en même temps qu'une défluoruration sélective [16].

La NF est une technique de séparation, utilisant une membrane qui permet le fractionnement de solution, dont la masse molaire se situe entre 100 et 1000 g/mol et qui peut traiter des eaux faiblement minéralisées à des pressions très basses (20 bars).

Ce type de membrane, encore à l'étude, devrait permettre de réaliser une rétention sélective de certains sels (dessalement partiel), tout en évitant l'étape de reminéralisation après traitement, ce qui permettrait une élimination préférentielle des fluorures en gardant une minéralisation suffisante à l'eau, pour qu'elle soit directement potable. Et de fixer le taux d'abattement en sel souhaité, en jouant sur les paramètres opératoires (pression transmembranaire, taux de conversion et force ionique) [17].

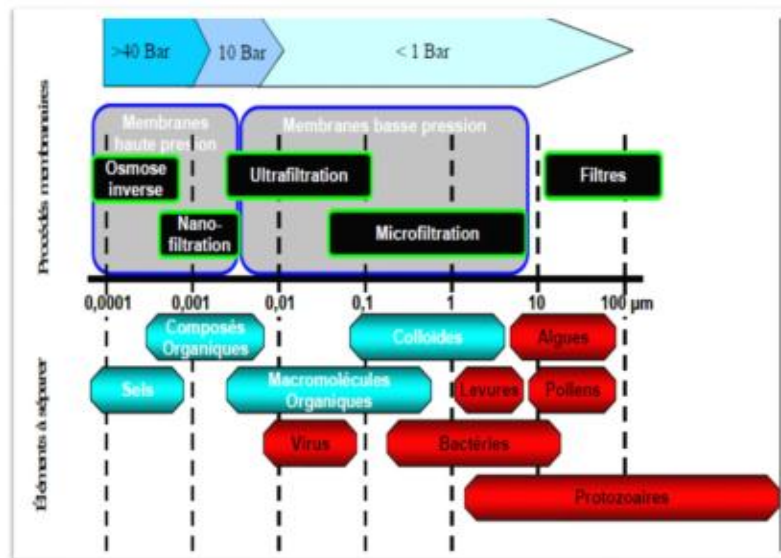


Figure II.4 : Place de la nanofiltration entre l'osmose inverse et l'ultrafiltration [16].

II.3.1.3. Electrolyse (ED)

C'est une technique séparative dans laquelle des sels dissous sont transportés à travers des membranes ioniques, sous l'action d'un champ électrique, des compartiments de déconcentration vers les compartiments de concentration (la concentration dans les compartiments de même parité augmente (concentrât) et celle des compartiments adjacents diminue (diluât)). On obtient alors d'un côté une saumure surconcentrée et de l'autre une eau douce (figure II.5). Lorsqu'une solution est envoyée dans les compartiments séparant ces membranes, les cations migrent vers la cathode en traversant des membranes cationiques et les anions vers l'anode en traversant des membranes anioniques. Grâce à une disposition alternée des membranes échangeuse d'anions et de cations, les ions capables de traverser les membranes de type cationique sont arrêtés par les membranes de type anionique et réciproquement [18].

Le but de cette opération est d'ioniser des solutions salines, en plus de son application pour l'élimination des fluorures dans les eaux, afin que le produit réponde aux normes prescrites par l'ISN ou l'OMS. Mais le désagrément de ce procédé est qu'il faut entièrement déminéraliser l'eau traitée, avant de pouvoir éliminer les fluorures et la compétition avec les autres anions reste, cependant, l'inconvénient majeur de cette technique ainsi que son coût énergétique, qui est directement fonction de la quantité de sel à éliminer [19].

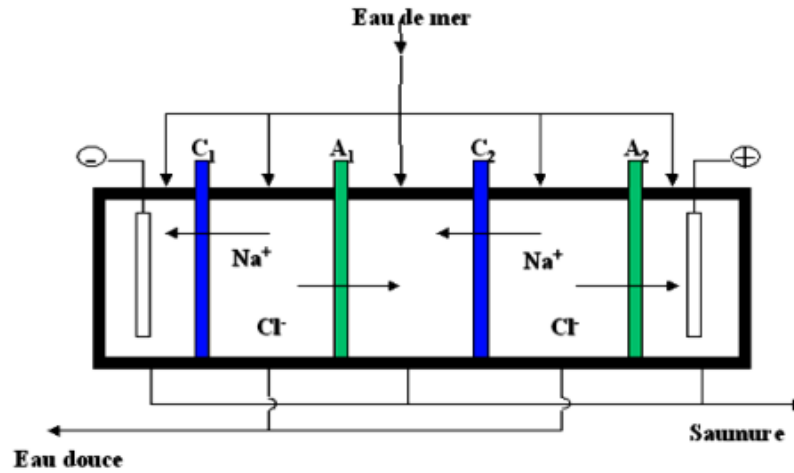
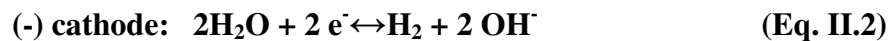
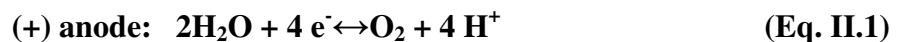


Figure II.5 : Principe d'un électrodialyseur [18].

II.3.2. Procédés électrochimiques

II.3.2.1. Electrocoagulation (EC)

C'est un procédé électrochimique qui permet, au cours du traitement d'épuration des eaux fluorurées, de produire des microbulles d'oxygène et d'hydrogène suivant ces réactions :



En remontant à la surface, ces bulles finement divisées ($< 10 \mu\text{m}$) vont entraîner les matières en suspension (les hydrocarbures et les colloïdes) sous forme de floc, qu'on élimine ensuite par un procédé physique classique (décantation, flottation, filtration, etc.) et arriver ainsi à une clarification totale des solutions [17].

Le procédé d'électrocoagulation est basé sur le principe des anodes solubles. Il s'agit d'imposer un courant (ou potentiel) entre deux électrodes (fer ou aluminium) immergées dans un électrolyte contenu dans un réacteur pour générer, in situ, des ions (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+}) susceptibles de produire un coagulant en solution et de provoquer une coagulation-floculation des polluants qu'on souhaite éliminer. La Figure II.6, présente le principe du procédé d'électrocoagulation avec les électrodes d'aluminium [20].

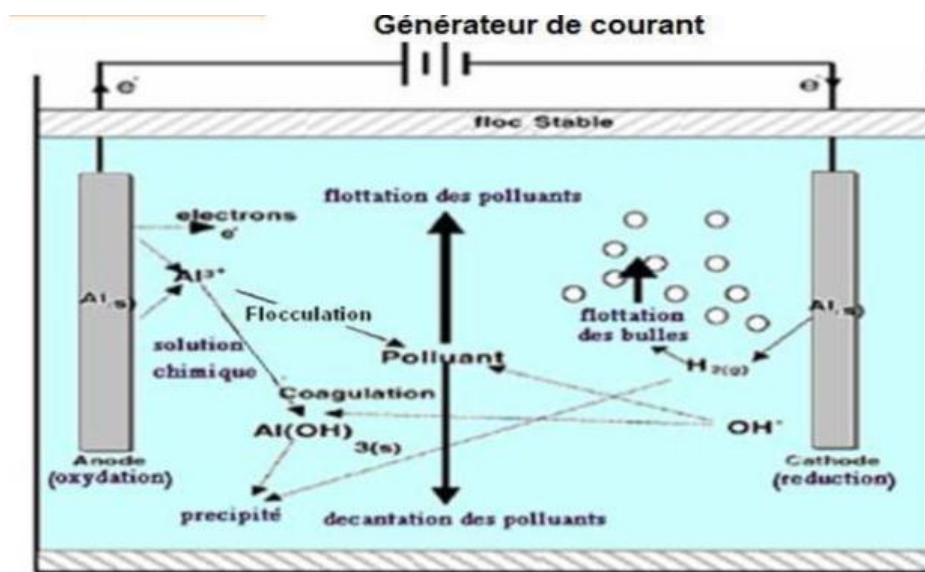


Figure II.6 : Schéma du principe de l'électrocoagulation [20].

II.3.2.2. Electrosorption

C'est un phénomène de surface caractérisé par une adsorption en solutions dans lesquelles, la quantité de produits absorbée dépend du potentiel électrochimique appliqué à l'adsorbant. C'est la polarisation de la surface chargée des électrodes, qui induit le phénomène d'adsorption. Spécifiquement, quand un champ électrostatique externe est imposé à la surface des électrodes immergées dans une solution aqueuse d'électrolyte, les ions chargés sont forcés de se déplacer vers les électrodes de charge opposée, ayant pour résultat la formation de fortes doubles couches électriques près de la conductivité élevée et des surfaces superficielles élevées (Figure II.7) [13]. Le pH, la température, la concentration initiale de fluorure, et la dureté de l'eau ont un effet important sur l'efficacité du procédé. Appliquée à la défluoruration des eaux souterraines, ce procédé a réduit la concentration moyenne des ions fluorure de 3 mg/L à une concentration de 0.4 mg/L [21].

Divers matériaux sont utilisés (le charbon actif, les nano fibres de carbone, le graphène) comme source de carbone pour leur microporosité, leur surface spécifique, leur grande capacité d'adsorption et leur bonne conductivité électrique.

Ce procédé est intéressant d'un point de vue énergie, il fonctionne à faible potentiel (environ 1-1,5 V) comparé aux procédés conventionnels, tels que la distillation thermique, l'osmose inverse, l'échange ionique et l'électrodialyse. C'est aussi une technologie verte, qui ne nécessite aucun agent chimique pour la régénération [21].

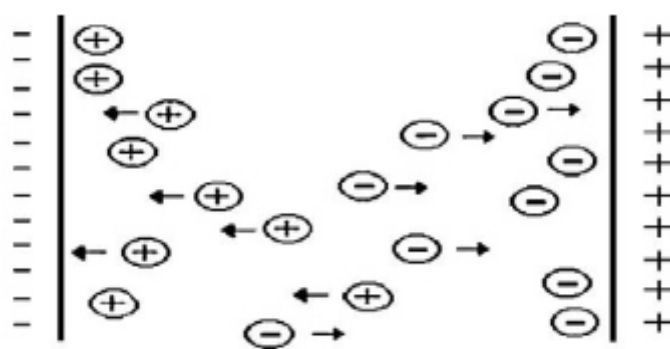


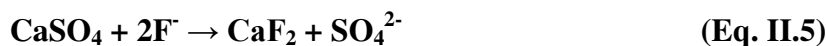
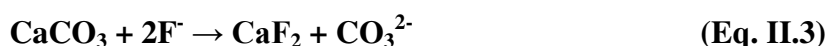
Figure II.7 : Principe d'électrosorption [13].

II.3.3. Procédés classiques

II.3.3.1. Précipitation

Les procédés de précipitation des ions fluorures se sont des procédés chimiques, qui sont basés sur la formation de composés insolubles à base de fluorure qui seront éliminés par décantation suivie d'une filtration. Il faut, cependant, tenir compte des excédents de réactifs de précipitation dans l'eau traitée qui peuvent altérer la qualité, ce qui nécessite des étapes supplémentaires de traitement.

On peut favoriser la précipitation des ions fluorures sous forme de CaF_2 , en ajoutant quelques agents chimiques adéquats, tel que les sels d'aluminium ou de calcium comme : le carbonate de calcium (CaCO_3), la chaux (Ca(OH)_2), le sulfate de calcium (CaSO_4) ou le chlorure de calcium (CaCl_2). Les réactions mises en jeu sont les suivantes [1]:



Compte tenu de faible solubilité de la plupart des fluorures, il est difficile d'effectuer des traitements par précipitation de fluorures insolubles pour le traitement des eaux potables [17].

II.3.3.2. Echange d'ions

L'échange d'ions est un procédé physico-chimique, par lequel l'eau ou toute solution aqueuse est mise en présence d'un échangeur d'ions qui a la propriété d'extraire de cette solution, par fixation, un type d'ions et de le remplacer par une quantité exactement équivalente d'un autre type d'ions, de même charge (figure II.8). A la fin de l'opération, la résine doit être régénérée.

Ce procédé utilise des résines ioniques ayant une certaine affinité pour l'ion fluorure. Pour défluorurer une eau, on la fait passer sur un échangeur anionique, fortement basique. On décrit la réaction qui a lieu sur la résine par l'équation suivante [22] :



Où:

R: représente un site échangeur sur la résine;

S : représente un anion (F^- , Cl^- , SO_4^{2-} , ...).

Malheureusement, les résines actuelles sont souvent peu spécifiques pour ce type d'application. En effet, l'affinité des échangeurs d'ions vis-à-vis de l'ion fluorure est, généralement, plus faible pour les autres ions, il s'en suit une élimination préalable de tous les autres anions, ce qui n'est pas toujours souhaitable et provoque un surdimensionnement des installations, ainsi qu'une surconsommation de réactifs de régénération. Les problèmes du devenir ou de l'élimination des réactifs régénérant et des coûts de régénération des résines limitent fortement l'utilisation de ce procédé [8].

Cependant, les résines sont souvent peu spécifiques aux ions fluorures. Les résines anioniques, fortes disponibles sur le marché mondial, ne présentent qu'une faible capacité de fixation vis-à-vis des ions fluorures, comme le montre le tableau II.1 [17].

Tableau II.1 : Sélectivités relatives des ions sur résines anioniques fortes

Anions	Type 1 ($-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)^{3+}$)	Type 2 ($-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}^+$)
OH^-	1	1
I^-	175	17
NO_3^-	65	8
Cl^-	22	2,3
HCO_3^-	6	1,2
F^-	1	0,3

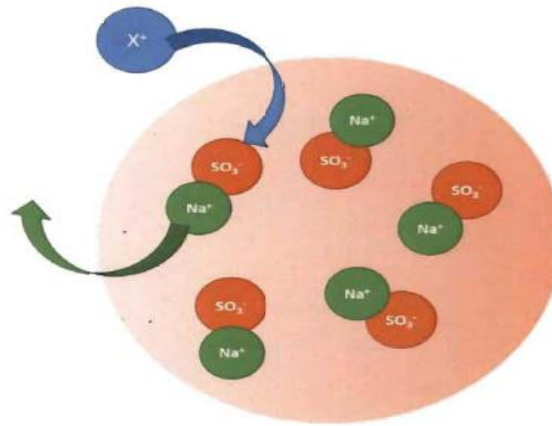


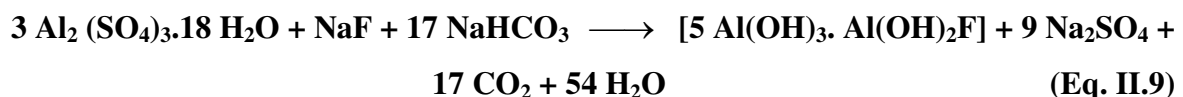
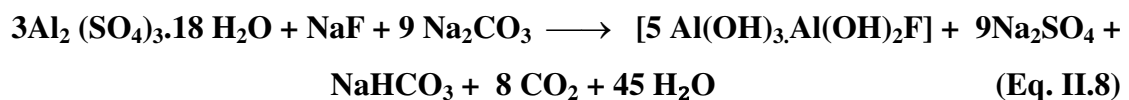
Figure II.8: Principe de l'échange d'ions [22].

II.3.3.3. Coagulation - Flocculation

Sous le terme de coagulation - flocculation, on entend tous les processus physico-chimiques par lesquels les particules colloïdales ou les solides en fines suspensions sont transformés par des flocculants chimiques en espèces plus visibles et séparables, nommées les flocs. Ces derniers sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués.

La coagulation a pour but principal de déstabiliser les particules en suspension, c'est-à-dire, de faciliter leur agglomération.

