

I-1 Introduction

Le fluor est un élément très répandu dans la croûte terrestre et est présent aussi bien dans l'air, les aliments que dans les eaux naturelles. Il ne se rencontre jamais à l'état libre dans la nature en raison de sa grande réactivité, il se présente sous forme de fluorures (OMS, 1985).

Selon la concentration du fluor absorbé, il peut être bénéfique ou néfaste pour la santé de l'homme. Comme tout oligo-élément, l'ion fluorure est bénéfique pour l'organisme humain à de faibles taux mais, dès que sa concentration est trop importante, il s'avère toxique et conduit à des fluoroses dentaires et osseuses.

Le présent chapitre a pour objectif de présenter les principales caractéristiques physico-chimiques du fluor, sa présence dans l'environnement ainsi que ses effets sur l'être humain. Nous exposerons essentiellement le problème de la fluorose endémique d'origine hydrique, celle-ci étant un problème connu dans le sud algérien. Nous donnerons également un bref aperçu sur la qualité des eaux de cette région.

L'abaissement de la concentration des fluorures dépassant les normes dans les eaux de consommation est pratiqué de diverses manières à travers le monde. Nous allons présenter un inventaire des procédés les plus utilisés. Nous nous appuierons sur les conditions d'application de chacune d'entre elles ainsi que sur leurs avantages et inconvénients, dans le but de justifier le choix des procédés testés lors de ce travail.

I-2 Propriétés générales du fluor

Le fluor est un élément de la famille des halogènes, de numéro atomique $Z=9$ ($1s^2 2s^2 2p^5$) et de masse atomique égale à 19. Comme pour tous les halogènes, la molécule de fluor est diatomique F_2 (Nekrassov, 1969)

Le fluor ne se rencontre jamais à l'état libre dans la nature mais sous forme de combinaisons chimiques des ions fluorures (OMS, 1985). L'ion fluorure est particulièrement stable, il n'est pas oxydable en milieu aqueux. Les fluorures donnent de nombreux complexes et des composés insolubles. Parmi les ions courants, c'est le zirconium et l'aluminium qui donnent les complexes les plus stables (Smith et Martell, 1976). Ces propriétés pourront être mises à profit pour les traitements chimiques des fluorures ainsi que pour l'adsorption sur alumine.

Les fluorures donnent des composés insolubles avec les ions alcalino-terreux, en particulier avec le calcium (Mar Diop et Rumeau, 1993). Les produits de solubilité de ces composés sont portés dans le tableau 1.

Tableau 1 : Solubilité de quelques composés fluorés dans l'eau (Mar Diop et Rumeau, 1993)

Composé	Solubilité (mole/l)	Composé	Solubilité (mole/l)
LiF	0,05	BeF ₂	5,5
NaF	1	MgF ₂	1,9.10 ⁻³
KF	17	CaF ₂	3,1.10 ⁻⁴
RbF	12	SrF ₂	9,3.10 ⁻⁴
CsF	24	BaF ₂	1,2.10 ⁻²

L'ion fluorure possède des propriétés basiques faibles, il est capable de fixer un proton pour donner l'acide fluorhydrique de pKa 3,17 à force ionique nulle. En milieu concentré et acide, il s'associe à l'acide fluorhydrique pour donner un complexe peu stable HF₂⁻ (Hichour, 1998)

La figure 1, présentant les proportions de chaque espèce fluorurée en fonction du pH, permet d'affirmer que le fluor sera sous forme basique ionisée (F⁻) dans la plupart des eaux naturelles ayant souvent un pH entre 6 et 8,5.

Figure 1: Proportions des différentes espèces fluorurées en fonction du pH (Hichour, 1998)

I-3 Présence du fluor dans l'environnement

A l'état minéral, le fluor est l'un des oligo-éléments les plus répandus dans la nature. Il s'y trouve, du fait de sa grande affinité pour les éléments métalliques qui l'entourent, sous forme combinée dans de nombreux minerais (OMS, 1985) : cryolite (Na_3AlF_6), fluorine (F_2Ca), apatites ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$) et phosphates.

Le fluor est présent dans les roches, les sols, l'eau, les plantes et les animaux (OMS, 1985; 1996). Cet élément se trouve naturellement dans presque tous les aliments qui constituent la ration alimentaire de l'être humain (Perlmutter, 1981). Parmi ceux-ci se trouvent plusieurs aliments riches en sels fluorés (OMS, 1972; Perlmutter, 1981) tels que les dattes (14 à 23 mg F^- /Kg) et le thé (50 à 125 mg F^- /Kg) (Aroua, 1981). Ces aliments sont largement consommés dans le sud algérien. Le tableau 2 regroupe le taux en fluor dans quelques aliments consommés dans la région d'El Oued (Algérie).

Tableau 2 : Teneurs en fluor (ppm) de divers végétaux cultivés dans les régions d'El-oued (Azout et Abraham, 1978)

Produit	Navet	Poivron	carotte	Pastèque	Pomme de terre	Tomate	Datte	Tabac - feuille
Fluor/matière brute	4,2	6,1	5,0	12,0	14,3	9,0	5,8	31,0

Le fluor des végétaux provient du sol et parfois indirectement des dépôts de poussières provenant du sol lui-même ou d'émanations fluorées d'origine industrielle (Kessabi et al., 1984). La pollution de ces industries (métallurgie d'aluminium, briqueteries, fabrique de céramique, cimenteries, industrie de phosphates naturels...) où les fluorures interviennent comme matière première ou comme impureté, peut contribuer de façon considérable à long terme à l'exposition totale des ouvriers et des habitations à proximité (Semadi, 1989 ; Barbier, 1992). Une pollution d'eau de mer comme c'est le cas du complexe des engrais phosphatés ASMIDAL à Annaba en Algérie (Semadi, 1989), ou d'eaux souterraines peut être causée par les rejets liquides des usines (OMS, 1985).

En général, les fluorures contenus dans l'eau de boisson constituent l'essentiel de la ration quotidienne de l'homme en fluor fixée dans l'organisme humain. Elle dépend en grande partie de la concentration des fluorures dans l'eau et des conditions climatiques.

Récemment, Nezli (2004), après avoir mené une enquête dans la région de Ouargla (Casbah, N'Goussa et Rouissat) affirme que la ration alimentaire moyenne journalière en fluor (Eau, thé, dattes et autres) de la population est de l'ordre de 4,11 mg/j. La quantité ingérée par l'eau constitue la principale source des fluorures soit 46,11% de la dose journalière moyenne (Figure 2).

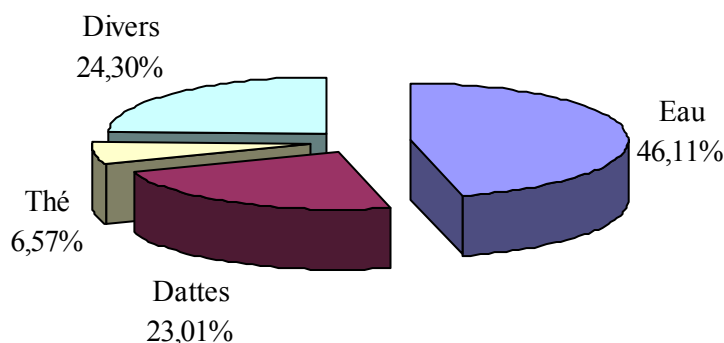


Figure 2 : Répartition des différents apports de la dose d'exposition journalière de la population de Ouargla (Casbah, N'Goussa, Rouissat) (Nezli, 2004)

En absence de pollution industrielle, les eaux naturelles sont chargées en fluorures après être entrées en contact avec des matériaux fluorés constituant les sols (OMS, 1985 ; Tardat-Henry, 1984), à la faveur de phénomènes physico-chimiques et biologiques. La teneur de l'eau en fluorures est donc variable selon les terrains traversés.

I-4 Effets physiologiques du fluor et de ses composés

Quelque soit le mode d'absorption du fluor, alimentaire, hydrique ou respiratoire, celui-ci est véhiculé par le sang. 75% du fluor total est transporté par le plasma, le reste par les globules rouges (Barbier, 1992). Environ la moitié du fluor ingéré est éliminée par l'urine. Cette élimination est assurée secondairement par les fécès, la salive, la sueur et le lait (Kessabi et Hamliri, 1983 ; Kessabi, 1984; OMS, 1986). La plus grande partie retenue dans l'organisme se dépose dans le squelette (96%) et dans les dents (2%) (Tardat-Henry, 1984). Selon la dose et la nature du fluorure apporté à l'organisme, il peut avoir plusieurs effets:

- l'absorption d'une faible quantité de fluorures de l'ordre de 1mg/l d'eau de boisson diminue la sensibilité de la dentition à la carie (Kessabi et Hamliri, 1983; OMS, 1986). Les fluorures portent leur action sur la plaque dentaire en inhibant la croissance des bactéries et leur métabolisme. Ce sont des inhibiteurs des systèmes enzymatiques.
- L'acide fluorhydrique est extrêmement dangereux et peut provoquer des brûlures graves difficiles à guérir. L'acide aqueux paraît moins dangereux, mais une aspersion même légère, si le contact est conservé quelques instants, entraîne des brûlures et des abcès purulents très douloureux et à guérison lente (Rothan, 1976 ; Barbier, 1992, Mar Diop et Rumeau, 1993). La dose létale pour l'homme serait environ de 2,5 à 5 g d'ions F⁻ absorbés en une seule fois (Barbier, 1992).
- on distingue également la fluorose chronique qui se développe sur plusieurs mois ou années après ingestion ou inhalation prolongée à des taux suboptimaux de fluorures. Il y'a donc une accumulation de fluorures dans le tissu osseux associé à des troubles fonctionnels ou lésionnels (Kessabi, 1984 ; Tazaïrt et Kacimi, 1992).
La fluorose chronique de type endémique, semble être un problème préoccupant dans certains pays du monde (OMS, 1986; 1996) de même que dans le sud Algérien. Il serait donc intéressant d'en présenter quelques signes cliniques.

