



HAL
open science

Performances des procédés physico-chimiques et membranaires pour l'élimination des ions fluorure dans les eaux de forage : application aux eaux tunisiennes

Anis Ben Nasr

► **To cite this version:**

Anis Ben Nasr. Performances des procédés physico-chimiques et membranaires pour l'élimination des ions fluorure dans les eaux de forage : application aux eaux tunisiennes. Génie des procédés. Université Claude Bernard - Lyon I; Université de Sfax (Tunisie), 2013. Français. NNT : 2013LYO10181 . tel-01045117

HAL Id: tel-01045117

<https://theses.hal.science/tel-01045117>

Submitted on 24 Jul 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Thèse en co-tutelle

Présentée pour l'obtention du grade de

DOCTEUR EN CHIMIE

Par
ANIS BEN NASR

Directrices de thèse: Catherine CHARCOSSET/ Raja BEN AMAR

Sujet : PERFORMANCES DES PROCEDES PHYSICO-CHIMIQUES ET MEMBRANAIRES POUR L'ELIMINATION DES IONS FLUORURE DANS LES EAUX DE FORAGE: APPLICATION AUX EAUX TUNISIENNES

Soutenu le: 04/10/2013 devant le jury :

| | | |
|----------------------|---|---------------------|
| Abdelhamid BEN SALAH | Professeur, FSS | Président |
| Béchir HAMROUNI | Professeur, FST | Rapporteur |
| Abdelhadi LHASSANI | Professeur, Faculté des Sciences de Fes | Rapporteur |
| Khaled WALHA | Maître de Conférences, FSS | Examineur |
| Denis MANGIN | Professeur, UCB Lyon 1 | Membre |
| François PUEL | Maître de Conférences, UCB Lyon1 | Membre |
| Raja BEN AMAR | Professeur, FSS | Directrice de thèse |
| Catherine CHARCOSSET | Directrice de Recherches, UCB Lyon 1 | Directrice de thèse |

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je tiens à remercier Monsieur le Professeur Abdelhamid BEN SALAH qui m'a honoré de surcroît en acceptant la présidence du jury.

J'ai l'honneur en outre de remercier les Professeurs Béchir HAMROUNI et Adbelhadi LHASSANI qui se sont acquittés de la délicate tâche de rapporteur cette thèse.

Toute ma gratitude s'adresse aussi à Monsieur Khaled WALHA, pour toute l'aide que vous m'avez apportée. Merci aussi de vos conseils fructueux tout au long de la thèse et qui m'a fait l'honneur d'examiner ce travail et de participer à la soutenance de cette thèse.

Je voudrais également exprimer ma gratitude à Monsieur le Professeur Denis MANGIN et Monsieur François PUEL pour toute l'aide que vous m'avez apporté, les discussions fructueuses que nous avons eues, et votre grande gentillesse durant mon séjour à Lyon.

J'exprime mes profonds remerciements à mes deux directrices de thèse, Madame le Professeur Raja BEN AMAR et Madame Catherine CHARCOSSET, qui m'ont permis de prendre part à cette collaboration et qui m'ont guidé tout au long de ce travail. Merci de votre confiance, patience et soutien. Merci aussi pour les coups de gueules qui, loin de me décourager, m'ont redonné confiance et m'ont permis de terminer ce travail.

A mes collègues du Laboratoire des Sciences des Matériaux et Environnement de l'Université de Sfax et du Laboratoire d'Automatique et de Génie des Procédés de l'Université Claude Bernard Lyon 1, comme à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin, j'adresse toute ma gratitude et ma reconnaissance.

Résumé en Français:

La problématique de l'élimination de l'excès d'ions fluorure présents dans les eaux de forage destinées à la consommation humaine peut être résolue en utilisant plusieurs méthodes. Dans cette thèse, les procédés testés sont : l'adsorption sur des particules d'os de seiche, l'adsorption sur des particules de calcite en présence d'acide acétique, la nanofiltration et l'échange d'ions. L'objectif est d'optimiser les différents procédés pour des solutions modèles en ions fluorure, puis de réaliser pour ces conditions optimales le traitement d'une eau de forage tunisienne. La concentration limite en ions fluorure imposée par la WHO est de 1.5 mg.L^{-1} .

Les essais d'adsorption en utilisant l'os de seiche, disponible en Tunisie, sont simples à mettre en œuvre et permettent des traitements à petite échelle avec des coûts très compétitifs en utilisant un matériau non toxique. La défluoration de l'eau souterraine avec l'os de seiche présente une concentration résiduaire en fluorure de $1,3 \text{ mg.L}^{-1}$ (TR = 61,5%).