L'affinité du fluor pour l'alumine peut être utilisée de façon avantageuse lors d'une clarification, utilisant des sulfates d'alumine comme coagulant $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. Les fluorures sont éliminés sur le floc d'hydroxyde. Le sulfate d'aluminium, sous forme de poudre granulométrique de 2,5 à 25 mm, se dissout en milieu aqueux avec une apparition concomitante d'une co-précipitation d'hydroxyde et de fluorure d'aluminium, suivant ces réactions [23] :



II.3.3.4. Adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique de surface par lequel, des molécules ou atomes (adsorbats) présents dans des effluents liquide ou gazeux se fixent sur les surfaces solides des adsorbants (alumine activée, argiles, zéolites, charbon d'os, etc.) [1].

Cette technique peu coûteuse, par rapport à d'autres procédés de séparation, est devenue une méthode de choix, très efficace et simple dans son utilisation et est un phénomène rapide qui aboutit à un équilibre entre la substance adsorbée et celle restante en solution. L'équilibre dépend de la concentration du soluté et de la surface du corps adsorbant. Les phénomènes d'adsorption sont utilisés pour piéger les molécules indésirables existantes dans un fluide (gaz ou liquide) en catalyse, en électrochimie, en pétrochimie, en chimie, en pharmacie et dans l'environnement [24].

D'une manière plus ou moins réversible, la nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide, permettent de distinguer deux types d'adsorption :

- L'adsorption physique réversible (ou physisorption), mettant en jeu des forces intermoléculaires de faible énergie de type Van Der Waals ou électrostatiques (de l'ordre de 1 KJ/mol) entre la surface de l'adsorbant et les molécules de soluté, gouvernée par la distribution de la taille des pores et celle du composé cible ;
- L'adsorption chimique irréversible (ou chimisorption), qui se traduit par la formation de liaisons chimiques ou ioniques (de l'ordre de la centaine de KJ/mol) entre les molécules de soluté et les groupements fonctionnels de la surface de l'adsorbant. La chimisorption correspond à une adsorption sur sites spécifiques et dépend de la nature chimique de la surface de l'adsorbant, de l'adsorbat et du solvant [25].

La figure II.9 et le tableau II.2 illustrent les différences entre les deux types d'adsorption [25].

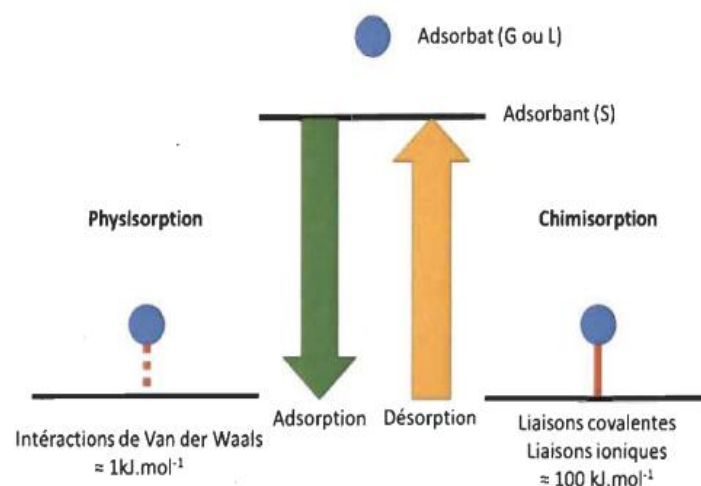


Figure II.9 : Phénomène d'adsorption.

Tableau II.2 : Différences entre l'adsorption physique et chimique [25].

Type d'adsorption	Physisorption	Chimisorption
Type de liaison	Van der Waal	Ionique et Covalente
Energie de liaison	Faible	Forte
Réversibilité	Réversible	Irréversible
Type de couche	Poly-moléculaire	Mono-moléculaire
Chaleur d'adsorption (Kj/mol)	50	100 à 500
Température	A point d'ébullition	Très élevée > 200°C
Autres caractéristiques	Les molécules adsorbées physiquement ne sont pas limitées à des sites spécifiques	Très spécifique

II.4. Méthodes d'analyse des fluorures

Le dosage de l'ion fluorure se révèle particulièrement délicat en raison de son comportement différent des autres halogénures, qui est dû à son caractère fortement électronégatif.

Les méthodes de détermination de cet élément sont très nombreuses. Elles dépendent de la nature de l'échantillon à analyser et de sa teneur en fluor. Parmi les plus cités dans la littérature, on trouve : dosage volumétrique, dosage colorimétrique, dosage gravimétrique, dosage potentiométrique et dosage par électrode spécifique [26].

II.4.1. Dosage volumétrique

C'est une technique où la concentration d'une solution inconnue est déduite de la mesure d'un certain volume d'une autre solution de concentration connue.

Certains cations (thorium, zirconium, lanthane ...) forment des laques colorées stables en milieu acide au contact des réactifs organiques, tel le SPADNS. Cependant, en présence d'ions fluorures, ils donnent préférentiellement des sels complexes non ionisés. Il faut donc fixer la totalité des fluorures à l'état de fluothoration ou de fluozirconates avant qu'un excès de thorium ionisé permet la formation de l'eau colorée avec le SPADNS. Ce changement de coloration peut. Donc indiquer le terme du dosage des fluorures par le nitrate de thorium [27].

II.4.2. Dosage colorimétrique

En milieu tamponné à pH 3.5, le complexe rouge formé entre les sels de lanthane et l'alizarine vire au bleu en présence d'ions fluorures par formation d'un complexe ternaire. L'intensité de la coloration obtenue est proportionnelle à la quantité d'ions fluorures mise en jeu. Notons que le fluor est souvent sous forme de composés ne réagissant pas avec les réactifs utilisés pour le dosage. Il convient donc de le transformer en une forme permettant le dosage du fluor. Pour cela, on procède à une séparation des ions fluorures par distillation réalisée selon le procédé de WILARD et WINTER : méthode basée sur la libération de l'acide fluorhydrique des fluorures par action de l'acide sulfurique ou perchlorique, et sur sa transformation en présence de silice en acide fluosilicique entraînable à la vapeur d'eau. Cet acide est isolé par distillation et recueilli dans de la soude diluée ou il s'hydrolyse en fluorure de sodium [28].

II.4.3. Dosage gravimétrique

La gravimétrie est une méthode quantitative basée sur la détermination de la masse d'un composé pur auquel l'analyte est apparenté chimiquement. Elle peut permettre de trouver soit la nature d'un composé (par la quantité de l'un de ses ions), soit la quantité d'une substance dans un mélange. On déplace l'équilibre vers les produits, favorisant ainsi une réaction quantitative [27].

II.4.4. Dosage potentiométrique

La potentiométrie est d'une grande facilité d'emploi et autorise des mesures directes. Elle peut s'utiliser dans une échelle étendue de 0.1 à 1000 mg/L. C'est une méthode de titrage durant laquelle on mesure le potentiel électrique d'une solution entre deux électrodes (électrode indicatrice et électrode de référence) en fonction du volume de titrant ajouté, dans le but de déterminer la concentration d'une espèce chimique dans cette solution.

Dans le cas d'un dosage par étalonnage ou par ajouts dosés, la mesure est toujours faite à courant nul (l'électrode indicatrice n'est parcourue par aucun courant lors de la mesure) [29].

II.4.5. Dosage par électrode spécifique

On a choisi ce procédé pour le dosage des ions fluorures, car il présente beaucoup d'avantage dont :

- La rapidité (on peut analyser plusieurs échantillons en temps court) ;
- La simplicité (technique facile à maîtriser) ;

- La reproductibilité (les erreurs dépassent rarement 0,8%) ;
- La sensibilité (l'électrode au fluorure n'est pas sensible aux divers cations, ni à la plupart des anions connus, sauf à l'ion hydroxyle qui interfère de façon notable l'électrode et elle est 10 fois plus sensible à l'ion fluorure qu'à l'ion hydroxyle).

Pour doser les ions fluorures, il est nécessaire de travailler en milieu tamponné légèrement acide, à un pH compris entre 5 et 6 [30].

II.5. Conclusion

Plusieurs procédés de défluoruration ont été retenus et leurs optimisations ont été développés soit à l'échelle du laboratoire, sur station pilotes ou même à l'échelle industrielle. L'efficacité de ces procédés est variable selon la nature du procédé et les caractéristiques de l'eau à traiter. Les techniques les plus reconnues mettent en évidence des phénomènes d'adsorption, de précipitation, d'échange d'ions, ainsi que les techniques membranaires et électrochimiques.

Chapitre III

Synthèse Bibliographique

CHAPITRE III

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Dans la littérature, plusieurs procédés ont été utilisés pour l'élimination du fluor. Nous citons ci-après quelques travaux effectués dans ce sens.

L.F. COMLAN DOVONON et al. [31] ont utilisé 20g d'os de bœuf (os de bovin) calcinés à différentes températures (de 100°C à 625°C) et à différentes granulométries, à savoir os entier, os concassés de granulométrie 4 à 6 mm et de 1 à 3 mm comme adsorbant, pour la défluoruration des eaux souterraines de la localité de Essékpa au Bénin, dont la concentration en ions fluorures est de 6,2 mg/L.

La température de calcination de l'os ainsi que l'évolution du pH des eaux traitées, au cours du temps, ont été déterminées dans ce travail. De ce fait, les graphes des figures III.1 et III.2 ont été tracés pour illustrer la variation de la concentration en fluorures en fonction du temps, au cours des expériences menées.

Selon les auteurs, leur choix est justifié par le fait que les allures des courbes obtenues sont similaires de 100°C à 625°C. Les courbes ont une allure décroissante avec un palier à partir de 24 heures. L'analyse des graphes des figures III.3 et III.4, qui illustre la variation la variation de la concentration de fluorure et du pH en fonction du temps de traitement de l'eau riche en fluorures avec l'os calciné, respectivement, à 500°C et 625°C, montre que pour la première figure, ils ont distingué trois périodes [(0 - 6 heures), (6 heures - 28 heures) et (28 heures - 48 heures)] dans l'évolution du pH et de la concentration en fluorures.

Durant ces trois périodes, les deux paramètres évoluent respectivement, en sens inverse dont le pH croît progressivement de 7,81 à 8,57 et la concentration diminue de 6,2 à 1,87 mg/L, puis dans le même sens avec un pH qui décroît jusqu'à atteindre la valeur de 8,27 et la concentration en fluorures continue de diminuer pour arriver à la valeur minimale de 0,65 mg/L, puis elle remonte à 2 mg/L après 24 heures et enfin dans la troisième période, les deux paramètres évoluent à nouveau dans le sens inverse dont le pH croît pour atteindre la valeur maximale de 8,57 et la concentration en ions fluorures passe de 2 mg/L à 0,24 mg/L.

L'analyse du graphe de la figure III.4 montre une évolution temporelle en sens inverse des courbes du pH et de la concentration résiduelle en ions fluorures de l'eau traitée. Le pH croît, graduellement, de 7,81 pour atteindre la valeur de 11,3 après 48 heures de traitement, alors que la concentration en ions fluorures décroît de 6,2 mg/L à 0,39 mg/L.

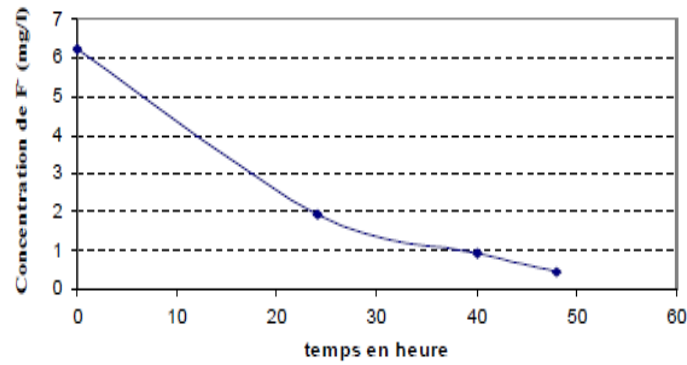


Figure III.1: Variation de la concentration de fluorure en fonction du temps lors du traitement de l'eau fluorée avec 20 g d'os calciné à 150°C pendant 24 heures.

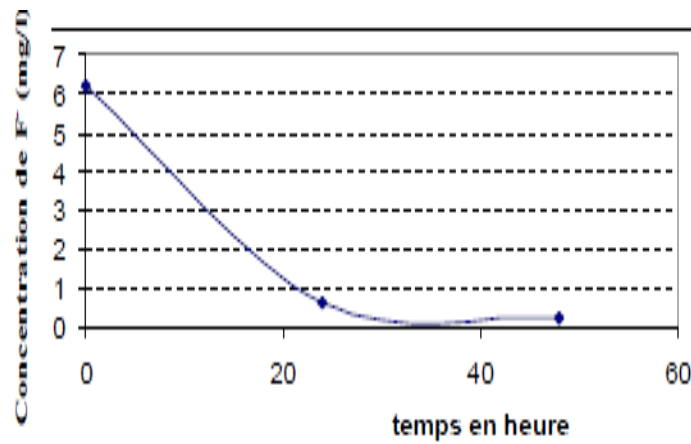


Figure III.2: Variation de la concentration de fluorure en fonction du temps lors du traitement de l'eau fluorée avec 20 g d'os calciné à 500°C pendant 24 heures.

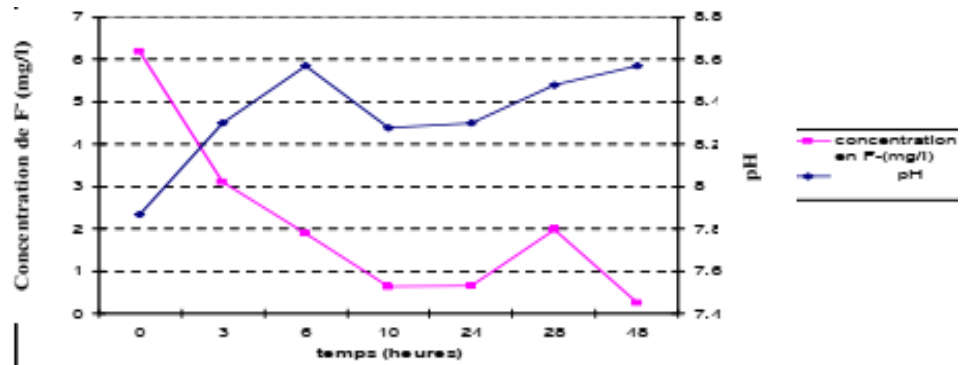


Figure III.3 : Variation de la concentration de fluorure et du pH en fonction du temps lors du traitement de l'eau fluorée avec 20 g d'os calciné à 500°C pendant 24 heures

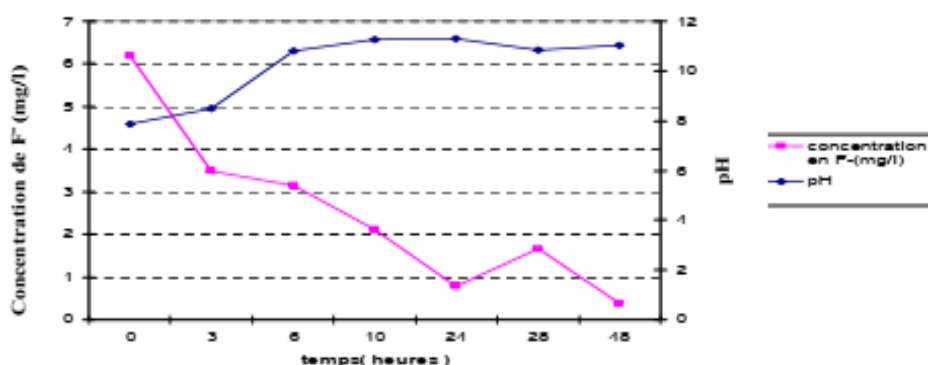


Figure III.4 : Variation de la concentration de fluorure et du pH en fonction du temps lors du traitement de l'eau fluorée avec 20 g d'os calciné à 600°C pendant 12 heures.