I-4-1 Fluorose endémique (hydrotellurique)

La fluorose endémique est une atteinte des dents et du squelette. Cette intoxication est décrite comme suit:

- **La fluorose dentaire :** Cette intoxication est connue sous le nom de Mottled Enamel chez les Anglo - Saxons et de Darmous en Afrique de Nord (Delibros, 1959; Boudiaf, 1974). Elle se manifeste par différents degrés, depuis l'émail normal d'aspect lisse et translucide de couleur blanc crémeux brillant, jusqu' à l'atteinte grave où les dents altérées dans leur couleur, qui varie du brun foncé au noir. La présence de petites cavités isolées ou confluentes peut être signalée (Dean, 1934). L'atteinte par la fluorose dentaire est une fonction du taux de fluorures contenus dans l'eau de boisson, de la consommation hydrique individuelle (accrue au pays chauds) et du temps d'exposition au risque de l'excès du fluor (Travi et Lecoustour, 1982; Kessabi et Hamliri, 1983; OMS, 1986).

L'action toxique du fluor s'exercerait exclusivement au moment du renouvellement de la dentition (Delibros, 1959; Kessabi et Hamliri, 1983; OMS, 1986; OMS, 1996). Ces altérations commencent à apparaître à des doses supérieures à 2 mg de fluorures par litre

d'eau de boisson (OMS, 1996) ou même moins lorsqu'il y'a un apport supplémentaire par d'autres sources (OMS, 1985).

- **la fluorose squelettique** : Son apparition nécessite une exposition de plusieurs années (au moins 10ans) associée à une consommation d'une eau de boisson contenant plus de 10mgde fluorures par litre (OMS, 1985; 1996). La fluorose squelettique a été observée également sur des personnes consommant une eau contenant plus de 3-6 mg de fluor par litre (OMS, 1996; Rao Nagendra, 2003). Cette intoxication se manifeste par des signes radiographiques d'opacification généralisée lente et progressive des os du squelette et des fractures spontanées (Kessabi et Hamliri, 1983; OMS, 1985). De plus, il semble que la malnutrition, la carence en calcium jouent un rôle additionnel dans la gravité de la fluorose squelettique endémique (OMS, 1985)

I-4-2 La fluorose endémique en Algérie

Malgré le peu de publications dans ce sens, quelques travaux ont confirmé qu'un grand pourcentage d'habitants du sud algérien est atteint par la fluorose endémique avec ses deux formes, dentaire et osseuse. Ce problème de fluorose a été signalé pour la première fois en 1932 par le vétérinaire Velu de l'institut Pasteur (Delibros, 1959) puis en 1936 par Vincent du même institut (Bouaricha, 1971).

Pinet, en 1961, a entrepris une enquête dans la région du Souf. Cette dernière a montré que pratiquement toute la population était atteinte de fluorose dentaire et osseuse à des degrés divers. Par ailleurs, une enquête menée par Siau en 1966 de l'institut de stomatologie et de chirurgie dentaire d'Alger (Bouaricha, 1971) montre que dans la région d'El Oued, Ghamra, Bayada et Régouba, 75 % à 98 % sur 200 enfants sont atteints de Darmous.

Selon Poey et al. (1976), l'intoxication fluorée chronique dans la région du Souf (eau de boisson contenant 3 à 5 mg de fluor par litre) provoque des modifications du bilan biologique. Ils attribuent cette intoxication fluorée à l'eau de boisson et à la consommation abondante de certains aliments riches en fluor, surtout les dattes et le thé. Les mêmes constatations ont été faites par Azout et Abraham en 1978.

Une enquête menée par l'INSP (Institut National de Santé Publique) en 1980 (Aroua, 1981), dont quelques résultats apparaissent dans le tableau 3, a noté que la zone orientale du Sahara septentrional (El-Oued, Touggourt, Ouargla) est un foyer de la fluorose endémique.

Tableau 3 : Pourcentage d'habitants atteints de fluorose dentaire au sud algérien
D'après l'INSP (Aroua, 1981)

Localité	Pourcentage (%)
Ouargla	44
Touggourt (ville)	18
M'riar	45
Djemaa	36
El-Oued (ville)	20
Ghardaïa	1,3
Laghouat	3,2
El-Goléa	2,5

En 1986, une étude épidémiologique (Naceur, 1986) a été menée sur des enfants de 7, 9 et 12 ans des deux sexes dans les localités de Ghamra (El-Oued) et El-Oued ville. Cette étude a été orientée sur les manifestations cliniques en zone de fluorose endémique.

Les résultats ont montré que, malgré le taux de fluor en excès, son immunité contre la carie dentaire est relative bien qu'il soit reconnu que le fluor ait une action contre les bactéries buccales. Selon cette même enquête, et parmi 246 cas examinés, 40 enfants à El-Oued et 21 enfants à Ghamra présentent des signes radiologiques de fluorose. Les enfants âgés de 7 ans sont touchés avec une fréquence de 50 %.

Les résultats de l'enquête menée par Nezli (2004) dans la région de Ouargla (Casbah, N'Goussa et Rouissat), indiquent que les lésions dentaires touchent environ 24,76 % des populations de la région d'étude (Figure 3)

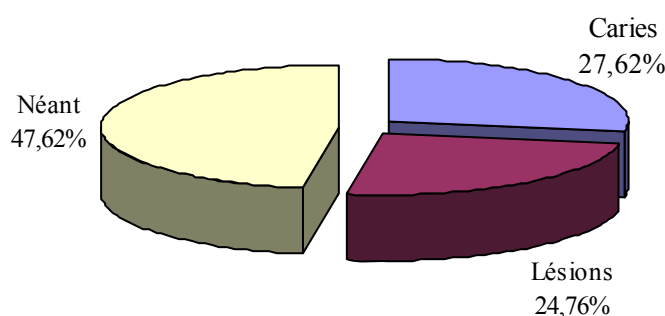


Figure 3 : Répartition des cas de fluoroses, de caries et de personnes saines dans la population de Ouargla (Casbah, N'Goussa et Rouissat) (Nezli, 2004)

I-5 Normes de teneurs limites en fluor dans les eaux de boisson

Toutes les normes (Européennes, canadiennes, américaines ou internationales) s'accordent à désigner une concentration voisine de 1mg/l de fluor comme teneur optimale dans l'eau de boisson vis-à-vis de l'organisme humain (dent, os). Selon la troisième édition de l'OMS (2004), concernant la qualité des eaux de boisson, le niveau guide limité pour l'ion fluorure est de 1,5 mg/l.

D'après ces législations (USPHS, 1962 ; OMS, 1972; EPA, 1975 ; CEE, 1980 ; Tardat-Henry, 1984) l'apport du fluor par l'intermédiaire de l'eau de boisson augmente surtout pendant la saison chaude. Il sera alors indispensable d'ajuster la concentration en fonction de la consommation quotidienne d'eau, laquelle varie selon la température de l'air ambiant.

Lorsque des normes nationales ne sont pas disponibles vis-à-vis le fluor dans les eaux de boisson, on peut adopter celles de l'organisation mondiale de la santé. Le tableau 4 présente les concentrations optimales en fonction de la température de l'air ambiant recommandées par l'OMS.

Tableau 4 : Concentrations limites recommandées pour les fluorures dans les eaux de boisson (OMS, 1972).

Moyennes annuelles des températures diurnes maximales (°C)	Concentrations limites recommandées pour les fluorures (mg/l)	
	Limite inf.	Limite sup.
10,0 – 12,0	0,9	1,7
12,1 – 14,6	0,9	1,5
14,7 – 17,6	0,8	1,3
17,7 – 21,4	0,7	1,2
21,5 – 26,2	0,7	1,0
26,3 – 32,6	0,6	0,8

D'après ces normes (Tableau 4), on peut dire que la norme exigée dans notre zone d'étude (sud algérien) sera de 0,6 à 0,8 mg/l.

Selon que la teneur en fluor soit supérieure ou inférieure à la norme adoptée dans le pays considéré on pourra pratiquer:

- Soit la fluoruration des eaux dépourvues de fluor (teneur en F⁻ amenée au voisinage de 1 mg/l) par utilisation de certains fluorures tel que le fluorure de sodium, le fluorosilicate de sodium et l'acide fluosilicique (OMS, 1986).