Dans le cas de la précipitation des ions fluorures sous forme de fluorite suivi de microfiltration, l'addition d'acide acétique aux particules de calcite (CaCO_3) favorise l'élimination des ions fluorure. La défluoration de l'eau souterraine montre que l'eau traitée présente une concentration résiduaire en fluorure de $1,24 \text{ mg.L}^{-1}$ (TR = 53,7%).

En utilisant une résine échangeuse d'ions Purolite A520E, la défluoration de l'eau souterraine montre que l'eau traitée présente une concentration résiduaire en fluorure de $1,2 \text{ mg.L}^{-1}$ (TR = 54%). La nanofiltration permet de traiter des volumes importants d'eau et les taux de rétention des ions fluorure sont satisfaisants (88% et 57%).

Titre en anglais:

Performances of physico-chemical and membranes processes for the elimination of fluoride ions in drilling waters: application to tunisian waters.

Résumé en Anglais:

The issue of the removal of excess fluoride ions present in well water for human consumption can be solved using several methods. In this PhD thesis, four processes have been tested: adsorption using cuttlefish bone particles, adsorption on calcite particles with acid acetic addition, nanofiltration and ion exchange. The aim is to optimize the different processes by using model solutions of fluoride ions, and to treat a Tunisian groundwater at these optimal conditions. The limiting concentration given by the WHO is $1,5 \text{ mg.L}^{-1}$.

The adsorption using cuttlefish bone, available in Tunisia, is simple to implement and provides treatment at small scale with very competitive costs by using a non-toxic material. Defluorination of groundwater shows that the water treated with cuttlefish bones has a residual fluoride concentration of 1.3 mg L^{-1} (TR = 61.5%).

In the case of precipitation of fluoride ions in the form of fluorite followed by microfiltration, the addition of acetic acid to the particles of calcite (CaCO_3) promotes the removal of fluoride. Defluorination groundwater shows that the treated water has a residual fluoride concentration of 1.24 mg L^{-1} (TR = 53.7 %).

Using a ion exchange resin Purolite A520E, defluorination groundwater shows that water treated has a residual fluoride concentration of 1.2 mg L^{-1} (TR = 54%). Nanofiltration is particularly interesting as it allows the treatment of large volumes. The retention of fluoride ions are again satisfactory (88% et 57%).

Mots clés en français:

Ions fluorure, procédé physicochimique, traitement des eaux, eaux tunisiennes, procédé membranaire, adsorption, précipitation, nanofiltration.

Discipline:

Chimie

Mots clés en Anglais:

Fluoride ions, physicochemical process, water treatment, Tunisian waters, membrane process, adsorption, precipitation, nanofiltration.

Intitule et adresse de L'U.F.R. ou du Laboratoire:

Laboratoire d'Automatique et de Génie des Procédés, bât 308G ESCPE-Lyon 2ème étage -Bâtiment CPE, 43 Boulevard du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex

LISTE DES ABREVIATIONS

MF: Microfiltration

UF: Ultrafiltration

NF: Nanofiltration

OI: Osmose inverse

ED: Électrodialyse (ED)

Da: Dalton

TR: Taux de rétention

Y: Taux de conversion

FRV: Facteur de réduction volumique

PTM: Pression transmembranaire

V_r, V_p : Volumes de rétentat et de perméat respectivement obtenus en fin du traitement

WP: Perméabilité à l'eau

WP_a, WP_b : Perméabilité à l'eau de la membrane NF respectivement après et avant filtration

DRX: Diffraction des rayons X

MEB: Microscopie électronique à balayage

MS: Matière sèche

SOMMAIRE

| Titre | Page |
|---|--------|
| Page de garde | 1 |
| Remerciements | 2 |
| Page liminaire | 3 |
| Liste des abréviations | 5 |
| Sommaire | 6 |
| Introduction générale | 9 |
| Chapitre I: Étude Bibliographique | 12 |
| I. Introduction | 13 |
| II. Le fluor | 13 |
| II.1. Carte d'identité | 13 |
| II.2. Sources naturelles de fluor | 14 |
| II.3. Fluorure dans l'eau et norme | 14 |
| II.4. Métabolisme du fluor | 16 |
| III. Intoxication au fluor | 17 |
| III.1. Intoxication aiguë | 17 |
| III.2. Intoxication chronique | 17 |
| III.2.1. Au niveau osseux | 17 |
| III.2.2. Au niveau nerveux | 18 |
| III.2.3. Au niveau rénal | 18 |
| III.2.4. Au niveau dentaire | 18 |
| IV. La fluorose dentaire | 18 |
| IV.1. Définition | 18 |
| IV.2. Classification | 19 |
| V. La fluorose osseuse | 20 |
| VI. Procédés de défluoration des eaux | 21 |
| VI.1. Introduction | 21 |
| VI.2. Défluoration par procédés physico-chimiques | 22 |
| VI.2.1. Adsorption | 22 |
| 1) Principe | 22 |
| 2) Isotherme d'adsorption | 22 |
| a. Isotherme de Langmuir | 22 |
| b. Isotherme de Freundlich | 23 |
| 3) Application à l'élimination des ions fluorure | 23 |
| VI.2.2. Précipitation | 25 |
| 1) Principe | 25 |