La présentation, des résultats obtenus lors du traitement réalisé avec différentes granulométries d'os calcinés, est illustrée dans le tableau III.1. En ce qui concerne le choix de la granulométrie, il ressort que les taux d'abattement évoluent en sens inverse à la granulométrie. Ceci peut s'expliquer par l'augmentation de la surface d'échange lorsqu'on divise plus ou moins finement l'os. Ainsi, le meilleur résultat a été obtenu avec des os calcinés divisés de diamètre compris entre 1 et 3 mm. Ces résultats vont être conduits pour le reste des expériences.

Tableau III.1 : Résultats des essais de traitement avec des os calcinés de différentes granulométries.

	Os calciné entier		Os divisé (4mm ≤ Ø ≤ 6mm)		Os divisé (1mm ≤ Ø ≤ 3mm)	
	Conc. résiduelles (mg/L)	Taux d'abattement (%)	Conc. résiduelles (mg/L)	Taux d'abattement (%)	Conc. résiduelles (mg/L)	Taux d'abattement (%)
Expérience 1	1,28	79,35	1,26	79,67	0,82	86,77
Expérience 2	1,5	75,80	1,52	75,48	0,91	85,32
Expérience 3	1,35	78,23	1,19	80,80	0,75	87,90
Moyennes	1,38	77,79	1,32	78,65	0,83	86,66
Ecart-type	0,092	1,48	0,14	2,29	0,065	1,065
CV (%)	6,67	1,90	10,61	2,91	7,83	1,22

D'après les auteurs, il ressort que la température de calcination optimale des os, pour un traitement efficace est de 500°C pendant 24 heures, ainsi que la granulométrie comprise entre 1 et 3 mm a donné les meilleurs résultats et qu'après un temps de défluoruration de 24 heures, le seuil recommandé par l'OMS est déjà atteint.

Les travaux réalisés par **L. YOUCEF et al. [32]** ont eu pour objectif, l'application d'un procédé d'élimination des fluorures des eaux potables par adsorption sur deux types de bentonite. Cette argile a été utilisée à l'état brut puis activée, par de l'acide sulfurique pour différents temps et taux d'activation. Les argiles utilisées sont des bentonites riches en montmorillonites et provenant du Nord-Ouest Algérien (Maghnia et Mostaghanem). Les tableaux III.2 et III.3 présentes quelques caractéristiques de ces bentonites.

Tableau III.2 : Caractéristiques physico-chimiques des bentonites testées

Bentonite	Surface spécifique (m ² /g)	pH	Cations échangeables (még/100g)			
			Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺
Mostaghanem	65	9,1	46,7	8,1	7,8	6
Maghnia	80	6,2	30,6	12,8	36,2	9,5

Tableau III.3 : Composition chimique des bentonites testées

	Composition chimique (en %)	
	Bentonite de Maghnia	Bentonite de Mostaghanem
SiO ₂	58,61	64,63
Al ₂ O ₃	21,18	14,35
Fe ₂ O ₃	2,22	3,44
CaO	1,23	4,02
MgO	5,33	3,35
Na ₂ O	1,50	1,5
K ₂ O	1,05	1,01

Les auteurs, en premier lieu, ont suivi la cinétique des réactions et le rendement de défluoruration, pour une teneur initiale constante en fluor (4mg/L) et pour des masses variables de bentonites (2, 4, 6, 8 et 10 mg/L), dans le cas des deux bentonites activées avec un rapport acide / bentonite égal à 0,6 et ceci sur solutions synthétiques d'eau distillée doper en F⁻, les résultats sont illustrés sur la figure III.5.

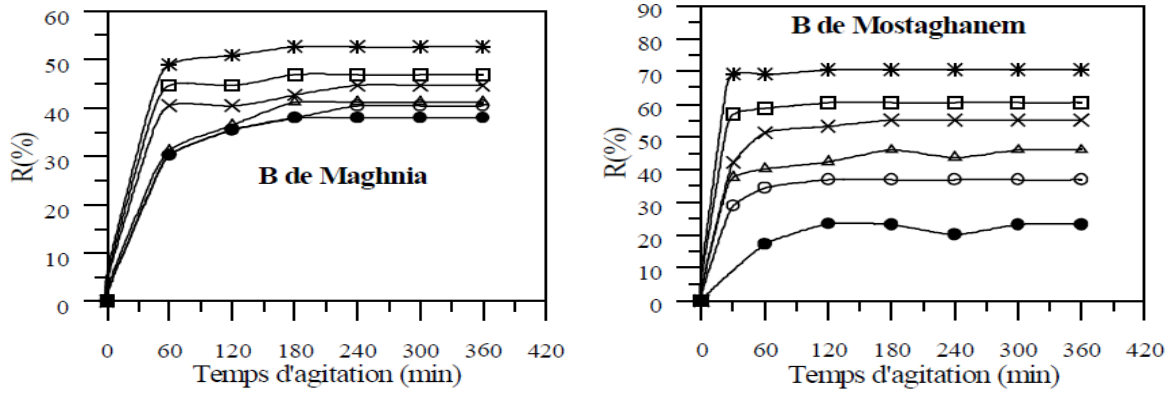
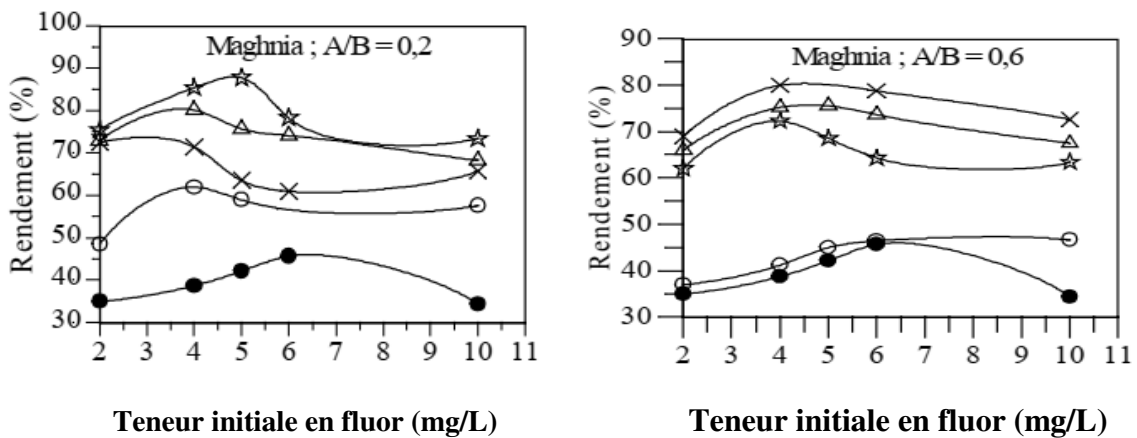


Figure III.5 : Effet de la dose de bentonite sur les cinétiques et les rendements d'adsorption du fluor (●) 2 g/L ; (○) 4 g/L ; (Δ) 6 g/L ; (x) 8 g/L ; (□) 10 g/L et (*) 20 g/L. Rapport Acide / Bentonite = 0,6 ; $F_0 = 4 \text{ mg/L}$

De ces résultats, les auteurs ont constaté que les rendements de défluoruration varient avec la masse de bentonite introduite et que la cinétique de fixation du fluor sur les bentonites peut atteindre l'équilibre après trois heures d'agitation, quel que soit le type et pour toutes les doses d'adsorbants testés. Au-delà, la teneur résiduelle en fluor reste pratiquement stable. Pour pouvoir comparer l'efficacité des deux argiles, les auteurs ont opté, pour le reste de leurs essais, pour une masse de bentonite de 6 g/L.

Ensuite, ils ont fait varier la teneur initiale en fluor (2, 4, 6, 8 et 10 mg/L) pour les deux bentonites à l'état brut et activé, en testant les rapports acide / bentonite égaux à 0,2 et 0,6 (figure III.6).



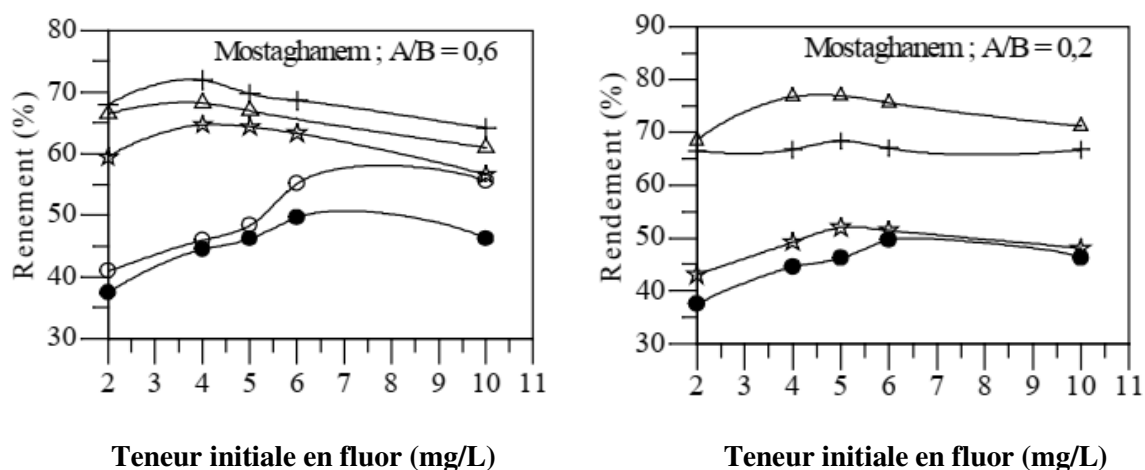


Figure III.6 : Effet de la teneur initiale en fluor sur l'efficacité d'adsorption sur les bentonites de Maghnia et de Mostaghanem pour des rapports acide/bentonite 0,2 et 0,6.

(●) Bentonite brute ; (○) 6 heures d'activation ; (*) 3 heures d'activation ; (Δ) 1 heure d'activation ; (+) 15 minutes d'activation

D'après la figure III.6, ils ont constaté que l'activation chimique améliore les rendements de défluoruration et que les bentonites activés avec un rapport 0,2 sont plus efficaces que celles activés avec un rapport 0,6. Les résultats optima sont présentés dans le tableau III.4.

Tableau III.4 : Teneurs résiduelles en fluor en solutions synthétiques de NaF

Teneur initiale en F ⁻ (mg/L)	2	4	5	6	10
Bentonite de Maghnia Acide/bentonite = 0,2 3h d'activation	0,49	0,58	0,61	1,30	2,65
Bentonite de Mostaghanem Acide/bentonite = 0,2 1h d'activation	0,63	0,93	1,40	1,46	1,88

Les essais de défluoruration ont été réalisés, par la suite, sur trois eaux souterraines, naturellement fluorées de la région de Biskra, toutes destinées à l'alimentation en eau potable. Leurs caractéristiques physico-chimiques sont regroupées dans le tableau III.5.

Tableau III.5 : Caractéristiques physico-chimiques des eaux fluorées testées.

Point d'eau	pH	Cond. mS/cm	TAC °F	TH °F	Ca ²⁺ mg/L	Mg ²⁺ mg/L	Cl ⁻ Mg/L	SO ₄ ²⁻ mg/L	F ⁻ mg/L
Jardin London (Biskra ville)	7,55	5,69	22	71	208	46	269	225	1,50
Sidi khelil	7,65	1,33	18	86	218	76	135	580	2,29
Chaiba	7,84	1,45	17	72	115	80	1808	415	1,96

L'adsorption sur chacune des deux bentonites brutes puis actives pendant 15 min, 1h, 3h et 6 heures et avec un rapport acide/bentonite = 0,2 a été testée sur ces eaux. La masse de bentonite est fixée à 6 g/L et le temps d'équilibre de la réaction d'adsorption est de 3 heures. Sur le tableau III.6, ils ont présenté les résultats obtenus à l'optimum de l'élimination du fluor.

Tableau III.6 : Teneurs en fluor résiduel après traitement des eaux souterraines de la région de Biskra

Bentonite	SidiKhelil F _o = 2,29 mg/L	Chaiba F _o = 1,96 mg/L	Jardin London F _o = 1,50 mg/L
Maghnia Acide/bentonite = 0,2 3h d'activation	0.15	0.40	0.57
Mostaghanem Acide/bentonite = 0,2 1h d'activation	0.19	0.86	0.66

Enfin, les auteurs ont conclu que l'adsorption sur la bentonite activée, peut constituer un procédé efficace pour l'élimination du fluor. Par ailleurs, la bentonite sodique de Maghnia a permis d'atteindre de meilleurs rendements d'élimination du fluor, en solution synthétiques et en eaux naturelles destinées à la boisson.

L'objectif du travail de **M. GOUROUZA et al. [33]** est de présenter le mécanisme et la performance de l'adsorption des ions fluorures par une argile bentonitique de la localité de Sabon-Karré au Niger. Elle est composée, essentiellement, de montmorillonite (72%), de kaolinite et d'illite, dont sa composition chimique est donnée dans le tableau III.7.

Tableau III.7 : Teneur en certains oxydes de la phase argileuse de l'argile de Sabon-karré

Oxydes	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MnO	TiO ₂	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

L'influence du temps de contact adsorbât / adsorbant, de la quantité d'adsorbant et de la concentration initiale de fluorures (adsorbât) sur le taux d'adsorption de ces dernières, par l'argile non calcinée d'une part et calcinée d'autre part, a été étudiée et représentée, respectivement, sur les figures III.7, III.8 et III.9. Le pH final du surnageant a été mesuré, afin de soutenir le mécanisme de la réaction proposée, dont les résultats sont illustrés sur la figure III.10.

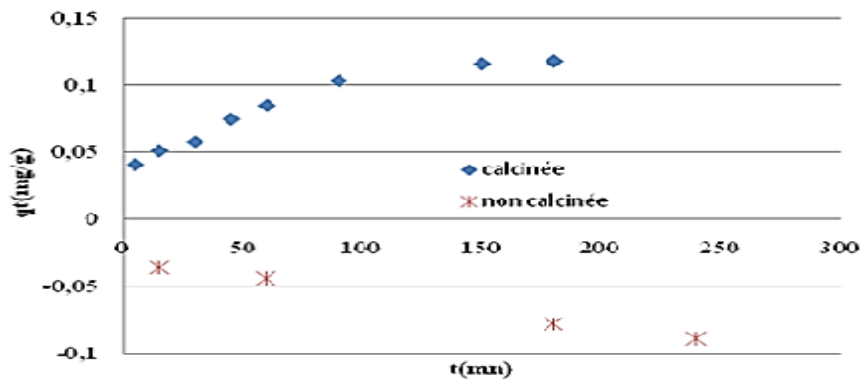


Figure III.7 : Effet du temps de contact sur l'adsorption des ions fluorures par l'argile non calcinée (*) puis calcinée (■)

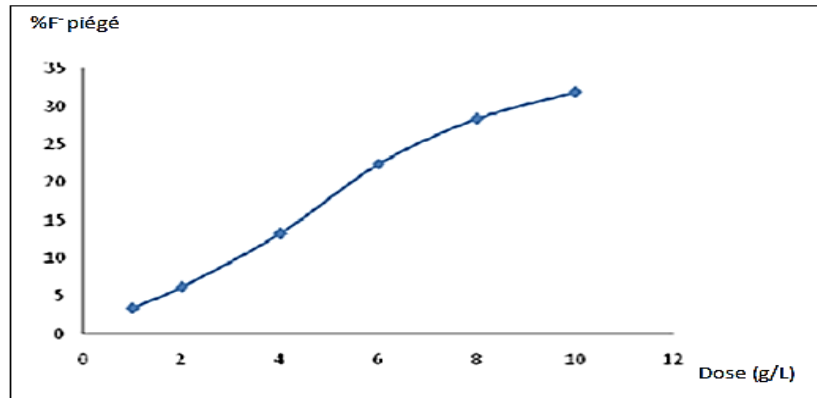


Figure III.8 : Effet de la quantité d'adsorbant sur le taux d'extraction des fluorures par l'argile calcinée

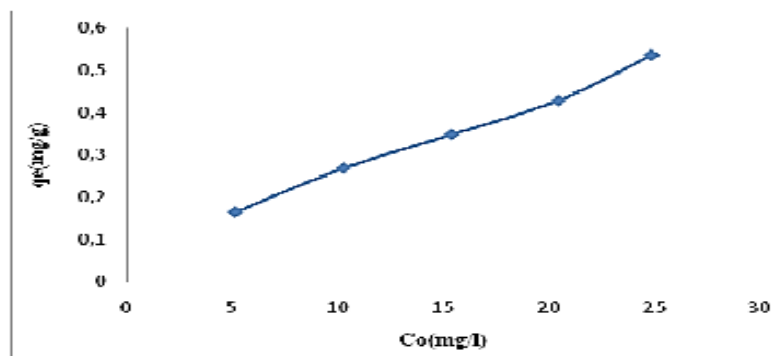


Figure III.9 : Effet de la concentration initiale de fluorure sur la capacité d'adsorption de l'argile calcinée.