- Soit la défluoruration des eaux qui présentent des teneurs excessives. Dans ce cas, la seule solution pour éviter l'atteinte de la population par la fluorose endémique est l'élimination partielle de ces fluorures par un traitement adéquat. Il est en effet difficile de changer les habitudes alimentaires des habitants.

I-6 Présence du fluor dans les eaux du Sahara septentrional

I-6-1 Aquifères du Sahara septentrional

Situé dans l'un des plus vastes et des plus arides déserts au monde, le bassin sédimentaire du Sahara septentrional couvre le sud et l'extrême sud algérien et de la Tunisie. En Algérie, il s'étend sur 700000 Km² (Castany, 1982). La lithologie des formations du continental intercalaire (CI) et du complexe terminal (CT), associée à des considérations hydrodynamiques permettent d'individualiser quatre unités aquifères dans le bassin oriental :

La nappe phréatique du quaternaire;

La nappe des sables du Miopliocène;

La nappe des calcaires de l'Eocène inférieur et du Sénonien;

La nappe des grès (Albien) ou du continental intercalaire

Une étude de l'UNESCO (1982) a permis de quantifier et de répartir par secteur les besoins en eaux captées des aquifères CI et CT, nous en avons tiré les remarques suivantes:

- La plus grande part des débits est prélevée dans la zone orientale du Sahara septentrional (Touggourt, El-Oued, Ouargla, Biskra) compte tenu de l'importance de la demande en eau pour l'irrigation des palmeraies.
- Une exploitation plus importante du CT que le CI dans la zone orientale
- La part destinée à l'alimentation en eau potable est relativement faible par rapport à la part destinée à l'agriculture.

I-6-2 Caractéristiques physico-chimiques des eaux du Sahara septentrional

I-6-2-1 Principaux paramètres physico-chimiques

En se basant sur les résultats des analyses des tableaux 5 et 6 nous pouvons constater que:

- Sur l'ensemble des forages du Sahara septentrional, le pH est voisin de la neutralité et varie entre 6,5 et 8. De ce fait, l'alcalinité de ces eaux est de type bicarbonaté.

- Les conductivités sont variables selon la région considérée, diminue avec la profondeur de l'aquifère en allant de la nappe phréatique vers l'albien, mais sont globalement élevées, largement supérieures à 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, révélatrice d'une forte minéralisation totale. Les cartes de minéralisation dressées (CDTN, 1992; Tabouche, 1999), indiquent un accroissement dans le sens d'écoulement des eaux grâce à des phénomènes de dissolution et mise en solution des sels des roches.
- Les cations calcium et magnésium sont présents en fortes teneurs, ce qui révèle une dureté totale (TH) importante sur l'ensemble des eaux de forages et dépassant les normes de l'OMS. La grande différence qui existe entre la dureté totale (TH) et la dureté carbonatée (TAC) serait essentiellement liée à la présence de chlorures et de sulfates. Le sodium est un autre ion se trouvant en forte concentration dans les eaux des nappes les plus superficielles. Cela est dû surtout à l'effet d'une forte évaporation provoquant la concentration en sels de sodium.

Tableau 5 : Données physico – chimiques de quelques points d'eau de la région de Biskra (Youcef, 1998; Achour et youcef, 2001)

point d'eau	Nature de la nappe	pH	TAC (°F)	TH (°F)	Ca ²⁺ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	Conductivité (mS/cm)
M' cid N ⁰ 1	Miopliocène (CT)	7,04	29	156	189	261	1999	700	6,32
Et Alia sud	Miopliocène (CT)	7,32	24	120	168	187	1799	833	5,12
Jardin London	Miopliocène (CT)	7,22	27	137	186	217	1799	366	5,34
Doucen	Eocène inférieur (CT)	7,39	12	214	632	134	1050	632	2,86
Ouled-Djellal	Albien (CI)	7,96	12	191	454	186	1549	1250	3,79
El-hadjeb	Alluvion (CT)	7,14	15	179	645	43	1100	1750	3,19

Tableau 6 : Données physico – chimiques de quelques points d'eau de la zone orientale du Sahara septentrional (Tabouche et Achour, 2004)

Région	nature de la nappe	Conductivité (mS/cm)	pH	Ca ²⁺ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	TH (°F)	Na ⁺ (mg/l)	K ⁺ (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	HCO ₃ ⁻ (mg/l)
Ouargla	Phréatique										
	P128	6,71	7,73	707	264	286	2472	100	2249	2556	196
	P121	4,46	8,20	363	235	188	591	21	1874	2302	198
	Miopliocène										
	D1F146	3,63	7,07	364	109	136	438	22	830	650	90
	D1F141	3,10	8,40	280	145	130	516	21	790	650	74
Touggourt	Albien										
	HADEB	2,50	8,06	196	131	103	178	22	165	580	165
	K-El-RIH	2,83	7,80	230	127	110	-	-	63	-	63
	Miopliocène										
D38F36	5,09	8,24	796	166	268	455	30	1744	900	146	
D26f9	7,78	8,30	768	373	346	775	35	3224	2310	155	
El-Oued	Albien										
	Temacine	2,16	8,31	320	97	120	145	33	699	760	159
	Megarine	2,81	8,11	380	152	158	215	34	924	800	134
	Phréatique										
Guemar	3,91	7,35	726	253	287	138	26	800	1035	54	
Reguiba	3,35	7,64	816	590	450	80	11	700	1018	34	
El-Oued	Albien										
	DW 101	2,46	7,24	153	93	77	263	34	462	825	120
	D W102	2,39	7,21	165	100	83	228	34	374	790	134

Selon Tabouche (1999), le faciès des eaux de la région orientale du Sahara septentrional est différent d'une nappe à une autre et cela à cause de la lithologie des réservoirs qui est différente. Toutefois, on peut dire que:

- Les eaux de la nappe phréatique sont chlorurées sodiques à Ouargla et sulfatées calciques à El-Oued.
- Les eaux du Miopliocène sont en amont de la nappe (à Ouargla et Touggourt) sulfatées calciques et en aval (à El-Oued et Biskra) Chlorurées sodiques.
- Les eaux de la nappe Albienne sont chlorurées et sulfatées calciques et magnésiennes.

Tous ces paramètres indiquent ainsi une qualité médiocre de l'eau destinée à la consommation et la nécessité de les traiter.

I-6-2-2 Répartition des teneurs en fluor

Les études réalisées (Azout et Abraham, 1978 ; Achour, 1990 ; Tabouche, 1999 ; Youcef et Achour, 1999; Achour et al., 2002 ; Achour et Youcef, 2002) sur les eaux souterraines du bassin oriental du Sahara septentrional révèlent qu'elles contiennent des taux élevés en fluor dépassant généralement 1mg/l.

Les résultats d'analyses présentés sur les tableaux 7 et 8 montrent que les teneurs en fluor les moins élevées se retrouvent dans la nappe de l'albien. Les valeurs varient de 0,5 à 0,7 mg/l et peuvent être considérées comme conformes aux normes recommandées par l'OMS (0,6 à 0,8 mg/l pour la région considérée). Dans les nappes des sables et des calcaires (CT) qui sont les plus exploitées, les teneurs en fluor dépassent dans tous les cas 1mg/l avec un accroissement dans le sens de l'écoulement présumé des eaux considérées, ceci par des phénomènes de dissolution et d'échange de bases (Achour, 1990; Tabouche et Achour, 2002).

Tableau 7: Valeurs minimales et maximales des teneurs en fluor dans les différentes nappes de la zone orientale du Sahara septentrional (Achour et al., 2002)

Région	Nature de la nappe	Fluor (mg/l)	
		Valeur minimale	Valeur maximale
Ouargla	Phréatique	0,14	3,05
	Miopliocène	1,22	2,26
	Sénonien	1,22	2,20
	Albien	0,56	0,65
El Oued	Phréatique	2,56	5,21
	Albien	0,36	0,80
Touggourt	Miopliocène	2,04	3,01
	Albien	0,50	0,70
Biskra	Phréatique	1,07	2,94
	Miopliocène	1,33	1,49
	Eocène	2,01	2,63
	Albien	0,65	-

Tableau 8: Le fluor dans les eaux profondes de la région de Ouargla (Nezli, 2004)

Nom du forage	Nappe	F ⁻ (mg/l)
D1F146 Cité universitaire	Miopliocène	1,05
D7F4 Bamendil	Miopliocène	1,11
D6F40 El Koum	Miopliocène	1,42
D6F69 Oum Eraneb	Miopliocène	1,33
D6F97 El Bour	Miopliocène	1,27
D1F142 Ghabouz 2	Sénonien	0,90
D2F66 Saïd Otba	Sénonien	0,96
D3 F21 Sokra	Sénonien	1,09
D1F123 Mekhadma	Sénonien	1,15
D1F151 Ifri	Sénonien	1,23
El Hadeb 1	Albien	0,68
El Hadeb 2	Albien	0,69

Pour mieux visualiser le risque fluoritique, Tabouche (1999) a établi des cartes d'isoteneurs en fluor pour les nappes ne présentant pas de discontinuité sur la zone d'étude et notamment la nappe du Miopliocène (Figure 4). Cette carte montre des teneurs en fluor élevées variant entre 1 et 3 mg/l. Les concentrations en fluor dans les eaux de la région étudiée dépassent toutes les normes de l'OMS. On peut également observer sur cette carte que la région centre de l'Oued Rhir (Touggourt et El Hadjira) est la plus contaminée et présente un très grand risque fluorotique du point de vue de la santé des habitants de la région.