| | |
|--|----|
| 2) Application à l'élimination des ions fluorure | 25 |
| VI.2.3 Echange d'ions | 26 |
| 1) Principe | 26 |
| 2) Application à l'élimination des ions fluorure | 27 |
| VI.3. Défluoration par procédés membranaire | 27 |
| VI.3.1. Généralités sur les procédés de séparation par membranes | 27 |
| VI.3.2. Caractérisation des membranes | 28 |
| VI.3.2.1. Perméabilité | 28 |
| VI.3.2.2. Seuil de coupure | 29 |
| VI.3.2.3. La sélectivité | 29 |
| VI.3.2.4. Taux de conversion | 29 |
| VI.3.2.5. Facteur de réduction volumique (FRV) | 30 |
| VI.3.3. Procédés membranaires pour la défluoration des eaux | 30 |
| VI.3.3.1. La nanofiltration NF | 30 |
| 1) Principe | 30 |
| 2) Application à l'élimination des ions fluorure | 31 |
| VI.3.3.2. L'osmose inverse OI | 31 |
| VI.3.3.3. Electrodialyse | 33 |
| 1) Principe | 33 |
| 2) Application à l'élimination des ions fluorure | 33 |
| VI.3.4. Facteurs qui déterminent l'efficacité d'un procédé de filtration | 34 |
| VI.3.5. Modes de filtration | 34 |
| VI.3.6. Les membranes | 36 |
| VI.3.7. Phénomènes limitant la filtration membranaire | 38 |
| VI.3.7.1. L'adsorption | 38 |
| VI.3.7.2. Le colmatage | 38 |
| VII. Conclusion | 39 |
| Chapitre II: Matériels & Méthodes | 40 |
| I. Matériels | 41 |
| I.1. Les eaux utilisées | 41 |
| I.2. Réactifs | 41 |
| I.3. Analyse des ions fluorure | 41 |
| I.4. Caractéristique de l'os de sèche | 42 |
| I.5. Dispositif expérimental de microfiltration | 42 |
| I.6. Caractéristiques physico-chimique des résines | 43 |
| I.7. Dispositif expérimental de Nanofiltration | 44 |
| I.8. Caractéristiques des membranes | 45 |
| I.9. Analyse par diffraction aux rayons X | 45 |
| I.10. Analyse par Microscopie électronique à balayage (MEB) | 46 |
| I.11. Analyse par chromatographie ionique | 46 |
| II. Méthodes | 46 |
| II.1. Méthode d'analyse des ions fluorure | 46 |
| II.2. Régénération des membranes (méthode de nanofiltration) | 47 |
| II.3. Mode opératoire de chromatographie ionique | 47 |
| II.4. Mesure du pH | 48 |
| II.5. Matière sèche | 48 |
| II.6. Détermination du titre hydrotimétrique (TH) | 48 |