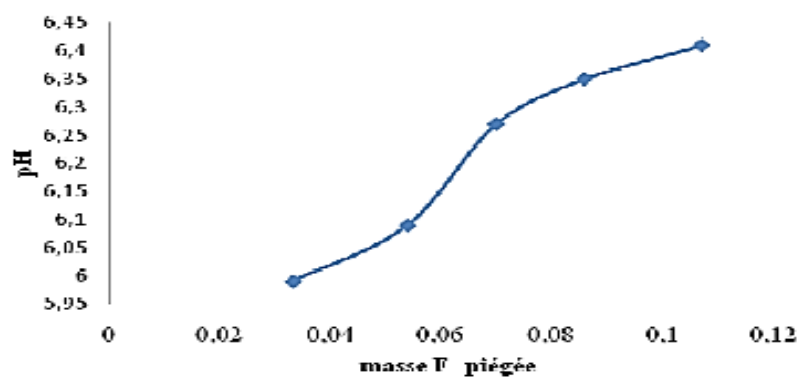


Figure III.10 : pH final du surnageant fonction de la masse de F⁻ piégée

Les figures précédentes montrent que l'argile non calcinée de Sabon-Karée n'adsorbe pas les fluorures, mais elle en libère. Par contre, calcinée à 700°C pendant 6 heures, elle les adsorbe et permet l'élimination du fluor qu'elle contient (figure III.7). La figure III.8 indique que le pourcentage des fluorures adsorbés augmente avec la quantité d'adsorbant, tel que ce pourcentage passe de 3,45 à 32% lorsque la concentration d'argile utilisée passe de 1 à 10 g/L. Cependant, la figure III.9 illustre que la concentration initiale des fluorures a une influence sur la capacité d'adsorption qui passe de 0,17 à 0,54 mg/g, lorsque la concentration initiale des fluorures passe de 5 à 25 mg/L.

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



Ce mécanisme est soutenu par la figure III.10, qui montre une augmentation du pH de la solution à l'équilibre, quand la masse de F⁻ piégé augmente.

Des isothermes d'adsorption ont été réalisées, afin de mieux comprendre ce phénomène d'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. L'essentiel des résultats sont présentés dans les tableaux III.8 et III.9.

Tableau III.8 : Paramètres des isothermes de Langmuir et de Freundlich de l'échantillon à 300 K.

Adsorbât	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.9 : Constantes des isothermes premier et pseudo second ordres de Lagergren

Adsorbât	Adsorbant	premier ordre			pseudo second ordre		
		q ₁ (mg/g)	K ₁ (min ⁻¹)	R ²	q ₂ (mg/g)	K ₂ mg (g. min) ⁻¹	R ²
Co [10 mg/L]	Co [5 g/L]	0,094	0,019	0,966	0,135	0,279	0,98

Ces tableaux montrent que l'adsorption des 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, les auteurs ont conclu que la calcination de cette argile a permis la généralisation de sites d'adsorption des fluorures. Le pourcentage des fluorures éliminés augmente avec la quantité d'adsorbant, le temps de contact, et la concentration initiale de l'adsorbat. L'adsorption est thermodynamiquement favorable et spontanée et elle est chimique et irréversible (isothermes Lagergren).

L'étude de **M. NDONG et al. [34]** porte sur l'adsorption du fluor par les os calcinés dans une colonne d'adsorption. Ils se sont intéressés dans leur travail à l'étude comparative de deux méthodes de dimensionnement, qui diffèrent par les paramètres pris en compte. Il s'agit de la méthode utilisant uniquement la capacité d'échange de l'adsorbant et de celle qui se fait à partir des cinétiques de transfert. C'est une étude qui est menée avec un pilote de défluoruration (figure III.11)

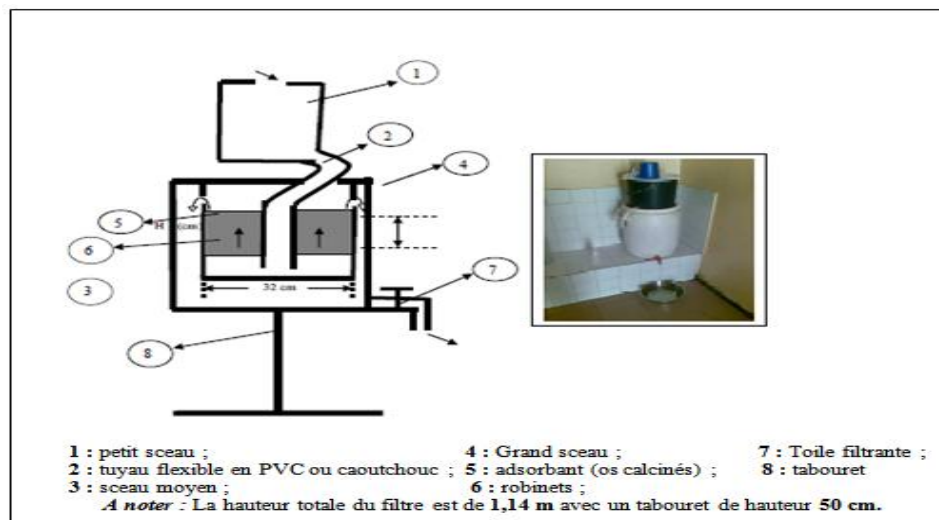


Figure III.11 : Dessin de principe du fonctionnement de l'appareil 1 (Procédé discontinu)

Les manipulations ont été réalisées sur le terrain, avec un débit journalier de 80 L/j d'eau a traitée. En tenant compte des recommandations de l'OMS (0,7 mg/L du fluor dans les pays tropicaux secs, comme le Sénégal), ils ont eu à faire le dimensionnement pour une concentration à la sortie du filtre inférieure ou égale à 0,7 mg/L.

Ils ont travaillé, en premier lieu, avec les eaux de la localité de Patar, suite aux résultats des analyses faites sur cinq sites de cette localité, dont leurs eaux présentaient les caractéristiques retenue sur le tableau III.10.

Tableau III .10 : Caractéristiques des eaux des différents forages

	Patar	Dalla	Keur Ngalgou	Thieppe	Ndock Sare
Ca ²⁺ mg/L	4,8	160,56	12,8	6	4,8
Mg ²⁺ mg/L	2,88	50,4	3,84	0	2,88
Na ⁺ mg/L	666	354	755	380	536
K ⁺ mg/L	4,5	7,83	3,27	0,53	3,27
Cl ⁻ mg/L	603	639	781	142	426
NO ₃ ⁻	0,01	0,00	0,00	0,00	0,03
SO ₄ ²⁻ mg/L	67	270,68	68	30	51
F- mg/L	5,1	3,6	3,9	4,7	5,1
HCO ₃ ⁻ mg/L	448,35	409,31	498	667,95	518,5
C en µS/cm	2440	3120	3090	1307	2090
pH	7,3	7,5	8,3	8,1	8,0

Sur le même site (Patar), ils ont fait deux tests, en changeant les paramètres de dimensionnement de l'appareil, qui sont retenus dans le tableau III.11.

Tableau III.11 : Paramètres de dimensionnement (batch ascendant) à PATAR [Test 1]

Période d'opération (mois)	Volume d'eau traité pendant la période d'opération (L)	Quantité totale du fluor retenue pendant la période d'opération (g)	Masse d'adsorbant requise (Kg)	Volume d'adsorbant dans le filtre (L)	Hauteur du lit d'adsorbant (cm)
Test 1 : 2,5	6000	26,40	8,80	14,67	18,25
Test 2 : 2	4800	21,12	10,56	17,60	21,89

Ainsi que les résultats obtenus avec l'eau traitée (Patar) pour les tests 1 et 2 sont représentés sur les figures III.12 et III.13, avec la granulométrie de l'adsorbant utilisé est de 0,4 - 0,8 mm et un temps de contact de 2 min 30 sec.

L'analyse des résultats montre que, sur les 4800 L prévus, ils ont pu traiter que 3600 L, ce qui correspond à un rendement de 75%, nettement supérieur à celui du premier test (45%), où ils ont utilisé 8,8 Kg d'adsorbant et ils ont estimé pouvoir traiter 6000 L pour une période de deux mois et demi avec un débit de 80 L/j. Lors de ces tests, un coefficient de correction de 2/3 (rapport entre la capacité de défluoruration mesurée au laboratoire et celle obtenue sur le terrain) avait été calculé et une correction a été faite avec le dimensionnement, en tenant compte de ce facteur de correction.

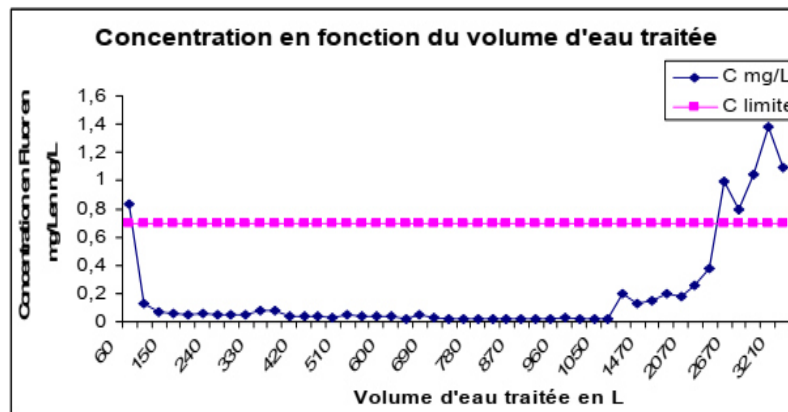


Figure III.12 : Suivi de la concentration en fluor en fonction du volume d'eau traitée (PATAR)

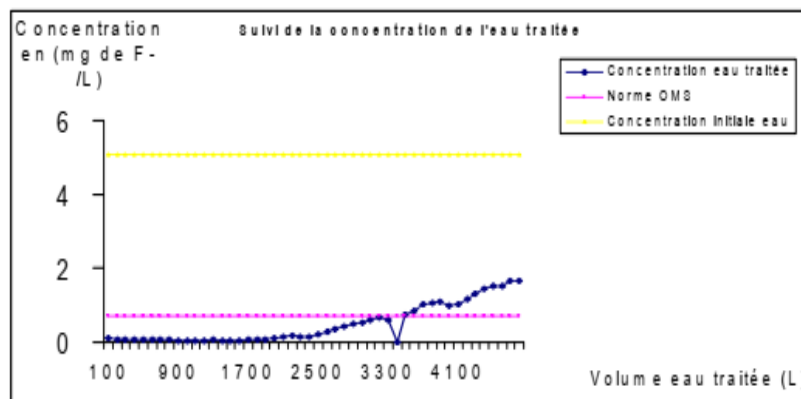


Figure III.13 : Suivi de la concentration en fluor en fonction de la quantité d'eau traitée (PATAR)

En deuxième lieu, ils ont fait des tests avec les eaux de la localité de Ndiago, qui présentent une teneur en fluor de 2,8 mg/L (largement supérieur aux recommandations de l’OMS). Partant de ce paramètre, un dimensionnement a été fait pour le premier test à Ndiago (tableau III.12).

Tableau III.12 : Paramètres de dimensionnement (batch ascendant) à NDIAGO

Concentration initiale en fluor (mg/L)	Volume d'eau traité pendant la période d'opération (L)	Quantité totale du fluor retenue pendant la période d'opération (g)	Masse d'adsorbant requise (Kg)	Volume d'adsorbant dans le filtre (L)	Hauteur du lit d'adsorbant (cm)
2,8	4800	10,08	5,04	8,40	10,45

La représentation de la figure III.14, permet de constater que les résultats obtenus n'étaient pas du tout satisfaisant avec un rendement qui tourne autour de 41,66%.

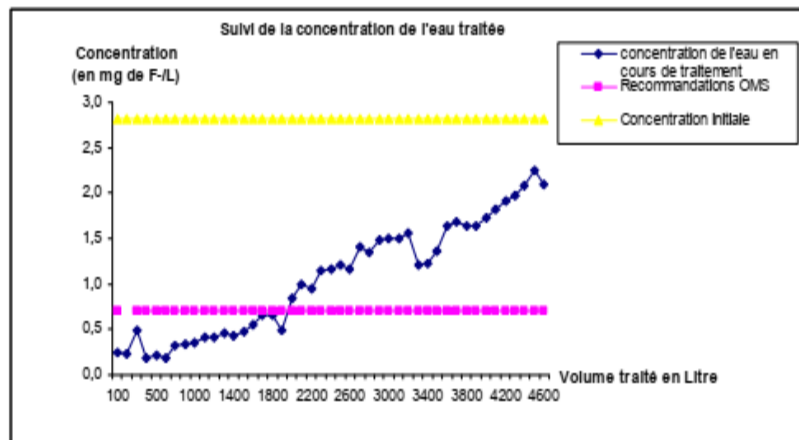


Figure III.14 : Suivi de la concentration en fluor en fonction de la quantité d'eau traitée (NDIAGO)

Ils ont expliqué ces résultats, par le fait qu'en gardant le même dispositif, la hauteur du lit qui est fonction du diamètre, devenait insuffisante pour obtenir le même rendement que lors du premier test à Patar (75%). A l'issue de ce résultat obtenu, le dimensionnement par les cinétiques de transfert a été abordé, d'où le second test.

Le deuxième test représenté sur la figure III.15 a donné, quant à lui, un résultat satisfaisant dont un rendement de 100% a été obtenu.

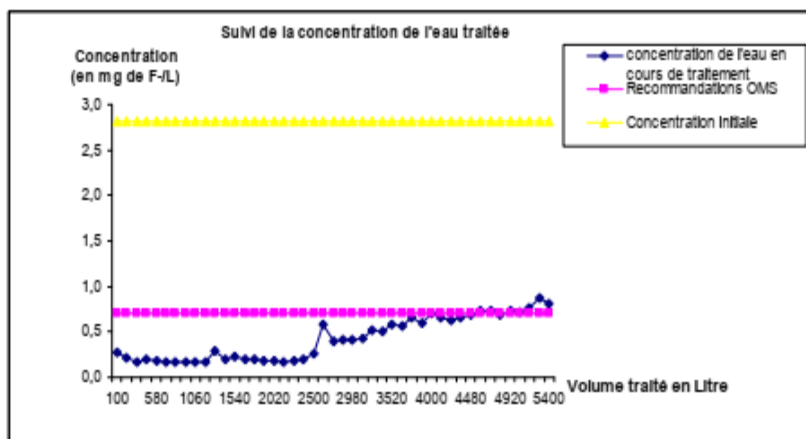


Figure III.15 : Suivi de la concentration en fluor en fonction de la quantité d'eau traitée (NDIAGO)

Les auteurs, après avoir fait une étude comparative des deux méthodes de dimensionnement, ils ont conclu que le dimensionnement à partir des cinétiques de transfert est plus direct, car il

permet d'obtenir, sans correction, la masse d'adsorbant requise pour mener l'opération de défluoruration durant une période donnée. Ainsi, la capacité d'échange d'un adsorbant n'est pas le seul paramètre à tenir en compte et que la hauteur du lit d'adsorbant constitue, également, une donnée essentielle lorsqu'on veut dimensionner une colonne d'adsorption.