En ce qui concerne l'origine du fluor dans les aquifères du Sahara septentrional, l'hypothèse la plus crédible serait celle du lessivage des argiles présentes dans les réservoirs (Tabouche, 1999). Le rôle du magnésium peut être aussi non négligeable lors de la migration du fluor dans les eaux souterraines, car le complexe MgF^+ est susceptible de transporter un pourcentage élevé du fluor total (Travi, 1993). Selon l'étude de Nezli (2004) sur la nappe phréatique de la basse vallée de l'Oued M'ya à Ouargla, le fluor est présent naturellement dans ces eaux sous forme d'espèces aqueuses libres (F^-) et complexées (MgF^+ et CaF^+).

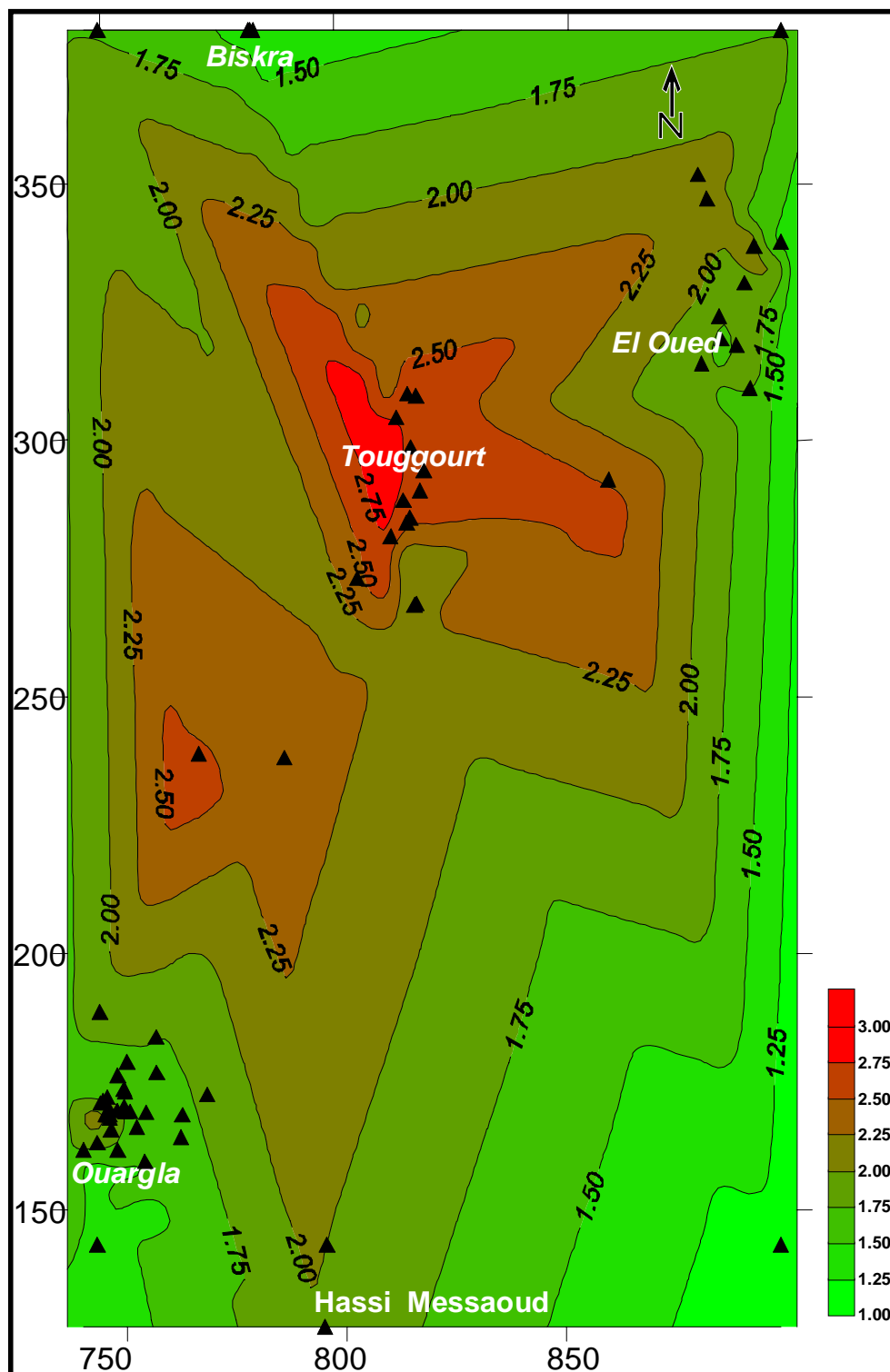


Figure 4 : Carte d'isoteneurs en fluorures (mg/l) dans la nappe du Miopliocène du Sahara septentrional. (▲) point de prélèvement (Tabouche, 1999).

I-7 Procédés d'élimination des fluorures

Dans un certain nombre de pays, plusieurs procédés de défluoruration ont été retenus et leurs paramètres de fonctionnement ont été développés soit à l'échelle du laboratoire, sur stations pilotes ou même appliqués 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 jeu des phénomènes d'adsorption, de complexation, de précipitation ou d'échange d'ions. Les techniques membranaires sont aussi parfois utilisées.

I-7-1 Procédés d'adsorption

I-7-1-1 Adsorption sur alumine activée

Pour ce type d'application, l'alumine activée est un produit granulaire utilisé en filtration. La vitesse de la filtration est fonction de la concentration de fluor à éliminer, à raison de 6 à 20 m/h pour des concentrations de 5 à 15 mg/l respectivement (Barbier et Mazounie, 1984). Le produit épuisé sera soit régénéré à la soude caustique à 10 g/l puis neutralisé à l'acide sulfurique (Rubel et Williams, 1980 ; Gordon et al., 1985) soit au sulfate d'aluminium (Barbier et Mazounie, 1984; Schoeman et Botha, 1985) ou à l'acide sulfurique seul (Gordon et al., 1985). L'efficacité de rétention du fluor par l'alumine activée dépend de plusieurs aspects chimiques de l'eau, tels que la dureté, les bicarbonates, la silice et le bore, du fait qu'ils entrent en compétition avec les ions fluorures (Rao Nagendra, 2003). Lors du traitement et afin d'éviter la compétition des ions HCO_3^- avec les ions F^- sur les sites d'adsorption, le pH de l'eau brute doit être ramené entre 5 et 6 par le biais de l'acide sulfurique (Barbier et Mazounie, 1984; Schoeman et Macbood, 1987) ou du gaz CO_2 (Xu-Guo-Xun, 1992).

De nombreuses études ont mis en évidence les avantages de l'alumine activée sur les autres procédés de défluoruration quand il s'agit d'éliminer spécifiquement l'ion fluor (Mair, 1947; Barbier et Mazounie, 1984; Mazounie et Mouchet, 1984; Pontié et al., 1996). Cependant, ce procédé semble coûteux du fait des traitements complémentaires que l'on doit effectuer. De plus, ce traitement risque de faire augmenter la teneur en sulfates dans les eaux traitées, dans le cas d'acidification à l'acide sulfurique. Ce type de traitement est déconseillé pour les eaux du sud algérien déjà très chargées en sulfates.

I-7-1-2 Filtration sur phosphate tricalcique

Ce procédé a été largement utilisé aux Etats-Unis dans le passé (Sorg, 1978). Le mécanisme se résume en un échange d'ions entre l'ion fluorure et l'ion carbonate ou hydroxyde de l'apatite ou de l'hydroxyapatite. Les produits utilisés sont soit naturels (poudre ou cendre d'os) ou synthétiques préparés au sein de l'eau par mélange contrôlé d'acide phosphorique et de la chaux (Mazounie et Mouchet, 1984; Degrémont, 1989). Ces produits synthétiques peuvent être utilisés en poudre ou en grains de 0,3 à 0,6 mm confinés dans un filtre (gravitaires ou sous pression) (Adler et al., 1938 ; Mazounie et Mouchet, 1984). Ils possèdent une capacité d'élimination d'environ 700 mg F⁻ /l (Rao Nagendra, 2003). Ce procédé est plus coûteux et moins efficace que le traitement par alumine activée (Mazounie et Mouchet, 1984). Le matériau sera régénéré périodiquement avec la soude caustique et rincé à l'acide. Les eaux de régénération devront être récupérées puis traitées séparément (Adler et al., 1938; Mazounie et Mouchet, 1984). Ce procédé présente un autre inconvénient qui est le relargage de phosphates dans l'eau traitée. De même, on peut observer la diminution de la capacité de fixation avec l'augmentation de la dureté de l'eau brute même avec une régénération à la soude.