| | |
|--|-----|
| II.7. Détermination du titre hydrotimétrique calcique (THCa) | 49 |
| II.8. Titre Alcalimétrique Complet (TAC) | 49 |
| Chapitre III: Etude Expérimentale | 51 |
| I. Introduction | 52 |
| II. Défluoration des eaux | 53 |
| II.1. Défluoration des eaux par adsorption | 53 |
| II.1.1. Caractérisation de l'adsorbant: os de seiche | 53 |
| II.1.2. Etude de l'adsorption des ions fluorure | 56 |
| II.1.2.1. Effet du temps de contact | 57 |
| II.1.2.2. Effet du pH | 58 |
| II.1.2.3. Effet de la quantité d'adsorbant | 59 |
| II.1.2.4. Effet de la concentration initiale en fluorure | 60 |
| II.1.2.5. Effet de l'ajout de quelques ions sur l'adsorption des ions fluorure | 61 |
| II.1.2.6. Défluoration des eaux naturelles | 61 |
| II.1.3. Désorption des fluorures et régénération de l'adsorbant | 62 |
| II.2. Défluoration des eaux par précipitation suivie de microfiltration | 63 |
| II.2.1. Dissolution de CaCO_3 et précipitation de CaF_2 | 63 |
| II.2.2. Effet du temps de contact | 65 |
| II.2.3. Influence de la concentration d'acide acétique | 66 |
| II.2.4. Influence de la concentration initiale en fluorure | 68 |
| II.2.5. Effet de l'ajout de calcite | 69 |
| II.2.6. Analyse par Diffraction des rayons X (DRX) | 70 |
| II.2.7. Analyse par SEM-EDS | 71 |
| II.2.8. Microfiltration | 74 |
| II.2.9. Défluoration de l'eau souterraine Tunisienne de la région de Gafsa | 75 |
| II.3. Défluoration des eaux par résine échangeuse d'ions | 76 |
| II.3.1. Description des essais | 76 |
| II.3.1.1. Effet du temps d'agitation | 77 |
| II.3.1.2. Effet de la dose en résine | 78 |
| II.3.1.3. Influence de la concentration initiale en fluorure | 78 |
| II.3.1.4. Influence des ions sulfate et hydrogénocarbonate sur les performances de la résine | 79 |
| II.3.2. Mécanisme d'adsorption-désorption | 80 |
| II.3.3. Isothermes d'adsorption | 81 |
| II.3.4. Modélisation des isothermes d'adsorption | 81 |
| II.3.4.1. Modélisation par le modèle de Langmuir | 82 |
| II.3.4.2. Modélisation par le modèle de Freundlich | 82 |
| II.3.5. Défluoration de l'eau souterraine Tunisienne de la région de Gafsa | 85 |
| II.4. Défluoration des eaux par nanofiltration | 85 |
| II.4.1. Détermination de la perméabilité à l'eau | 85 |
| II.4.2. Traitement par nanofiltration de la solution de fluorure | 86 |
| II.4.3. Effet de calcium, de chlorure et de sulfate sur la rétention des fluorures | 90 |
| II.4.4. Défluoration de l'eau souterraine tunisienne de la région de Gafsa | 91 |
| Conclusion générale | 94 |
| Références bibliographiques | 97 |
| Annexes | 103 |

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

En Tunisie, les eaux souterraines constituent la principale source d'alimentation en eau potable malgré l'apport des lacs et des barrages. Elles sont, en général, dénuées de pollutions organique et microbiologique. Malgré leur rôle de filtre, les couches géologiques traversées par l'eau entraînent la plupart du temps sa contamination par les minéraux issus des roches traversées. L'eau ainsi stockée au niveau des nappes, bien que débarrassée d'une grande partie des impuretés, contient des éléments qui, au-delà d'une certaine teneur, compromettent considérablement ses qualités d'eau potable.

De nombreux pays, en particulier les producteurs de phosphates tels que la Tunisie, le Maroc, l'Algérie et le Sénégal, sont confrontés à un excès de fluorure dans l'eau potable. Dans le sud de la Tunisie, les nappes de la région de Gafsa en particulier (Metlaoui, Omlarayeres et Redayef), renferment des eaux à fortes concentrations en fluorures, environ 2 à 4 mg.L⁻¹ qui dépassent celle fixée par l'OMS (1,5 mg.L⁻¹).

Des conséquences sont alors observées sur la santé des populations de ces régions. En effet, si à faibles doses, le fluor prévient la carie dentaire, à fortes doses (> 1,5 mg.L⁻¹), il entraîne des problèmes tels que la fluorose dentaire et osseuse. Plusieurs procédés de réduction de la teneur en fluorure pour la ramener aux normes fixées par l'OMS ont été appliqués dans certains pays tel que le Sénégal. En Tunisie, aucun traitement n'a été appliqué jusqu'à aujourd'hui.

L'objectif de ce travail réside à trouver des solutions qui permettent de réduire de façon conséquente les teneurs en fluorures dans les eaux souterraines Tunisiennes. L'approche sera basée sur une analyse bibliographique des techniques jusqu'à présent adoptées, ce qui permettra d'avoir une vision complète afin de choisir les solutions qui conviennent tout en tenant compte du contexte socio-économique.

Le mémoire s'articule autour de trois chapitres principaux:

Le chapitre I est consacré à une étude bibliographique sur les problèmes liés au fluor et aux différents procédés de défluoration.

Dans le chapitre II, les différentes méthodes et matériels utilisés pour effectuer les essais de défluoration seront décrits.