L'insolubilisation des fluorures par le sulfate d'aluminium suivie d'une séparation par décantation puis d'une filtration est le travail proposé par **A. LAGAUE et al. [35]**. Cette méthode est choisie, en raison de sa facilité de mise en œuvre et de son efficacité dans le cas de l'eau de forage de Fatick. Cette eau est de type chloruré sodique avec une teneur totale en composés dissous de l'ordre de 1,9 g/L, dont les principaux éléments sont cités dans le tableau III.13.

Tableau III.13 : Concentration (mg/L) des principaux éléments contenus dans l'eau du forage de Fatick.

Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	F ⁻	H ₄ SiO ₄
612	20	3,6	3,3	555	615	6	61	5,2	2,5

Les auteurs, dans leur étude de défluoruration à l'aide du sulfate d'aluminium, se sont intéressés à trois facteurs, à savoir : optimisation de la méthode expérimentale, élimination des composés insolubilisés et qualité de l'eau traitée.

Pour le premier facteur, le sulfate d'aluminium est ajouté, sous forme de solution à 5%, à 200 ml d'eau. Cet ajout se traduit par une diminution concomitante du pH. L'effet de l'acidité vient se superposer à l'effet du réactif défluorant. Les courbes représentées sur la figure III.16 montrent les variations de la teneur en fluor résiduel en fonction du pH et de la concentration en sulfate d'aluminium. Aux trois concentrations testées, les auteurs ont observés un optimum correspondant au pH = 6,2, alors que les pH de l'eau en présence de 0,50 - 0,70 - 1,00 g/L de sulfate d'aluminium sont, normalement, de 6,5 - 6,3 - 5,8. Cependant, pour obtenir le pH optimum de 6,2 et une teneur en fluor résiduel inférieur à 1 mg/L, une concentration en sulfate d'aluminium de 0,75 mg/L est suffisante.

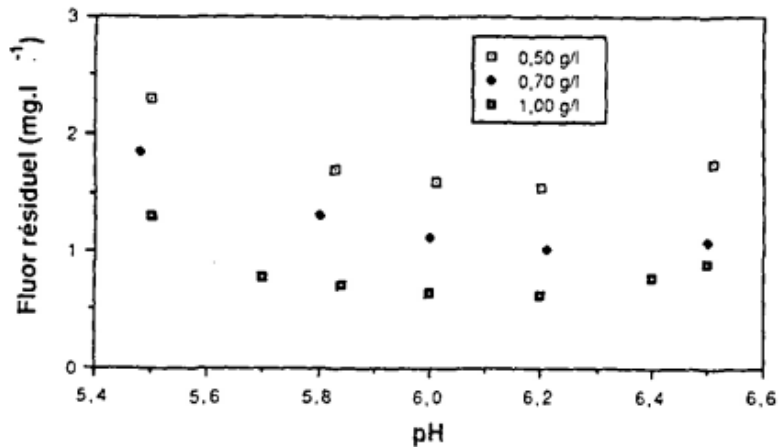


Figure III.16 : Effet de la concentration en sulfate d'aluminium (0,50 g/L ; 0,70 g/L ; 1 g/L) sur le fluor résiduel lorsque le pH est imposé

Pour ce qui est du deuxième facteur, l'élimination des composés insolubilisés peut être envisagée par décantation, par filtration ou par une association des deux méthodes. La clarification de l'eau traitée avec 0,75 g/L de sulfate d'aluminium est suivie à partir de la matière sèche de l'eau prélevée à mi-hauteur de l'éprouvette de décantation de un litre (figure III.17).

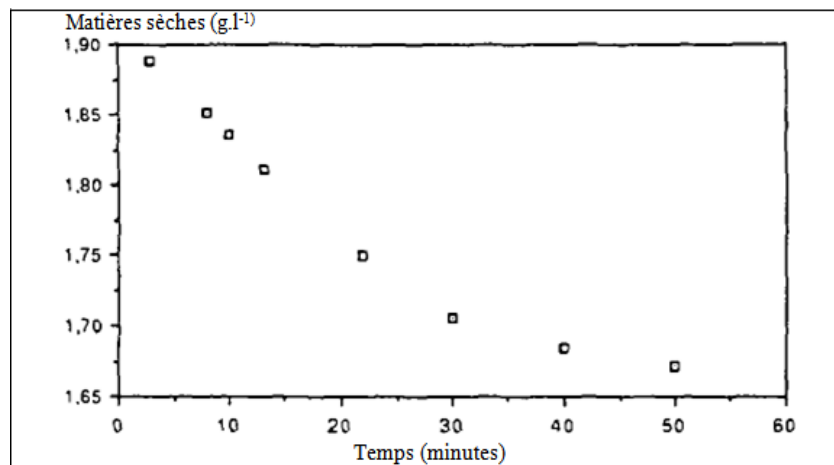


Figure III.17 : Evolution de la décantation après un traitement à 0,75g/L de sulfate d'aluminium.

Les essais de décantation montrent que la majorité des matières insolubles peuvent être éliminées en une demi-heure. Après 30 min de décantation, 76% de la matière sèche contenue dans l'eau traitée est éliminée, si l'on prend comme référence la matière sèche trouvée dans le surnageant, après une nuit de repos.

D'après les auteurs, il est possible d'envisager une filtration par la suite ou à la place de la décantation et pour ce faire, plusieurs matériaux filtrants sont testés. Les mesures du fluor et du pH, effectuées après filtration sur les différents matériaux, sont regroupées dans le tableau III.14.

Tableau III.14 : Effets de différents matériaux filtrants sur la teneur en fluor et sur le pH de l'eau traitée.

Matériaux	Fluor (mg/L)	pH
Papier filtre	1.10	6.55
Latérite	2.25	6.85
Tourbe	0.98	3.75
Sable	0.68	6.55
Charbon de bois	0.55	7.50

Le sable a été retenu pour les expériences ultérieures au détriment du charbon de bois, pour son faible coût et sa disponibilité qui compensent largement ses performances, légèrement inférieures à celles du charbon de bois.

La filtration sur une couche de 7,5 cm de sable et sous une pression de 0,3 bar de l'eau préalablement décantée, permet d'associer une capacité de filtration importante et d'obtenir une eau parfaitement limpide (figure III.18).

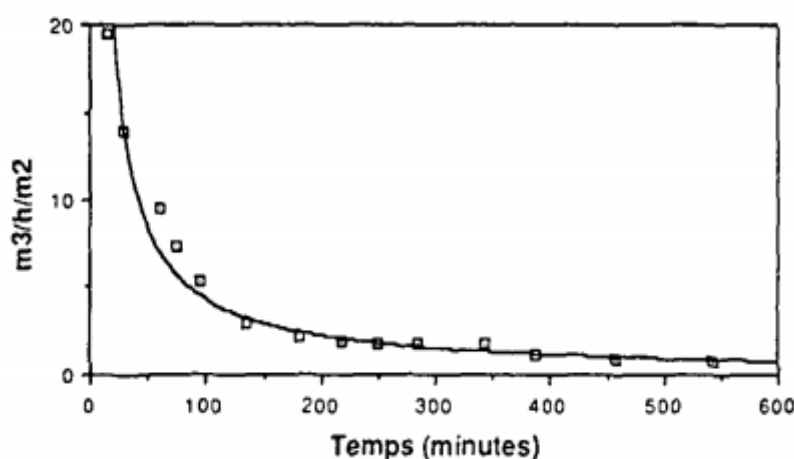


Figure III.18 : Débit d'eau traitée rapporté au mètre carré de surface filtrante en fonction du temps.

Pour le troisième facteur, au cours du traitement au sulfate d'aluminium, la composition chimique de l'eau subit d'importantes modifications. Ces changements sont susceptibles d'altérer sa qualité et il convient de s'assurer que l'eau traitée répond toujours aux normes de potabilité. Les résultats des analyses effectuées sont rassemblés dans le tableau III.15.

Tableau III.15 : Analyse chimique de l'eau aux différents stades du traitement.

Mesures	Eau brute	Eau décantée	Eau filtrée
pH	8,50	6,22	6,40
Turbidité (NTU)	0,7	2,0	0,2
T _A (CaCO ₃ mg/L)	16	0	0
T _{AC} (CaCO ₃ mg/L)	521	210	210
T _H (CaCO ₃ mg/L)	31	32	30
Aluminium (mg/L)	0,05	0,18	0,15
Sulfates (mg/L)	42	300	320

La turbidité de l'eau filtrée, exprimée en unité néphélométrique (NTU), est inférieure à celle de l'eau brute. L'incorporation de sulfate d'aluminium à l'eau de Fatick provoque une diminution sensible du pH, qui s'accompagne d'une chute du titre alcalimétrique complet (T_{AC}) et de l'annulation du titre alcalimétrique (T_A). Le titre hydrotimétrique (T_H) ne subit pas de variations sensibles. Les teneurs en sulfate et en aluminium en solution, après le traitement, sont élevées, toutefois elles restent acceptables. L'aluminium présente une teneur résiduelle inférieure à la concentration maximale admissible (0,20 mg/L) que ce soit après la décantation (0,18 mg/L) ou la filtration (0,15 mg/L).

Enfin, les auteurs ont conclu que le traitement de l'eau de Fatick, par 0,75 g/L de sulfate d'aluminium, permet d'obtenir une eau renfermant moins de 1 mg/L du fluor. La majeure partie des matières insolubles peut être éliminée par décantation. La composition chimique de l'eau traitée respecte les normes de potabilité et la technique est, suffisamment, simple pour être utilisée tant au niveau domestique, que dans une installation desservant une agglomération.

M. PONTIE et al. [17] ont réalisé une étude comparative des performances de la nanofiltration (NF) et de l'osmose inverse (OI), vis-à-vis d'eaux de boisson prélevées au Sénégal et présentant à la fois une hyperfluoruration et une salinité excessive. Comme illustré dans le tableau III.16, les procédés à membranes de NF et d'OI concernent le domaine des très faibles diamètres de pores (< 1 nm).

Tableau III.16 : Caractéristiques comparées des techniques d'osmose inverse et de nanofiltration

Technique	Osmose inverse	Nanofiltration
Diamètre des pores (nm)	Membrane dense $< 0,5$	1
Rétention des molécules ou des sels (%)	Sels > 95 %	Petites molécules (M 300 g/mol) et selon le type de sel : 20 à 95 %
Mécanisme de transfert de matière	Solubilisation-diffusion	Solubilisation-diffusion + convection
Pression (bar)	> 30	< 20
Prétraitement et post-traitement	Indispensables : limitation du colmatage physique et chimique	Simplifiés
Production ($L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}$)	10 à 60	50 à 100
Énergie consommée ($kWh.m^{-3}$)	2 à 10	0,5 à 2
Procédés Concurrents	Évaporation Électrodialyse Échange d'ions	Échange d'ions Chromatographie

Dans ce travail, il est intéressant de noter qu'en NF, du fait d'une plus grande ouverture des pores, la perméabilité hydraulique est environ cinq fois celle obtenue en OI (figure III.19). De plus, le passage plus important de solutés en NF s'accompagne d'un abaissement de la pression osmotique.

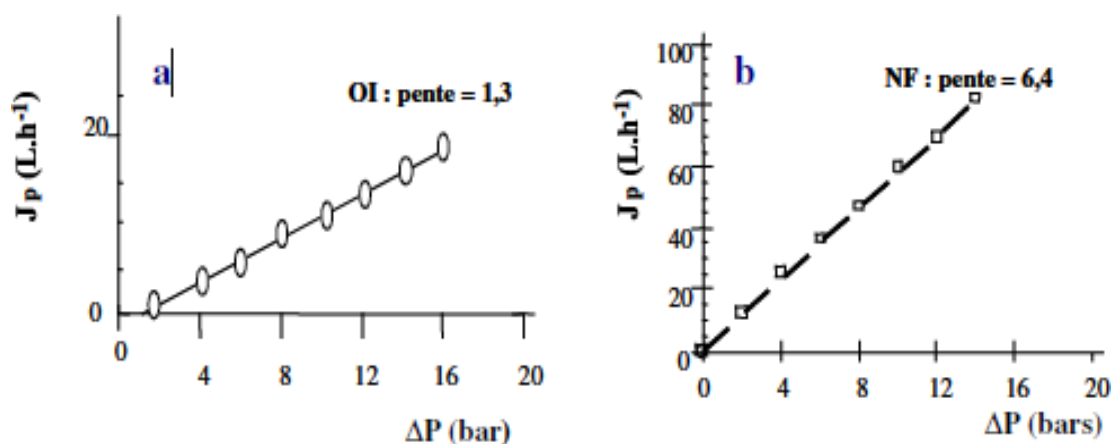


Figure III.19 :

- a) Débit de filtration en fonction de la différence de pression transmembranaire en osmose inverse (surface de membrane = 1 m²) ;
- b) Flux de filtration en fonction de la différence de pression transmembranaire en nanofiltration (surface de membrane = 1 m²).

Les auteurs ont, également, fait une comparaison de la potabilisation d'une eau saumâtre (salinité totale d'environ 2 g/L) hyperfluorurée contenant 13 mg/L de F⁻ par OI et NF. Cette étude a contribué à mettre en évidence les avantages très spécifiques de la NF sur l'OI (tableau III.17).

Tableau III.17 : Analyse de l'eau brute (EB), nanofiltration (NF) et osmose inverse (OI)

(*) TH = (Ca ²⁺ + Mg ²⁺), 1°F = 10 mg/L de CaCO ₃ , (**) en mg/L de KMnO ₄						
	Salinité (mg/L)	TH (*) (°F)	pH	Cl ⁻ (mg/L)	F ⁻ (mg/L)	Oxydabilité à chaud (mg/L) (**)
EB	2025	4,55	8,35	655	13,5	2,66
NF	230	0	7,95	85	0,7	1,63
OI	30	0	7,2	10	0,05	0,5
Eau potable	300-500	8-12	6,5-9	< 250	< 1,0	< 10

Ils ont conclu, qu'à l'échelle industrielle, pour des besoins plus importants (populations urbaines touchées), la NF s'avère à l'heure actuelle être le seul traitement efficace pour réaliser une défluoruration sélective des eaux saumâtres hyperfluorurées (pour des salinités totales < 5 g/L).

M. NDONG et al. [36] se sont intéressés dans leur étude à la régénération en batch, par l'hydroxyde de sodium (NaOH), des os calcinés, après saturation en fluor, utilisés pour la défluoruration des eaux de la région du Sénégal.

Les résultats du suivi de la concentration en NaOH, dans les deux phases de la suspension (os calcinés et solution NaOH), sont présentés dans le tableau III.18.

Tableau III.18 : Suivi des paramètres en cours de régénération.

Ci (mg de NaOH/L)	pH final	Crest (mg de NaOH/L)	Cs (mg NaOH/g d'os)
132	10.02	4.19	0.85
328	10.96	36.48	1.94
948	11.98	382.00	3.77
1490	12.36	916.35	3.82
2442	12.67	1870.94	3.81
3358	12.83	2704.33	4.36

Ils ont constaté que l'adsorption des ions hydroxydes, par les os calcinés, augmente proportionnellement avec une concentration en NaOH croissante, pour une quantité d'os contenu dans la solution, ce qui est illustré sur la figure III.20.