I-7-1-3 Adsorption sur charbon actif

L'application de ce procédé de défluoruration peut donner un bon rendement de défluoruration (Mazounie et Mouchet, 1984; Degrémont, 1989; Rao Nagendra, 2003). Selon Won Wook et Kenneth (1979), l'élimination du fluor par utilisation de charbon actif est améliorée si ce dernier contient dans sa composition un certain pourcentage en Ca, Mg, Al et en Fe, du fait de la grande affinité du fluor vis-à-vis de ces éléments. Par contre, la présence de teneurs élevées en SO₄²⁻ dans l'eau à traiter influe sur la capacité d'adsorption du charbon actif en entrant en compétition avec les ions F⁻ pour les sites d'adsorption. Il en est de même pour la salinité de l'eau. Le traitement d'une solution d'eau distillée (20 mg F/l) à un pH de 6,2 et avec 25 g/l de charbon actif peut aboutir à 84 % d'élimination du fluor. Par contre, il n'atteint que 72 % quand on traite une eau de mer diluée (conductivité égale à 11,5 mS/cm) (Won Wook et Kenneth ,1979).

Il semble que ce procédé ne soit applicable qu'aux effluents industriels acides, puisque les conditions optimales d'application se situent à pH égal à 3. De plus, il y'a la nécessité de régénération et de recarbonatation ultérieure; Ce qui est onéreux pour une application aux eaux de consommation (Mazounie et Mouchet, 1984; Degrémont, 1989).

I-7-1-4 Adsorption sur les argiles

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence de charges électriques et surtout la capacité d'échange des cations interfoliaires (Bouras, 2003). Les argiles ont la propriété d'adsorber certains anions et cations et de les retenir dans un état où ils sont échangeables avec d'autres ions en solution (Cousin, 1980).

Certains pays tels que l'Inde (OMS, 1986), ont adopté la défluoruration des eaux au moyen de petites installations domestiques en utilisant une argile pouvant servir de milieu adsorbant. Au Sri Lanka (Padmasiri et al., 1995), on a utilisé des filtres contenant une argile produite localement, riche en fer et contenant des silicates d'aluminates et hémates, cuite à une température peu élevée.

L'adsorption d'ions fluorures sur une argile à potier (riche en fer), provenant de l'Éthiopie, a fait l'objet de recherches de Moges et al. (1996). Les résultats de ces recherches ont montré que 5 à 20 mg/l de fluorure ont pu être ramenés à moins de 1,5 mg/l après utilisation de 120 à 250 g/l de produit adsorbant.

Chidambaram et al. (2003) ont testé l'élimination des fluorures par adsorption sur des matériaux naturels comme le sol rouge, le charbon de bois, la poudre de cendre, la poudre de brique et la serpentine dont la composition correspond à la formule $Mg_6Si_4O_{10}(OH)_8$. 25 g de chaque matériau ont été introduits séparément dans une colonne afin de tester leur capacité d'adsorption en fonction du temps de filtration. 10 mg/l de fluorures sont passés à travers la colonne et les résultats révèlent que le sol rouge possède une meilleure capacité de défluoruration (0,1 mg/l de fluor résiduel après 30 min de contact) suivi de la poudre de brique, la serpentine, la poudre de cendre puis le charbon de bois. L'équilibre de défluoruration pour les cinq matériaux testés est obtenu après 30 minutes de l'essai.

Une étude comparative entre la capacité de défluoruration par deux types de serpentine (verte et jaune) a montré que le traitement par la serpentine est prohibitif car il nécessite de fortes doses (Rao Nagendra, 2003). Ces résultats sont regroupés dans le tableau 9

Tableau 9 : Variation du fluor résiduel et du pH de traitement de l'eau par la serpentine
(Rao Nagendra, 2003)

Type de serpentine	verte						jaune					
Dose de serpentine (g/l)	0	10	20	40	60	80	0	10	20	40	60	80
Fluor résiduel (mg/l)	6,2	4,8	4,2	2,6	2,5	1,6	6,2	4,6	3,7	2,7	2,2	1,8
pH	8,8	8,4	8,6	8,7	8,8	8,9	8,4	8,4	8,6	8,8	8,8	8,9

Kau et al. (1997; 1998; 1999) ont étudié certains aluminosilicates comme le kaolin et les bentonites surtout calciques dont quelques propriétés sont présentées dans le tableau 10.

Tableau 10 : Propriétés des argiles testées par Kau et al. (1997; 1999)

Propriétés	Kaolin (Caroline du sud)	Bentonite (Australie)
SiO ₂ (%)	44,6	62,9
Al ₂ O ₃ (%)	39,5	15,2
Fe ₂ O ₃ (%)	0,45	3,7
TiO ₄ (%)	1,4	-
K ₂ O (%)	0,52	-
Autres (%)	0,23	8,7
Surface spécifique (m ² /g)	16,1	non mesurée

D'après ces auteurs, des résultats intéressants sont obtenus vis-à-vis de la défluoruration des eaux. Les mécanismes prédominants lors du contact entre l'argile et les solutions fluorées sont :

- L'échange F⁻ / OH⁻, qui se produit en premier lieu avec Al(OH)₃ puis avec OH⁻ du cristal de l'argile.
- La formation de complexes et de précipités avec les cations échangeables de l'argile (magnésium, fer et calcium).
- Etant négative, la double couche de la bentonite attire les cations qui, à leur tour, peuvent attirer les ions de charge négative tels que F⁻

D'après l'étude de Kau et al. (1998), les meilleurs rendements de défluoruration par ces argiles sont obtenus à pH 6. Les résultats du tableau 11 montrent que les valeurs de q_m (capacité maximale d'adsorption), à pH 6, font apparaître une meilleure capacité d'adsorption sur la bentonite calcique. Elle est de l'ordre de 64,6 mg/g pour cette bentonite alors qu'elle se

situé à 4,76 mg/l pour le Kaolin de la Caroline du sud et de 3,49 mg/g pour le Kaolin (HR1) de l'Australie.

Tableau 11 : Paramètres relatifs aux isothermes de Langmuir (Kau et al., 1998)

Type d'argile	pH de traitement	q_m (mg/g)	b (l/mg)	Coefficient de corrélation
Kaolin (Caroline du sud)	6	4,76	$1,9 \cdot 10^{-2}$	0,969
	7	10,65	$8,5 \cdot 10^{-4}$	0,970
Kaolin (HR1) (Australie)	6	3,49	$2,5 \cdot 10^{-2}$	0,993
	7	1,51	$9,8 \cdot 10^{-3}$	0,975
Bentonite calcique (Australie)	6	64,6	$1,5 \cdot 10^{-3}$	0,999
	7	17,8	$1,0 \cdot 10^{-3}$	0,984

En étudiant le pouvoir défluorant de la montmorillonite et du kaolin, Srimurali et al. (1998) ont montré que cette dernière argile était moins efficace que la montmorillonite. La diminution de la teneur des ions fluor dans le cas du traitement par la montmorillonite est accompagnée par un relargage des ions Fe^{2+} , Cl^- et NO_3^- .

Au sein de notre laboratoire, des essais préliminaires de défluoruration ont été réalisés également en utilisant des bentonites provenant de l'Ouest algérien. Dans un premier temps, une bentonite calcique provenant de Nord Est de Mostaghanem a été utilisée comme adsorbant (Youcef, 1998). Pour un temps d'équilibre de 3 heures et en utilisant 1 g/l de bentonite, il a été prouvé que l'efficacité de défluoruration sur solutions synthétiques diminuait avec l'augmentation de la concentration initiale en fluor. Les rendements de défluoruration obtenus étaient faibles et variaient de 7,45 à 10,4 %.

D'autres essais (Youcef et Achour, 1998), ont permis de constater que l'utilisation de la bentonite comme adjuvant pouvait améliorer le rendement d'élimination du fluor au cours de la défluoruration par coagulation floculation au sulfate d'aluminium (Figure 5). Les résultats obtenus avec une bentonite sodique (bentonite de Maghnia) ont semblé plus intéressants.

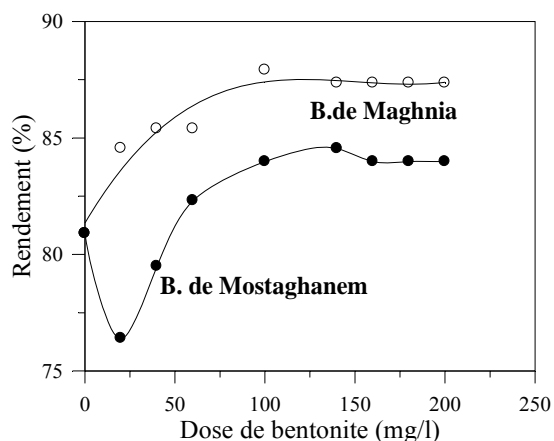


Figure 5 : Influence de la dose d'adjuvant sur l'efficacité de la défluoruration par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium (teneur initiale en fluor 3,56 mg/l) (Youcef et Achour, 1998).

I-7-2 Procédés membranaires

Les techniques à membranes sont beaucoup plus faciles à mettre en œuvre et présentent des capacités de production bien plus importantes mais restent difficilement utilisables jusqu'ici par les pays en voie de développement du fait de leur coût très élevé et de leur manque de maîtrise de ces technologies. Dans le sud Algérien, nous pouvons citer le cas de la station de déminéralisation des eaux de consommation de Ouled Djellal (Région de Biskra), où les procédés d'osmose inverse puis d'électrodialyse ont montré leurs limites de fonctionnement.