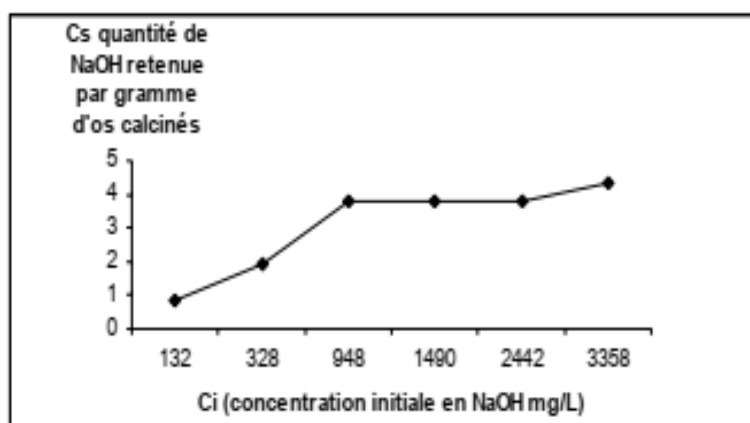


Figure III.20 : Suivi de la quantité de NaOH retenue par gramme d'os calcinés en fonction de la concentration initiale

Ils ont, également, étudié la corrélation des modèles existants par rapport aux données expérimentales et qui est représentée par les figures III.21, III.22, III.23, III.24 et III.25.

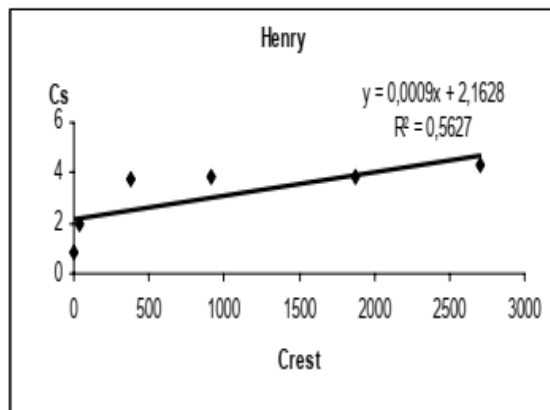


Figure III.21 : Représentation du modèle d'Henry

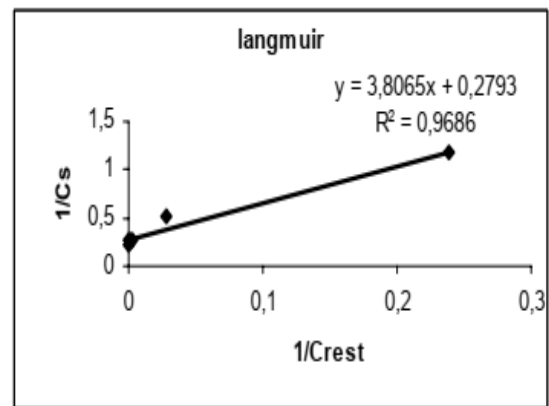


Figure III.22 : Représentation du modèle de Langmuir

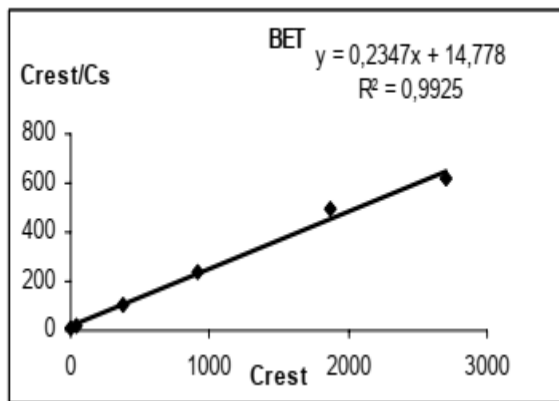


Figure III.23 : Représentation du modèle de BET

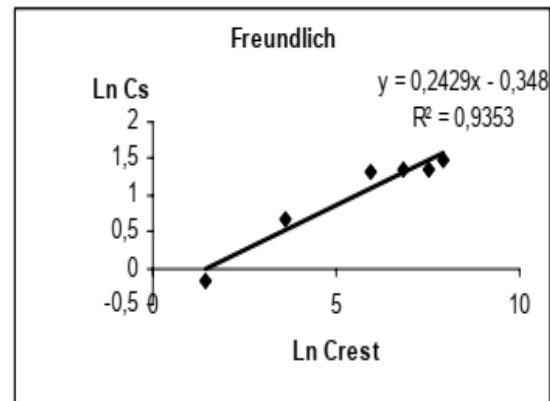


Figure III.24 : Représentation du de modèle Freundlich

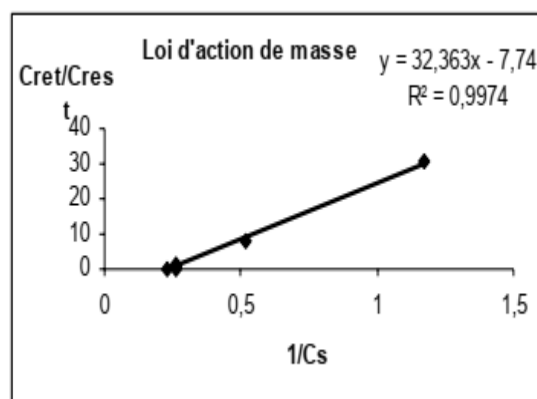


Figure III.25 : Représentation du modèle de la Loi d'action de masse

La représentation des données expérimentales montre que tous les modèles, excepté le modèle d'Henry, représentent mieux l'équilibre sur l'échange des ions fluor, contenus dans les os calcinés saturés, par les ions hydroxydes avec un coefficient de corrélation supérieur à 0,9. Cependant, le modèle de la loi d'action de masse représente mieux ce phénomène.

Ainsi avec la loi d'action de masse :

$$\frac{1}{C_s} = \frac{1}{C_{st} \cdot K_{eq}} \left(\frac{C_i}{C} - 1 \right) + \frac{1}{C_{st}}$$

Ils ont trouvé que : $K_{eq} = 7,74$; avec $K_{eq} \cdot C_{st} = 32,36$, ce qui leur a permis d'avoir $C_{st} = 4,18$ mg /L.

A partir des paramètres issus de la modélisation, ils ont déterminé la capacité de l'adsorbant vierge (figure III.26), où ils ont obtenu une capacité de 2,16 mg de F^- /g d'os calcinés.

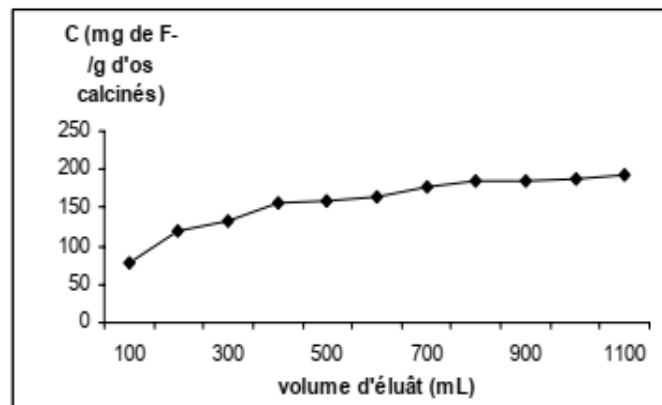


Figure III.26 : Variation de la concentration en fluor en fonction du volume d'éluât

Egalement, la capacité de l'adsorbant régénéré a été déterminée, en effectuant deux tests sur le même adsorbant saturé, où ils sont illustrés sur les figures III.27 et III.28. Les résultats du test 1 et test 2 sont, respectivement, 2,05 et 1,96 mg de F^- /g d'os calcinés, correspondant à un rendement de 92,96%.

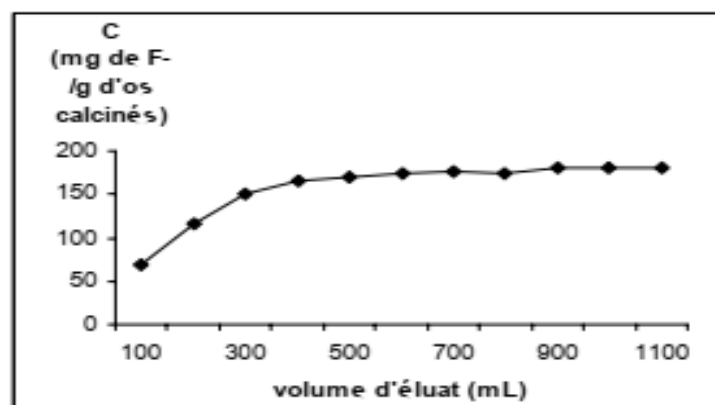


Figure III.27 : Variation de la concentration en fonction du volume d'éluât (test 1)

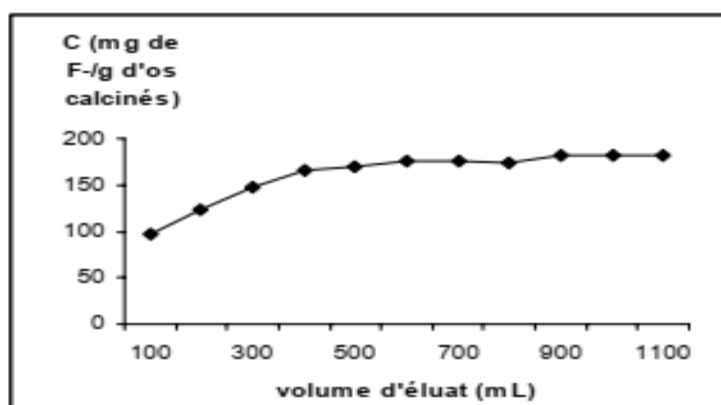


Figure III.28 : Variation de la concentration en en fonction du volume d'éluât (Test 2)

A la fin de leurs essais, les auteurs ont arrivé à conclure que le modèle qui se base sur la loi d'action de masse a été retenu et ses paramètres, tels que la constante d'équilibre (7,74) et la capacité totale de l'adsorbant (4,18 mg/L) ont été identifiés. Le modèle retenu permet en plus de calculer la quantité d'hydroxyde de sodium nécessaire pour la régénération.

S. N. DIOP et al. [37] ont exposé, brièvement, différents procédés de défluoruration décrits dans la littérature puis, ils ont présenté des résultats de la nanofiltration qui influent aussi bien sur la concentration en fluor que sur la salinité.

Les techniques dites classiques (précipitation, adsorption) et celles à membranes (électrodialyse, osmose inverse, nanofiltration) ont été abordées, afin d'étudier leurs efficacités pour l'élimination du fluor en excès dans l'eau de boisson du Sénégal, dont sa particularité est qu'en plus de l'excès du fluor, la salinité est importante, généralement, au-dessus de 2,5 g/L.

Les travaux effectués sur l'étude de la précipitation, réalisée sur l'eau d'un forage de Fatick (Sénégal) de concentration initiale en fluor égale à 5,2 mg/L, ont permis avec une masse de 0,75 g/L de $Al_2(SO_4)_3$, d'avoir une teneur en fluor inférieure à 1 mg/L. La solution obtenue est débarrassée de ses fluorures, mais elle est acidifiée et chargée en d'autres anions venant du sel d'aluminium ajouté.

Pour l'adsorption, le fluorure est éliminé par échange d'ion ou par réaction chimique avec l'adsorbant, qui peut être l'alumine, le charbon actif, la chaux enrichie de magnésie, les poudres d'os, les charbons d'os, etc. Ce procédé, aussi, permet d'atteindre des teneurs acceptables pour des eaux faiblement fluorées ($[F^-] < 10$ mg/L).

Parmi les procédés à membranes étudiée, on trouve l'électrodialyse (ED). L'Office Nationale de l'Eau Potable du Maroc (ONEP) a initié des études de défluoruration par ce procédé. Les résultats montrent qu'en opérant à certaines conditions, une bonne qualité d'eau de boisson satisfaisant aux niveaux admissibles en sel total dissous, nitrates et fluorure est obtenue.

On trouve, également, l'osmose inverse (OI) dont le transfert ne dépend plus de la dimension des particules, mais de leur stabilité dans le milieu membranaire. Ce procédé a été étudié sur une eau de la région de Kaolack (Sénégal), de teneur initiale de 2,4 ppm en fluor avec une membrane commerciale ESPA3. Les résultats des essais donnent une teneur en fluor résiduelle de 0,04 ppm, soit un taux de rétention d'environ 98%.

Et puis, les auteurs se sont focalisés sur la nanofiltration (NF). Des expériences avec ce procédé ont été menées sur des membranes NF90 et NF400, afin de déterminer leur sélectivité, vis-à-vis des ions fluorures et des sels. Les résultats expérimentaux montrent que les fluorures sont quasiment retenus par la membrane NF90, indépendamment, de la concentration initiale en fluor. Par contre, pour la membrane NF400, la concentration en fluor dans le perméat augmente avec celle contenue dans l'eau brute. Pour cette membrane, une concentration inférieure à 1,5 mg/L en fluor dans le perméat était obtenue, uniquement, pour une concentration initiale de 1,8 ppm (parmi les concentrations qui étaient choisies pour l'étude 1,8 ; 5 ; 10 ; 20 ppm). Ce qui nécessite donc au moins un deuxième étage pour les concentrations supérieures à 1,8 ppm. La rétention des sulfates est totale pour les deux membranes et celle des nitrates à un taux de 87 % avec la membrane NF90 et 40 % avec la NF400. La NF a, aussi, été étudiée pour évaluer la capacité d'élimination des fluorures en présence d'autres ions, tels que les chlorures, les nitrates et les sulfates. Les concentrations initiales des différents ions sont données dans le tableau III.19 suivant :

Tableau III.19 : Concentration des différents anions dans les solutions.

Anions	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
Concentration (mg/L)	5	450	50	50 ; 200

Les expériences sont menées à 25°C, 8 bar et à un débit de 600 L/h, avec différentes membranes commerciales. Il ressort des résultats obtenus, que la rétention du fluor dépend de la composition des sels de la solution à filtrer, qui est un facteur majeur pour cette rétention.

La capacité de production en nanofiltration varie de 50 à 100 L/h/m² pour une consommation d'énergie de 1 à 2 KWh/m³, pendant que celle de l'osmose inverse varie entre 10 et 60 L/h/m² pour une consommation d'énergie variant de 2 à 10 KWh/m³. Ce qui témoigne l'avantage de la nanofiltration comparée à l'osmose inverse, lorsqu'il s'agit d'eau saumâtre.

Le tableau III.20, récapitule les avantages et les inconvénients des procédés étudiés dans cet article.

Tableau III.20 : Avantages et inconvénients des procédés étudiés.

Procédé	Avantages	Inconvénients
Précipitation	<ul style="list-style-type: none"> • Teneurs en F⁻ < 1 mg/L ; • Efficaces pour eaux peu chargées en F⁻ < 10 mg/L. 	<ul style="list-style-type: none"> • Difficulté de mise en œuvre ; • Discontinuité de la méthode ; • Investissements importants et coûteux ; • Quantités élevées de réactifs et relargage de Al³⁺.
Adsorption	<ul style="list-style-type: none"> • Facilité de mise en œuvre ; • Possibilité de régénération ; • Disponibilité des matériaux localement ; • Coûts abordables ; • Teneur fluor < 1mg/L 	<ul style="list-style-type: none"> • Grandes quantités de réactifs ; • Efficace que pour eaux peu chargées ; • Relargage de Al³⁺.
Electrodialyse	<ul style="list-style-type: none"> • Élimination des sels des eaux saumâtres. 	<ul style="list-style-type: none"> • Problèmes de polarisation ; • Grande consommation d'énergie. • Manque de sélectivité des Membranes / F⁻.
Osmose inverse	<ul style="list-style-type: none"> • Enlèvement total du fluor et de la salinité ; • Très efficace pour le dessalement de l'eau de mer et des eaux saumâtres ; • Production d'eau ultra pure pour l'industrie. 	<ul style="list-style-type: none"> • Prétraitements et post-traitements ; • Reminéralisation indispensable pour rendre l'eau potable ; • Grande consommation d'énergie.