I-7-2-1 Osmose inverse

L'osmose inverse est un procédé membranaire qui permet le passage de l'eau de la solution la plus concentrée vers la moins concentrée sous l'effet d'un gradient de pression. La pression appliquée doit être supérieure à la pression osmotique qui s'exerce de part et d'autre de la membrane (Kemmer, 1984; Maurel, 2004).

A l'échelle industrielle, les stations d'osmose inverse sont destinées pour la déminéralisation des eaux. Il existe quelques stations réalisées dont l'objectif était la défluoruration des eaux de consommation telle que celles en Floride aux USA. Les données de ces installations indiquent une production des eaux d'alimentation contenant respectivement 0,4 et 0,8 mg/l de fluor alors qu'elles contenaient avant traitement 2 et 2,2 mg/l (D.N.H.W, 1993). Une autre station de ce type installée à Emington (USA) permet de diminuer la teneur en fluor de l'eau de 4,5 à 0,6 mg/l (Gordon et al., 1985).

Ce procédé exige un prétraitement des eaux afin d'éviter les problèmes de colmatage des membranes et des filtres (Gordon et al., 1985). L'osmose inverse entraîne des coûts de traitement importants, et s'avère souvent inaccessible aux pays en développement, qui sont davantage demandeurs de procédés de traitement de l'eau à faible consommation d'énergie (Pontié et al., 1996). Ainsi, l'utilisation de l'osmose inverse en vue d'un usage destiné exclusivement à l'alimentation de la population en eau potable est limitée (Sorg, 1978; Tahar, 1981).

I-7-2-2 Electrolyse et dialyse

L'électrodialyse est une technique séparative, les espèces ionisées minérales ou organiques dissoutes, telles que sels, acides ou bases, sont transportées à travers des membranes échangeuses d'ions sous l'action d'un champ électrique perpendiculaire au plan des membranes et au sens de circulation des solutions (Hichour, 1998; Maurel, 2004).

Par contre, la dialyse repose sur la diffusion à travers une membrane de solutés ioniques ou non, présents initialement de part et d'autre de cette barrière à des activités différentes. Lorsque la membrane échangeuse d'ions utilisée est imperméable aux co-ions (ions de même signe de celui des sites), le transport ne peut avoir lieu que si des charges de même signe s'échangent entre les deux solutions et traversent la membrane en des sens opposés, on parle alors de dialyse de Donnan (Hichour, 1998).

L'électrodialyse et la dialyse de Donnan apparaissent comme des techniques de défluoruration envisageables, compte tenu de la simplicité de leur mise en œuvre et de leur adaptabilité aux différents sites d'implantation (Hichour, 1998).

A l'échelle industrielle, peu d'études ont été réalisées dans ce domaine. On peut noter que Mastropaolo (1991) signale une installation en Virginie (USA) qui traite trois millions de gallons (1gallon = 3,785 litres) par électrodialyse et qui peut réduire la teneur des fluorures de ces eaux.

La dialyse de Donnan n'est pas encore utilisée à grande échelle et demeure actuellement au stade de recherche et développement (Hichour, 1998). Cette technique qui, du point de vue énergétique, est un procédé plus économique que l'électrodialyse semble donc être plus adaptée au traitement d'eaux fluorurées à faible minéralisation (Hichour et al., 1999).

Les résultats du tableau 12 (Hichour et al., 1999) montrent que l'électrodialyse abaisse la teneur de tous les ions minéraux et conduit à une diminution de la minéralisation de 70 %, en revanche, la dialyse de Donnan entraîne une légère augmentation de la minéralisation initiale, évaluée à 10 %. Elle semble donc difficilement adaptable aux eaux souterraines du Sahara

septentrional algérien. La dialyse de Donnan induit une décarbonatation et une désulfatation, mais également une augmentation non négligeable de la concentration en chlorures. En revanche, en ce qui concerne la plupart des cations (sauf sodium), leurs teneurs initiales sont conservées.

Tableau 12 : Composition initiale et finale de l'eau modèle traitée par dialyse de Donnan et électrodialyse (Hichour et al., 1999)

Paramètres physico-chimiques	Eau modèle initiale	Dialyse de Donnan (AFX)	Electrodialyse (AMV-AM1/CMC)
Conductivité à 20 °C ($\mu\text{S}/\text{Cm}$)	1944	2430	674
pH	8,15	7,33	7,13
Concentration (mg/l)			
F ⁻	9,5	1,31	1,37
Cl ⁻	355	720,6	18,1
HCO ₃ ⁻	174,46	26,23	12,8
SO ₄ ²⁻	288	59,5	224,6
Na ⁺	241,5	290	110,6
K ⁺	19,5	19,5	0,56
Ca ²⁺	120	120	6
Mg ²⁺	24	24	3,6

(AFX et AMV-AM1/CMC : membranes échangeuses d'anions)

Pontié et al. (1996) affirment que les membranes classiques d'électrodialyse ont une plus grande affinité pour les ions chlorures que pour les ions fluorures. Ce qui limite leur application à la défluoruration des eaux saumâtres. Car, avant d'enlever un seul équivalent d'ions fluorure, il faut éliminer tous les ions chlorure de la solution à traiter. Ce qui implique une étape de reminéralisation supplémentaire. Compte tenu de la qualité des eaux du sud algérien (forte minéralisation et teneur élevée en chlorures), ce type de traitement semble peu adéquat à leur défluoruration.

I-7-2-3 Nanofiltration

La nanofiltration se situe sur une échelle de taille de particule entre l'osmose inverse et l'ultrafiltration (Degrémont, 1989; Rumeau, 2004). C'est un procédé membranaire qui permet, comme en osmose inverse, la rétention des sels, avec une pression de fonctionnement plus faible. Les membranes de la nanofiltration, que l'on peut qualifier de semi-denses, présentent des diamètres de pores de l'ordre du nanomètre d'où leur nom. La nanofiltration permet de

défluorer sélectivement les eaux saumâtres, en éliminant préférentiellement les fluorures par rapport aux autres sels, en particulier les chlorures (Rumeau, 2004).

Une étude menée sur des eaux saumâtres au Sénégal par Pontié et al. (1996), a montré que la comparaison des résultats obtenus en osmose inverse et en nanofiltration (Tableau 13) met bien en évidence une déminéralisation plus poussée en osmose inverse. Il peut être nécessaire de reminéraliser l'eau. Ainsi, la nanofiltration est apparue un procédé beaucoup plus économique que l'osmose inverse, elle effectue un désalement partiel et il n'est pas nécessaire de reminéraliser l'eau pour qu'elle soit potable.

Tableau 13: Résultats des analyses du traitement par nanofiltration d'une eau saumâtre fluorurée (Pontié et al., 1996)

	Salinité (mg/l)	TH (°F)	pH	Cl ⁻ (mg/l)	F ⁻ (mg/l)
Niakhar (EB)	2025	4,55	8,35	655	13,5
Niakhar (NF)	230	0	7,95	85	0,7
Eau de puits					
(EB)	2033	44,5	7,75	600	0,84
(OI)	16	0	6,04	7	0,15
(NF)	352	1,9	7	112	0,59

(**EB:** avant traitement, **NF:** après nano filtration, **OI :** après osmose inverse)

Malgré ces avantages, la nanofiltration reste une technique particulièrement complexe sur le plan fondamental, puisqu'elle permet de travailler à des pressions plus faibles que dans le cas de l'osmose inverse. La difficulté théorique vient du fait qu'il s'agit d'une technique de transition entre l'osmose inverse et l'ultrafiltration, les deux mécanismes de transfert coexistent, s'ajoutent et interfèrent. Un gros effort de simplification de la modélisation des phénomènes est donc indispensable pour bien comprendre les mécanismes de transfert fondamentaux (Rumeau, 2004).

I-7-3 Procédés de précipitation

Ces procédés sont basés sur la formation de précipités de fluorures ou d'adsorption du fluor sur les précipités formés en ajoutant à l'eau à traiter un agent défluorant adéquat.

I-7-3-1 Coagulation floculation aux sels d'aluminium

Plusieurs études (Scott et al., 1937; Mazounie et Mouchet, 1984; Lagaude et al., 1988; N'dao et al., 1992; Youcef et Achour, 2001) ont montré l'efficacité du sulfate d'aluminium pour un traitement spécifique tel que la défluoruration des eaux. L'ensemble de ces travaux affirme que ce procédé est basé sur l'hydrolyse du sulfate d'aluminium et la formation d'un précipité $\text{Al}(\text{OH})_3$ ayant la capacité d'adsorber les ions fluor. La capacité de fixation du fluor sur l'hydroxyde d'aluminium, définie en mg de fluor fixé par mg d'aluminium dosé, augmente avec la teneur en fluorure de l'eau brute à dosage d'aluminium constant (Mazounie et Mouchet, 1984). Ce traitement ne peut atteindre un bon rendement de défluoruration que dans une gamme de pH se situant entre 6 et 7,5 et nécessite des doses élevées en sulfate d'aluminium, ce qui risque d'augmenter les teneurs en sulfate dissous dans l'eau traitée (Edgar, 1977 ; Mazounie et Mouchet, 1984 ; Lagaude et al., 1988, Youcef et Achour, 2001; Achour et Youcef, 2002). Compte tenu de l'importance des doses à mettre en oeuvre, ce procédé ne peut être économiquement envisagé que pour des eaux brutes ne présentant que d'assez faibles teneurs en fluorures (Mouchet et Mazounie 1984, Youcef et Achour, 2001). Ce qui est le cas des eaux du Sahara septentrional (Achour, 1990; Youcef, 1998, Tabouche, 1999).

Une étude antérieure (Youcef et Achour, 2001) que nous avons réalisée sur des eaux souterraines du sud algérien a permis de montrer que par le biais de ce procédé on peut atteindre des teneurs résiduelles en fluor largement inférieures aux normes (Figure 6). Toutefois, les doses de sulfate d'aluminium (280 à 560 mg/l) sont élevées et augmentent avec la teneur initiale en fluor des eaux à traiter.

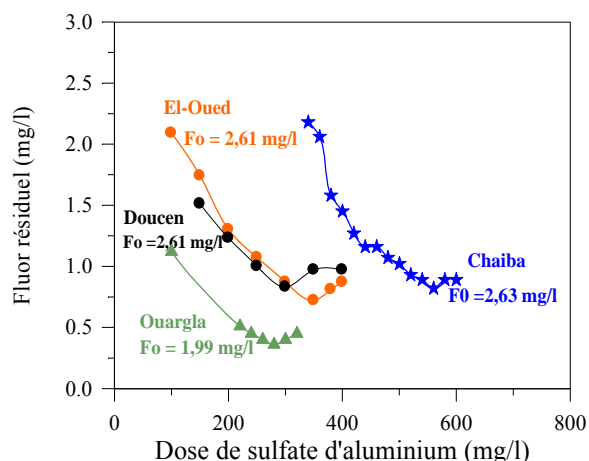


Figure 6: Evolution du fluor résiduel en fonction de la dose de sulfate d'aluminium (Youcef et Achour, 2001)

Les résultats du tableau 14 présentent des exemples d'utilisation de ce traitement. Au vu de ces résultats, il est évident qu'en plus d'un pouvoir défluorant efficace du sulfate d'aluminium, il se produit une diminution sensible du pH qui s'accompagne d'une chute du TAC et de l'annulation du TA. La dureté totale ne subit pas de variations sensibles, mais les concentrations finales de l'aluminium et des sulfates dans l'eau deviennent plus élevées par rapport à celles de l'eau brute. Il y'a lieu de s'assurer que la teneur résiduelle d' Al^{+3} en solution ne dépasse pas 0,2 mg/l selon la norme de l'OMS

Tableau 14 : Qualité des eaux défluorées par le sulfate d'aluminium

Mesures	Eau de forage FATICK (Sénégal)		Eau du réservoir de Doucen (Biskra, Algérie)	
	Eau brute	Eau traitée	Eau brute	Eau traitée
Dose du sulfate d'aluminium (mg/l)	0	750	0	300
F ⁻ (mg/l)	5,2	<1	2,61	0,83
pH	8,5	6,4	7,39	5,9
TA (°F)	1,6	0	0	0
TAC (°F)	52,1	2,1	12,4	2,8
TH (°F)	3,1	3	214	197
Aluminium (mg/l)	0,05	0,15	0	-
Sulfates (mg/l)	42	320	1833	1933
Référence	Lagaude et al., 1988		Youcef, 1998	

Le WAC ou le polychlorosulfate basique d'aluminium est un autre sel d'aluminium qui peut être utilisé dans le domaine de la défluoruration des eaux (Belle et Jersale, 1984, N'dao et al., 1992). Ce sel fournit de meilleurs résultats que le sulfate d'aluminium (facilité d'emploi,

clarification rapide de l'eau traitée, concentration finale plus faible en sulfates) (N'dao et al., 1992). Mais le WAC nécessite des doses très élevées pour le traitement (Figure 7), tout comme le sulfate d'aluminium, et accentue la charge en chlorures de plus 18 à 28 % par rapport à l'eau brute. Ce qui nécessite de tenir compte de la teneur initiale de ces chlorures. De plus, le prix élevé de ce réactif peut limiter son domaine d'application.

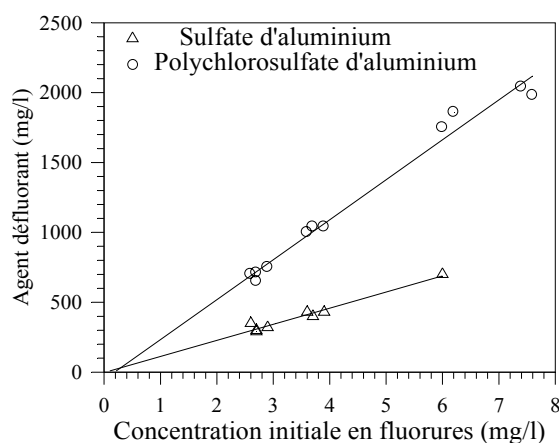


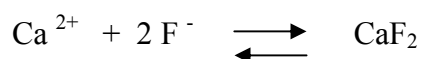
Figure 7 : Relation entre la concentration initiale en fluorures et la concentration en agent défluorant nécessaire pour obtenir une teneur résiduelle de l'ordre de 1 mg/l (N'dao et al., 1992)

I-7-3-2 Précipitation chimique à la chaux

Les premiers travaux dans ce domaine (Boruff, 1934 ; Scott et al, 1937) ont découvert que le fluor pouvait être éliminé partiellement par utilisation de la chaux. Ceci a été mis en évidence lors de l'analyse des échantillons d'eau après traitement d'adoucissement à la chaux au niveau de stations installées aux USA. Depuis, des recherches ont été entreprises afin de déterminer les conditions optimales de ce type de traitement.

Dans le cas des effluents industriels, les fluorures sont éliminés soit par le traitement au CaCl_2 qui doit être suivi d'une étape de neutralisation par l'ajout de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Rabosky et al., 1975; Edgar, 1977) ou par le traitement à la chaux seule (Rabosky et al., 1975) rajoutée sous forme de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ou de CaO .

L'introduction de ces sels aboutit à la réaction de précipitation des fluorures sous forme du précipité peu soluble CaF_2 (Edgar, 1977) (solubilité égale à 16 mg/l) suivant la réaction :



L'ajout de sels de calcium permet l'abattement de teneurs élevées en fluorures mais, les teneurs résiduelles en fluorures restent parfois supérieures aux normes. Ce qui nécessite une autre étape de défluoruration tel qu'un traitement complémentaire par les sels d'aluminium et les polyélectrolytes ou l'alumine activée (Rabosky et al., 1975).

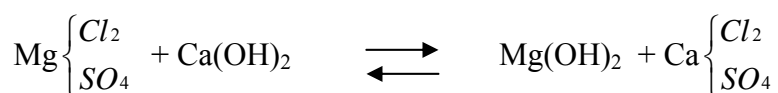
Pour les eaux de consommation moyennement chargées en fluorures, d'une dureté excessive et chargées en magnésium, la défluoruration par précipitation chimique à la chaux semble être intéressante (Finkbeiner, 1938; Youcef, 1998; Achour et Youcef, 2001; Mazounie et Mouchet, 1984). Car en parallèle ou d'une manière compétitive à celle de la précipitation de CaF_2 , il se produit l'adsorption du fluor sur un précipité peu soluble (Solubilité de 0,3 méq/l à 15° C) qui est la magnésie, chargée positivement dans le domaine de pH de son existence (Brodsky et Zdenek, 1971; Semerjian et al., 2002).

Rappelons que les réactions globales de la formation de l'hydroxyde de magnésium lorsqu'on introduit la chaux dans l'eau sont les suivantes (Degrémont, 1989) :



Cette réaction s'amorce à un pH de 9,8 pour se terminer à un pH de 11,3 (Richard et Hourtic, 1976).

Quand le magnésium est lié aux ions chlorures et sulfates, l'hydroxyde de magnésium précipite suivant la réaction (Degrémont, 1989):



La première station de défluoruration des eaux de consommation par précipitation chimique à la chaux a été mise, en fonctionnement en juin 1936 au village Bloomdal en Ohio (USA) (Finkbeiner, 1938). La teneur de l'eau en fluorures a été réduite de 2,2 mg/l à 1,2 mg/l par adoucissement à la chaux et par ajout de sulfate d'aluminium comme adjuvant. Cette réduction du fluor a été suivie d'une élimination de 46 mg/l de magnésium qui représentait initialement 9 % de la dureté totale.

D'après Mazounie et Mouchet (1984), une décarbonatation à la chaux sans précipitation de magnésium s'accompagne d'une réduction simultanée de la teneur en fluorures de l'eau brute de l'ordre de 20 %. Ce pourcentage augmente lorsque la réaction de précipitation de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ s'amorce jusqu'à l'élimination de 60 % de magnésium initial.