Nanofiltration	<ul style="list-style-type: none"> • Bonne sélectivité pour les sels et les ions ; • Taux de rétention variant [20 - 95 %] ; • Pression < 25 bar limitant l'énergie ; • Ne nécessite pas de reminéralisation. 	<ul style="list-style-type: none"> • Certaines membranes denses (NF 90) peuvent nécessiter une reminéralisation.
-----------------------	--	---

L'analyse des travaux exposés permettra aux auteurs de conclure que la qualité de l'eau à traiter influe suffisamment sur le choix du procédé basé, essentiellement, sur le taux de rétention du fluor, l'abattement de la salinité combiné à la consommation d'énergie. Les différents procédés mis en œuvre, tant du point de vue du rendement (concentration finale en ions fluorures et sels) que de la consommation énergétique, montrent que la nanofiltration s'avère plus efficace pour l'élimination de l'excès du fluor des eaux du Sénégal, à l'échelle communautaire où plusieurs mètres cubes d'eau potable peuvent être traités par jour. La nanofiltration semble être l'un des rares procédés permettant d'éliminer partiellement et en même temps le fluor et la salinité. Le choix de la membrane en fonction de la qualité de la ressource à traiter, lors de la mise en œuvre d'un tel procédé, apparaît comme un critère important de réussite.

L'objectif de l'étude de **S. ACHOUR et al. [38]** est d'examiner les pouvoirs de rétention de deux argiles bentonitiques locales, en vue de la défluoruration des eaux souterraines du Sud Algérien. Les deux bentonites sont à dominances montmorillonitique et proviennent de gisements du Nord-Ouest Algérien (Mostaghanem et Maghnia). Pour ce faire, dans un premier temps, elles se sont intéressées, à travers un échantillonnage d'eaux des forages les plus exploités dans la région orientale du Sahara septentrional (Biskra, Ouargla, El Oued et Touggourt), à la qualité physico-chimique de ces eaux et plus particulièrement à la présence du fluor. Dans un second temps, elles ont déterminé les conditions optimales d'utilisation des bentonites brutes et traitées chimiquement sur des solutions synthétiques de fluorure de sodium. L'efficacité du procédé d'adsorption du fluor sur les bentonites brutes et activées a été, ensuite, vérifiée sur des eaux naturellement chargées en fluor.

Les caractéristiques minéralogiques et physico-chimiques des deux bentonites brutes sont présentées dans le tableau III.21. Leur activation chimique est réalisée par attaque acide, en utilisant de l'acide sulfurique à 10%. Les conditions d'activation testées correspondent à des

rappports massiques (acide / bentonite) égaux à 0,2 et 0,6, ainsi qu'à des temps d'activation (T_a) variant de 15 minutes à 6 heures, pour des doses de bentonites allant de 2 à 10 g/L.

Tableau III.21 : Caractéristiques physico-chimiques des bentonites brutes de Maghnia et de Mostaghanem.

Bentonite	Surface spécifique externe (m^2/g)	pH	Cations échangeables (meq/100g)				Oxydes (%)		
			Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂ / Al ₂ O ₃
Maghnia	86	6,2	30,6	12,8	36,2	9,5	60	22	2,73
Mostaghanem	65	9,1	43,6	4,2	25,2	6,0	65	14,5	4,48

Après la détermination des conditions des conditions optimales d'activation des deux argiles, le procédé est appliqué sur les eaux souterraines, de plusieurs forages, destinées à la boisson. L'étude, particulière, de la présence du fluor dans ces eaux (figures III.29) montre que les teneurs les plus élevées se retrouvent dans les nappes du complexe terminal (CT) et dépassent dans tous les cas 0,8 mg/L, qui constitue la limite supérieure des concentrations recommandées pour toute la zone d'étude. De même, un accroissement des teneurs en fluor, suivant le sens de l'écoulement des eaux considérées, est également signalé. Les teneurs les moins élevées, souvent conformes aux normes, se retrouvent dans les nappes du CT. Mais les températures élevées ($> 50^\circ C$) et les profondeurs des forages du continental intercalaire (CI), dépassant souvent 1000 m dans les régions orientales, font que ces eaux sont encore peu exploitées.

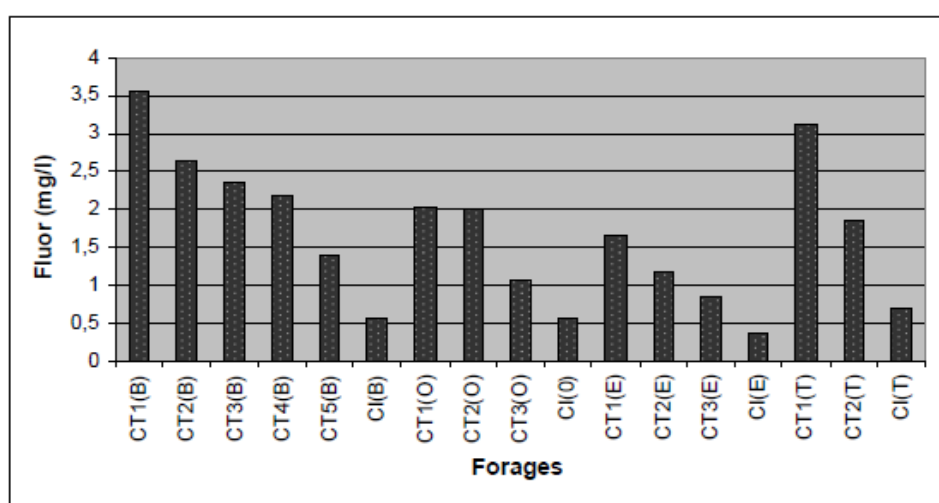


Figure III.29 : Teneurs en fluor dans les eaux souterraines des régions de Biskra (B), Ouargla (O), El Oued(E) et Touggourt (T).

Quant à l'origine du fluor dans les aquifères du Sahara septentrional, les auteurs ont émis l'hypothèse qu'elle peut être attribuée, d'une part à la fluorapatite ou un lessivage d'argiles très abondantes dans les formations étudiées. Mais d'une façon générale, la saturation des eaux en fluorure CaF_2 constitue la clef de l'évolution des teneurs en fluorures et la présence de gypse et sa dissolution s'opposent à leur élévation, qui atteignent au maximum 3 à 4 mg/L dans les nappes du CT.

Les résultats, obtenus à l'équilibre, des essais de défluoruration sur solutions synthétiques de fluorure de sodium sont présentés sur la figure III.30.

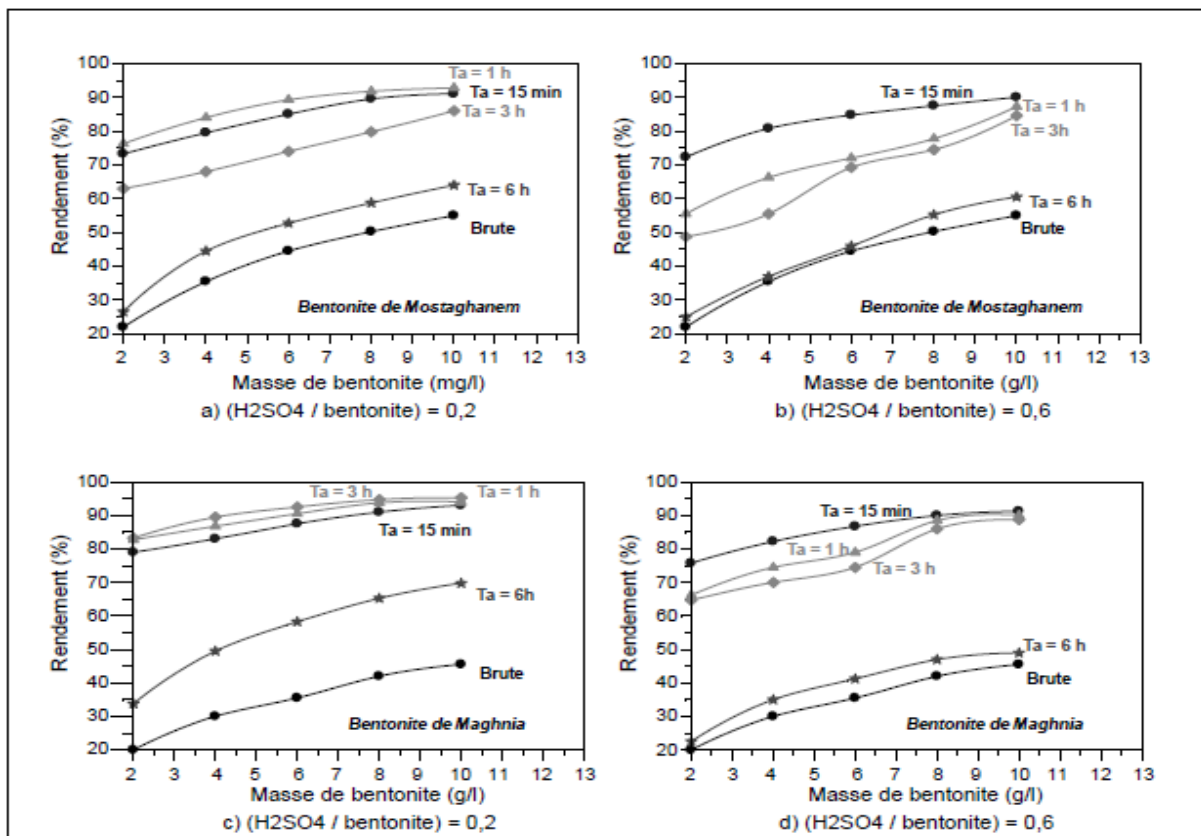


Figure III.30 : Rendements d'élimination du fluor ($F_o = 4 \text{ mg/L}$) en fonction de la masse des bentonites pour différents taux et temps d'activation.

Elles ont observé que les deux bentonites, même à l'état brut, présentent une capacité d'adsorption non négligeable, augmentant avec la masse d'argile introduite en solution. Un mécanisme d'échange d'ions où les ions F^- sont échangés avec les groupements OH^- contenus dans la structure de l'argile est, généralement, considéré comme l'étape déterminante dans le processus d'adsorption. Le tableau III.22 présente une récapitulation de tous les résultats obtenus, qui leur a permis de conclure que les meilleurs rendements de défluoruration sont

obtenus, en utilisant la bentonite de Maghnia activée pour un rapport massique acide/bentonite égal à 0,2 et un temps d'activation égal à 3 heures.

Tableau III.22 : Comparaison entre les rendements optima pour les bentonites brutes et activées en eau distillée ($F_0 = 4 \text{ mg/L}$).

		Dose de bentonite (g/L)	0,2	2	4	6	8	10
Rendement (%)	Bentonite de Maghnia	Brute	7,21	20	30	35,5	42	45,5
		Ta = 15 minutes ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{bentonite}$) = 0,6	24,85	75,75	82,25	86,75	90	91,25
		Ta = 3 heures ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{bentonite}$) = 0,2	36,72	83,25	89,5	92,5	94,75	95,25
	Bentonite de Mostaghanem	Brute	9,07	22	35,5	44,5	50,25	55
		Ta = 15 minutes ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{bentonite}$) = 0,6	16,45	72,25	80,75	84,75	87,5	90
		Ta = 1 heures ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{bentonite}$) = 0,2	20	76,25	84	89,25	91,75	92,75

L'exploitation des résultats, selon les lois d'adsorption de Freundlich et de Langmuir est réalisée, en considérant une concentration fixe en fluor (4 mg/L) et des doses variables (2 à 10 g/L) de bentonite brute et activée. Le tableau III.23 présente les paramètres d'adsorption relatifs à l'exploitation des résultats par les lois d'adsorption utilisées, sous leur forme linéarisée.

Tableau III.23 : Paramètres des isothermes de Freundlich et de Langmuir pour l'adsorption du fluor sur les bentonites de Maghnia et de Mostaghanem

Bentonite		Freundlich			Langmuir		
		n	k	Corrélation (%)	q_m (mg/g)	b (L/mg)	Corrélation (%)
Brute	Maghnia	1,53	0,12	99,42	0,68	0,195	99,48
	Mostaghanem	1,38	0,23	99,67	1,10	0,110	99,42
$T_M = 0,6$	Maghnia Ta = 15 min	1,19	0,96	99,61	4,98	0,244	99,65
	Mostaghanem Ta = 15 min	1,27	0,88	98,86	3,14	0,231	99,26
$T_M = 0,2$	Maghnia Ta = 3 h	1,10	1,85	99,83	9,44	0,236	99,80
	Mostaghanem Ta = 1 h	1,16	1,53	98,80	7,29	0,208	98,96

Les rendements d'élimination du fluor varient dans le même sens que les paramètres d'adsorption évalués. Les valeurs de la capacité ultime d'adsorption (q_m) confirme que l'activation de la bentonite a, notablement, amélioré la rétention du fluor. Les meilleurs résultats sont obtenus pour un rapport massique (acide/bentonite de Maghnia) égal à 0,2 et un temps d'activation égal à 3 heures.

La seconde phase des essais de défluoruration a consisté en une application du procédé d'adsorption sur les deux argiles testées, en solutions synthétiques sur des eaux souterraines de la région d'étude. Les essais d'adsorption du fluor ont été réalisés sur chacune des deux bentonites (Maghnia et Mostaghanem), brutes et activées, selon un rapport acide/bentonite égal à 0,2 et un temps d'activation, respectivement, de trois heures et d'une heure. La masse de bentonite est fixée à 6 g/L et le temps de la réaction d'adsorption est maintenu à trois heures, temps d'équilibre.

Ces eaux sont caractérisées par une minéralisation importante et une dureté excessive dépassant 50 °F. Elles présentent des teneurs assez faibles en fluor, mais néanmoins bien au-delà des normes de potabilité concernant la région. Les résultats de défluoruration de ces eaux sont présentés sur la figure III.31.

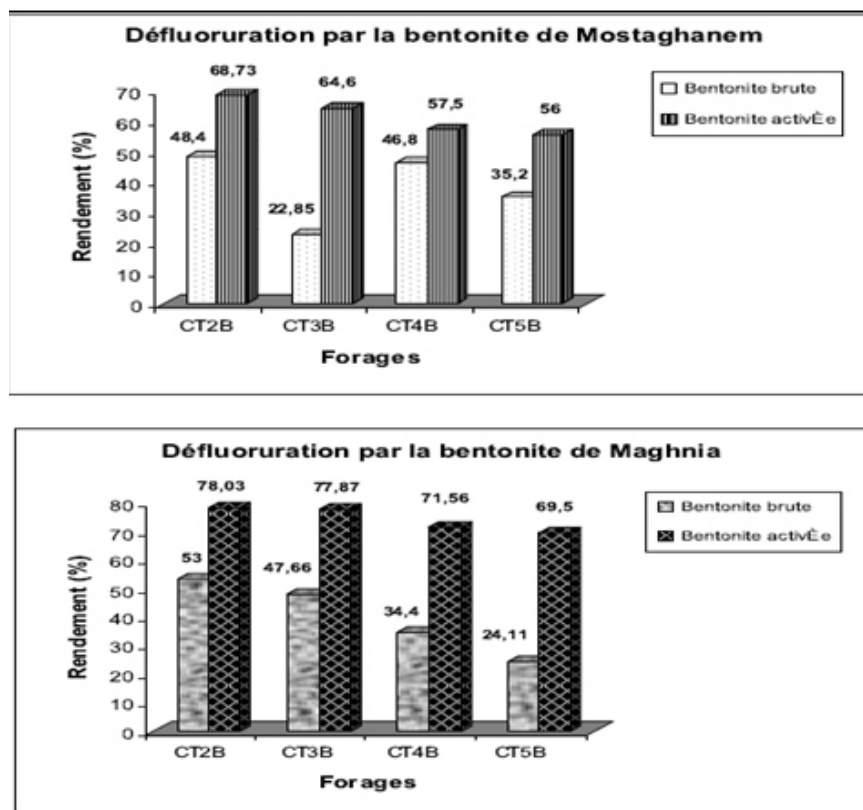


Figure III.31 : Rendements de défluoruration des eaux de forages du CT de la région de Biskra par utilisation des bentonites de Mostaghanem et de Maghnia.