En Algérie, quelques rares travaux expérimentaux réalisés sur des eaux du sud du pays ont montré l'efficacité de la défluoruration par précipitation chimique à la chaux. Certains

résultats regroupés dans le tableau 15 indiquent que la défluoruration par précipitation chimique à la chaux mène à une utilisation de doses importantes de chaux afin d'atteindre des teneurs en fluor conformes aux normes. Ceci entraîne l'augmentation du pH de l'eau produite (pH supérieur à 10) et oblige à une recarbonatation ultérieure. La production de grands volumes de boues nécessite un traitement spécifique de déshydratation et une certaine prudence lors de leur stockage en décharge. Cependant, ce procédé provoque en même temps une élimination partielle de la dureté ainsi que de la conductivité. De plus, la chaux représente le produit chimique le moins onéreux parmi les produits susceptibles d'être utilisés pour la défluoruration des eaux (Youcef, 1998; Achour et Youcef, 2001).

Tableau 15 : Résultats des essais de défluoruration optimale des eaux testées en Algérie
(**EB** : Eau brute, **ET**: Eau traitée)

	El Oued (ville)		Bayada (ElOued)		El Oued (ville)		Doucen (Biskra)	
	EB	ET	EB	ET	EB	ET	EB	ET
Fluor (mg/l)	2,17	0,6	2,88	0,94	1,92	0,63	2,61	0,41
Magnésium (mg/l)	103	-	67	-	125	-	134	82
pH	7	10,3	7,2	11,3	7,6	10,7	7,39	10,42
Conductivité (mS/cm)	-	-	-	-	-	-	2,86	2,80
Minéralisation (mg/l)	-	-	-	-	2932	1792	-	-
Dose de chaux (mg/l)	300		500		300		400	
Référence	Guesseir, 1976				Achour ,1990		Youcef ,1998	

Selon nos travaux antérieurs (Achour et Youcef, 1996; Youcef, 1998), l'élimination du fluor était fortement dépendante de la teneur initiale en cet élément. Le procédé devenait par ailleurs peu intéressant pour de fortes teneurs en fluor dépassant globalement 5 à 6 mg/l. Il s'est avéré possible par le biais de la précipitation chimique à la chaux de ramener les teneurs en fluor à une valeur conforme aux normes à condition que l'eau soit faiblement ou moyennement fluorée et qu'elle contienne suffisamment de magnésium. Dans le cas contraire, on peut avoir recours à l'utilisation d'adjuvants tel que le chlorure ferrique ou le sulfate d'aluminium (Youcef, 1998). L'efficacité des deux adjuvants a été testée sur solutions synthétiques contenant 3,25 mg de fluor /litre et 98 mg de Mg^{2+} / litre (Tableau 16).

Tableau16: Résultats optima de la défluoruration par précipitation chimique à la chaux en présence d'un adjuvant (Youcef, 1998).

	Adjuvant utilisé	
	Al ₂ (SO ₄) ₃ , 18 H ₂ O	FeCl ₃ , 6 H ₂ O
Dose de l'adjuvant (mg/l)	4	6
Dose de chaux (mg/l)	300	300
Rendement après traitement à la chaux seule (%)	73,85	73,85
Rendement après traitement à la chaux en présence de l'adjuvant (%)	75,69	78,15

Toutefois, l'efficacité de la précipitation chimique à la chaux peut être influencée de façon variable par la présence de bicarbonates et par la température du milieu (Youcef, 1998; Achour et Youcef, 1996; Youcef et Achour, 1996). L'augmentation du taux de bicarbonates n'améliorait le rendement de défluoruration que pour une gamme très étroite de concentration en HCO₃⁻. Cette amélioration peut se lier essentiellement au phénomène d'entraînement des ions fluorures par des cristaux de carbonate de calcium précipités sous l'action de la chaux. L'augmentation de la température durant le traitement a une influence positive sur l'amélioration du rendement d'élimination du fluor. Au-delà de 30 °C, le traitement devient moins intéressant. Ceci a été expliqué par le fait que l'adsorption sur Mg(OH)₂ étant un processus exothermique, son déroulement est défavorisé par une élévation de la température. De plus, les eaux souterraines de la région étudiée contiennent des teneurs assez importantes en silice (10 à 40 mg/l) qui pourraient entrer en compétition avec le fluor pour les sites de la magnésie formée.

Le schéma d'une installation de défluoruration des eaux souterraines du Sahara septentrional par précipitation chimique à la chaux a été proposé (Youcef, 1998; Achour et Youcef, 2001). Cette installation peut être conçue de la même manière que celle de l'adoucissement ou de décarbonatation à la chaux en prévoyant une série de postes de traitement représentés sur la figure 8.

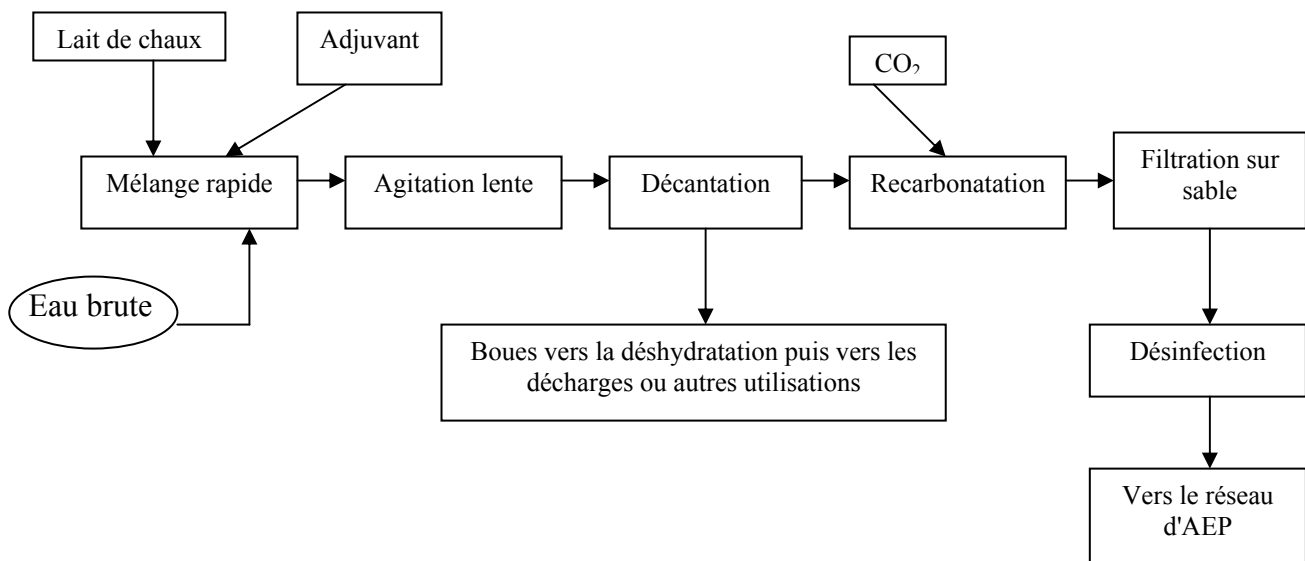


Figure 8: Schéma d'installation de défluoruration par précipitation chimique à la chaux (Youcef, 1998; Achour et Youcef, 2001)

I-8 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons présenté les propriétés générales du fluor et ses effets sur l'être humain. Il peut avoir à faibles doses un effet bénéfique dans la prévention contre la carie dentaire. Cependant, à doses excessives, il peut causer des effets toxiques aigus ou chroniques. La fluorose endémique (atteinte du système dentaire et osseux) d'origine hydrique semble affecter en effet une bonne partie des habitants du sud algérien, plus spécialement la zone orientale du Sahara septentrional. Cette fluorose serait due à la consommation abondante de certains aliments riches en fluor tel que les dattes et le thé et surtout à l'eau de boisson. Ces eaux sont caractérisées par une dureté excessive, de fortes teneurs en magnésium et une minéralisation importante. Les concentrations en fluor dépassent dans la plupart des cas les normes de potabilité, notamment pour les eaux de consommation.

Pour lutter contre cette intoxication, il s'est avéré que la seule solution était le traitement des eaux de consommation afin d'atteindre une teneur en fluor conforme aux normes.

Après avoir présenté une synthèse bibliographique sur les procédés les plus reconnus pour la défluoruration des eaux, il est devenu évident que certaines techniques permettent d'aboutir à un bon rendement de défluoruration mais présentent quelques inconvénients tel que des pertes progressives du pouvoir d'élimination du matériau utilisé, une modification inadmissible des

caractéristiques physico-chimiques de l'eau traitée, un déroulement compliqué du procédé ou un coût élevé de traitement.

Pour une eau moyennement chargée en fluorures, d'une dureté excessive et chargée en magnésium, comme c'est le cas pour les eaux de la région d'étude (Sahara septentrional), nous pourrions tester la précipitation chimique à la chaux et la coagulation floculation au sulfate d'aluminium ainsi que l'utilisation de la bentonite comme adsorbant. Ces choix peuvent être justifiés par les caractéristiques physico-chimiques des eaux du sud algérien et de la disponibilité des réactifs défluorants requis pour l'application des procédés cités précédemment. Il faut également souligner la relative simplicité de la mise en œuvre de ces techniques comparées aux techniques membranaires ainsi que leurs coûts moindres.