Ces résultats montrent que l'utilisation des bentonites brutes aboutit à des rendements d'élimination non négligeables (22,85 à 53%) pouvant dépasser 50%, mais les teneurs résiduelles en fluor restent supérieures à 0,8 mg/L. Tout comme en solutions synthétiques de NaF, l'activation de la bentonite améliore d'une façon très nette les rendements d'élimination du fluor, notamment en présence de la bentonite de Maghnia. Cependant, les rendements d'élimination du fluor en eaux naturellement fluorées, apparaissent comme moins élevés que ceux obtenus en solution synthétiques de fluorure de sodium.

Ces résultats indiquent que l'efficacité de la rétention du fluor pourrait dépendre, non seulement de la teneur initiale du fluor, mais également de la composition minérale de l'eau considérée. La présence de calcium, de magnésium, de chlorures et de sulfates en quantités importantes, pourrait influencer la fixation du fluor sur la bentonite.

Au vu des essais réalisés en laboratoire, les auteurs semblent arriver à conclure que les essais de rétention du fluor par chacune des deux bentonites ont abouti à des résultats prometteurs, notamment, après activation chimique de ces argiles. L'optimisation du procédé, sur des solutions synthétiques fluorées, a permis de montrer que les doses de bentonites à utiliser étaient élevées, mais qu'il était possible de ramener les teneurs en fluor à des valeurs conformes aux normes. Pour les deux bentonites testées, l'activation acide améliore, notablement, leur capacité sorptionnelle vis-à-vis du fluor. Les meilleurs rendements sont obtenus pour un rapport H_2SO_4 /bentonite égal à 0,2 et pour un temps d'activation d'une heure, pour la bentonite de Mostaghanem et de trois heures pour la bentonite de Maghnia. Cependant, cette dernière est apparue, globalement, comme plus performante que celle de Mostaghanem. La défluoruration des eaux, par adsorption sur la bentonite activée chimiquement, pourrait être particulièrement adaptée à la qualité des eaux de boisson de la région de Biskra, voire à celle des eaux de toute la zone orientale du Sahara septentrional.

Conclusion Générale



CONCLUSION GENERALE

Les eaux souterraines constituent les principales ressources pour les besoins de la consommation humaine dans beaucoup de pays, notamment, ceux en développement. Ces eaux souterraines sont très souvent contaminées par des éléments chimiques, tel que le fluor.

Le fluor est un élément minéral très répandu dans la croûte terrestre et est présent aussi bien dans l'air, les sols, les aliments que dans les eaux naturelles et son excès dans l'eau de boisson engendrent des difficultés, telles que la fluorose dentaire, osseuse, etc....

La problématique de l'élimination de l'excès d'ions fluorures, présents dans les eaux destinées à la consommation humaine, est un thème scientifique aux multiples facettes qui nécessite une approche pluridisciplinaire.

De ce fait, et afin d'éviter les effets toxiques des fluorures des eaux chargées, différentes législations ont fixé des concentrations maximales en fluor en fonction de la température ambiante. Ainsi d'après l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), la concentration de fluorure dans l'eau potable ne doit pas dépasser 1,5 mg/L, dans les zones tempérées et 0,7 mg/L en zone sahélo saharienne. Entre 0,5 et 1 mg/L les fluorures renforcent l'émail dentaire. Les concentrations de l'ordre de 1,5 à 4 mg/L conduisent à la fluorose dentaire. Dans le cas d'une exposition prolongée à des concentrations encore plus élevées (4 - 10 mg/L), la fluorose dentaire progresse vers une fluorose osseuse.

Pour faire face aux problèmes liés à l'excès du fluor dans l'eau potable, plusieurs procédés classiques et électrochimique ou à membrane ont été mises en œuvre et nombreux travaux sont réalisés dans ce sens.

L'analyse des travaux exposés permettra de conclure que, la qualité de l'eau à traiter influe suffisamment sur le choix du procédé, basé essentiellement sur le taux de rétention du fluor, l'abattement de la salinité combiné à la consommation d'énergie.

Références Bibliographiques



REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]- A. BenNasr, « Performances des procédés physico-chimiques et membranaires pour l'élimination des ions fluorure dans les eaux de forage : application aux eaux tunisiennes », Thèse de Doctorat, Université de Sfax, Tunisie, 2013.
- [2]- C. Guilleux, É. Kochoni, P.G.C. Campbell, J-F. Blais et C. Fortin, « Géochimie et écotoxicologie des fluorures dans les écosystèmes terrestres et aquatiques et méthodes de traitement : Revue de la littérature scientifique », Institut national de la recherche scientifique, Centre Eau Terre Environnement de Québec, Canada, 2015.
- [3]- H. Lounici, L. Adour, H. Grib, D. Belhocine et N. Mameri, « Le fluor dans l'eau potable et la fluorose », Laboratoire des Biotechnologies Environnementales, Ecole Nationale Polytechnique d'El-Harrach, Algérie, 2000.
- [4]- T. Romain, « Le fluor : action, toxicités et sources », Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, France, 2017.
- [5]- S. Nourou Diop, « Elimination partielle du fluor et de la salinité des eaux souterraines du bassin arachidier par nanofiltration et par adsorption sur argiles », Thèse de Doctorat, Université de Dakar, Sénégal, 2010.
- [6]- B. Beaudoin, « Problématique écotoxicologique actualisée des fluorures dans les eaux municipales », Thèse de Doctorat, Université de Sherbrooke, Canada, 2012.
- [7]- M. Levy, F. Corbeil, « fluoration de l'eau : analyse des bénéfices et des risques pour la santé », Institut National de santé de Québec, Canada, 2007.
- [8]- G. Guimard, « La fluorose dentaire : données actuelles et évaluation », Thèse de Doctorat, Université de Nancy 1, France, 2002.
- [9]- S. Fatou, « Problématique du fluor dans l'alimentation en eau potable du Sénégal analyse de la situation- proposition de solutions », Mémoire d'ingénieur de conception, Université de Dakar, Sénégal, 2004.
- [10]- F. Bouamra, « Déphosphatation des eaux par de nouveaux procédés », Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Polytechnique d'El-Harrach, Algérie, 2018.
- [11]- G. Linquette, « Production, qualité, gestion et prix de l'eau potable : application à la ville de Nantes », Thèse de Doctorat, Université de Nantes, France, 2003.
- [12]- A. Etori, « Vieillesse chimique de membranes d'osmose inverse », Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, France, 2011.

- [13]- M. J. Bunch, V. M. Suresh et T. V. Kumaran, « Fluoride and environment- a review », Procédure de la troisième conférence internationale sur l'environnement et la santé, Université de Madras, Inde, 2003.
- [14]- C. Sagne, « Etude des mécanismes de transfert de molécules organiques en osmose inverse. Application au recyclage des condensats issus de la concentration des vinasses de distilleries », Thèse de Doctorat, Université de Montpellier, France, 2008.
- [15]- M. Zarouki, « Etude de l'adsorption dans un système liquide - solide : solution d'ion dicyanoaurate - charbon actif », Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, France, 1990.
- [16]- D. G. M. Ahoulé, « Performances comparatives des techniques de nanofiltration et d'osmose inverse pour le traitement d'eau de consommation contaminée à l'arsenic au Burkina Faso », Thèse de Doctorat, Université de Montpellier, France, 2016.
- [17]- M. Pontié, J-C. Schrotter, A. Lhassani et C. K. Diawara, « Traitement des eaux destinées à la consommation humaine - Elimination domestique et industrielle du fluor en excès », Revue Fluor et environnement, N° 301-302 (2006) 2-8.
- [18]- G. Génin, « L'électrodialyse et ses applications dans l'industrie laitière. Le Lait », Supplément Technique, 43(427) (1963) 394-401.
- [19]- H. Dach, « Comparison of nanofiltration and reverse osmosis processes for a selective desalination of brackish water feeds », Thèse de Doctorat, Université d' Fès, Maroc, 2008.
- [20]- M. Bennajah, « Traitement des rejets industriels liquide par électrocoagulation /électroflotation en réacteur airlift », Thèse de Doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse, France, 2007.
- [21]- M. Ziati, « Adsorption et électrosorption de l'arsenic (III) sur charbon à base de noyaux de dattes activés thermiquement et chimiquement », Thèse de Doctorat, Université de Annaba, Algérie, 2012.
- [22] A. Ratier, « Évaluation de la capacité d'échange d'ions des fibres ligno-cellulosiques phosphorylées », Thèse de Doctorat, Université de Québec à Trois-Rivières, Canada, 2017.
- [23]- O. Annane, « Amélioration de la technique de défluoruration par le nouveau procédé d'électrocoagulation bipolaire », Mémoire de Magister, Université de Tizi Ouzou, Algérie, 2011.
- [24]- M. Laabd, A. El Jaouhari, H. Chafai, N. Aarab, M. Bazzaoui et A. Albourine, « Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants monoazoïques sur la polyaniline (Titel) », Journal of Materials and Environmental Science, 6(4) (2015) 1049-1059.

- [25]- N. Nordine, « Etude expérimentale du potentiel d'adsorption de polluants métalliques sur la sciure de bois brute et modifiée. Analyse cinétique et thermodynamique », Thèse de Doctorat, Université de Sidi-Bel-Abbès, Algérie, 2018.
- [26]- F. Almardini, « Etude de l'adsorption du pesticide bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux : effet compétiteur des matières organiques naturelles », Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, France, 2006.
- [27]- A. Auckenthaler et U.V. Gunten, « Traitements de l'eau destinée à la consommation », Ed. Office fédéral de la santé publique, Berne, 2010.
- [28]- P. Loganathan, S. Vigneswaran, J. Kandasamy et R. Naidu, « Defluoridation of drinking water using adsorption processes », Journal of Hazardous Materials, Faculty of engineering and information technology, Australie, 2007.
- [29]- J. Salesse, « Etude de la variabilité des concentrations de fluorures dans des parcelles d'essais », Mémoire de Maîtrise, Université du Québec à Chicoutimi, Canada, 2008.
- [30]- K. Sasaki, M. Yoshida, B. Ahmmad, N. Fukumoto et T. Hirajima, « Sorption of fluoride on partially calcined dolomite », Colloids and Surface A : Physicochemical and Engineering Aspects, 435 (2013) 56-62.
- [31]- L. F. Comlan Dovonon, H. H. Soclo, M. A. N. Gbaguidi et A. Youssao, «Utilisation des os calcinés dans la défluoruration des eaux contaminées : Détermination expérimentale de la température de calcination et de la granulométrie optimale des os », Int. J. Biol. Chem. Sci, 5(4) (2011) 1712-1726.
- [32]- L. Youcef et S. Achour, « Etude de l'élimination des fluorures des eaux de boisson par adsorption sur bentonite », Larhyss Journal, 03 (2004) 129-142.
- [33]- M. Gourouza, I. Natatou, K. Bayo et A. Boos, « Etude de l'adsorption d'ions fluorures par une bentonite du Niger », J. Soc. Ouest-Afr. Chim, 36 (2013) 15-20.
- [34]- M. Ndong, C. Mar-Diop, F. Samb, E. Ngom, E. Thiam1 et O. Sock, « Adsorption du Fluor par les os calcinés: Etude comparative de deux méthodes de dimensionnement des colonnes d'adsorption », J. Sci. Tech, 7(2) (2008) 39-45.
- [35]- A. Lagaudeh, C. Kirsche, Y. Travi, « Défluoruration des eaux souterraines au Sénégal. Travaux préliminaires sur l'eau du forage de Fatick », T. S. M. - L'EAU 83(9) (1988) 449-452.
- [36]- M. Ndong, C. Mar Diop, F. Samb, E. Ngom et O. Sock, « L'adsorption du fluor par les os calcinés : Étude de la régénération en batch par l'hydroxyde de sodium après saturation », J. Soc. Ouest-Afr. Chim, 027 (2009) 1-7.

[37]- S. N. Diop, C. K. Diawar, A. Diasse-Sarr, A. Masse, P. Jaouen et M. Pontie, « Mise au point d'un procédé d'élimination du fluor en excès dans l'eau de boisson : la nanofiltration », J. Sci. Technol, 7(2) (2008) 25-31.

[38]- S. Achour et L. Youcef, « Défluoruration des eaux du Sahara septentrional Algérien par adsorption sur des bentonites locales », Int. J. Environmental Studies, 66(2) (2009) 151-165.

Résumé

Durant ces dernières décennies, un intérêt majeur est accordé à la recherche des techniques favorisant l'augmentation des potentialités en eaux potable. Une étude théorique approfondie sur l'espèce du fluor a été réalisée pour déterminer les différents effets (effets toxiques et bénéfiques) sur la santé humaine et choisir la méthode la plus appropriée pour l'élimination de cette espèce, en respectant les normes internationales spécifiques recommandées par l'Organisation Mondiale de la Santé. L'objectif fixé dans ce travail a porté sur l'étude de la défluoruration des eaux fortement fluorées par divers procédés, à savoir des procédés membranaires, électrochimiques et classiques. Ainsi que, la mise en évidence des performances de certains types de traitement. L'analyse des travaux qui ont été fait et que nous avons exposé, permettra de conclure que la qualité de l'eau à traiter influe, suffisamment, sur le choix du procédé qui est basé, essentiellement, sur le taux de rétention du fluor, l'abattement de la salinité combiné à la consommation d'énergie.

Abstract

During these last decades, a major interest is given to the research of techniques promoting the increase of potentialities in drinking water. A comprehensive theoretical study of the fluorine species was carried out to determine the different effects (toxic and beneficial effects) on human health and to select the most appropriate method for the elimination of this species, respecting the specific international standards recommended by the World Health Organization. The objective set in this work was to study the defluoridation of highly fluorinated waters by various procedures, namely membrane, electrochemical and conventional processes. As well as, highlighting the performance of certain types of treatment. The analysis of the work that has been done and that we have outlined will lead to the conclusion that the quality of the water to be treated affects, sufficiently, the choice of the process which is based, essentially, on the fluorine retention rate, reduction of salinity combined with energy consumption.

ملخص

خلال العقود الماضية، تم إيلاء اهتمام كبير لبحث التقنيات التي تعزز زيادة الإمكانيات في مياه الشرب. وأجريت دراسة نظرية شاملة عن أنواع الفلورين لتحديد الآثار المختلفة (الآثار السامة والمفيدة) على صحة الإنسان واختيار أنسب طريقة للقضاء على هذا النوع، مع احترام المعايير الدولية المحددة التي أوصت بها منظمة الصحة العالمية وكان الهدف المحدد في هذا العمل هو التخلص من الفلور الموجود في المياه المشبعة بالفلور بدرجة عالية من خلال إجراءات مختلفة، وهي العمليات الغشائية، والكيميائية الكهربائية، والتقليدية. بالإضافة إلى ذلك، تسليط الضوء على أداء أنواع معينة من العلاج. إن تحليل العمل الذي تم إنجازه والذي أوجزناه سيفضي إلى استنتاج مفاده أن نوعية المياه التي سيتم معالجتها تؤثر، بما فيه الكفاية، على اختيار العملية التي تقوم أساساً على معدل احتجاز الفلورين، انخفاض الملوحة مقترناً باستهلاك الطاقة.