Enfin le chapitre III concernera la présentation ainsi que la discussion des résultats obtenus.

Quatre techniques ont été étudiées: L'adsorption sur un milieu poreux naturel tunisien (os de seiche), la précipitation de la fluorite en utilisant le carbonate de calcium commercial en présence d'acide acétique suivie de microfiltration, l'échange d'ions sur une résine commerciale Purolite A-520E et enfin la nanofiltration en utilisant des membranes organiques spirales de type NF5 et NF9.

CHAPITRE I:
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Introduction

Le fluor est un élément chimique présentant un grand intérêt dans la prévention de la carie dentaire. 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 de fluor dans l'eau comme la nanofiltration, l'électrodialyse, l'adsorption, la précipitation et les résines échangeuses d'ions.

II. Le fluor

II.1. Carte d'identité

Le fluor est le treizième élément en abondance de la croûte terrestre [1], de symbole F, de numéro atomique $Z = 9$, de poids atomique $A = 19$. C'est le premier élément de la famille des halogènes, le fluor doit sa très forte réactivité à 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 est, de ce fait, l'élément le plus électronégatif et se trouve rarement sous sa forme de gaz verdâtre très toxique et irritant qui a été isolé par le chimiste français HENRI MOISSAN en 1886 [2,3].

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 verres, ainsi que dans la production de matières plastiques et isolantes [4].

II.2. Sources naturelles de fluor

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, la fluorapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$) et les phosphates.
- Sous forme de particules détachées des sols et entraînées dans l'atmosphère par les vents ambiants. Ces particules contenant du fluor seront véhiculées dans les eaux naturelles.
- 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 [5,6].

II.3. Fluorure dans l'eau et norme

Le fluor est un constituant habituel des aliments et de l'eau, la quantité moyenne de fluorures ingérés quotidiennement chez l'adulte à partir de l'eau et de l'alimentation varie de 1 à 4 mg. L'eau contient des fluorures en proportion variable, généralement moins de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$, jusqu'à plus de 10 à 15 mg.L^{-1} dans certaines zones d'endémie [7]. La figure 1 montre que les pays qui sont confrontés aux problèmes de fluor se trouvent surtout dans l'Amérique du sud (Argentine, Chili), nord Afrique (Tunisie, Egypte, Maroc), l'Asie (Inde, Chine), l'Europe (Russie) et l'Australie.

Il est estimé qu'une absorption journalière de 20 à 80 mg de fluorures pendant 10 à 20 ans peut provoquer une fluorose très invalidante. Les premiers signes d'hyperminéralisation peuvent cependant apparaître après deux à quatre ans d'exposition [8].

En Tunisie et plus généralement en Afrique du Nord, la fluorose est provoquée par l'absorption d'un excès de fluorure. L'eau n'est pas la seule cause, car certains végétaux sont aussi très riches en fluorure (six tasses de thé ingérées correspondent approximativement à 1,8 à 2 mg de fluorure).

La contamination des eaux et des végétaux est attribuée à la présence de gisements de phosphates (calcaires phosphatés pouvant contenir des proportions importantes de

fluoroapatite). La cartographie des teneurs en fluor des eaux tunisiennes (figure 2) indique que les fortes teneurs en fluor se localisent dans les zones de gisements de phosphate. La norme admise varie dans un domaine de concentration de 0,7 à 1,5 mg.L⁻¹ pour des températures de 12 à 25 °C [9].

II.4. Métabolisme du fluor

L'ingestion du fluor est suivie par les phases métaboliques suivantes [11]:

- ❖ 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 intertissulaires 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.

La figure 3 illustre les principaux facteurs qui agissent sur l'absorption de fluorure

III. Intoxication au fluor

III.1. Intoxication aiguë

L'ingestion d'une grande quantité de fluor durant une courte durée peut être à l'origine d'intoxication aiguë [13]. Cette intoxication se traduit par une nausée, des vomissements, une sudation interne, des convulsions, des troubles respiratoires et cardiaques, des douleurs abdominales, une perte de connaissance et de rares cas de décès [14].

III.2. Intoxication chronique

L'intoxication chronique est plus répandue que l'intoxication aiguë. Cette intoxication est observée principalement chez les populations au voisinage des industries de raffinage de l'aluminium.

Les manifestations générales d'intoxication chronique par le fluor sont principalement :

- ❖ Altération au niveau du squelette,
- ❖ Troubles nerveux,
- ❖ Altération de la fonction rénale,
- ❖ Manifestation dentaires [13].

Les troubles n'apparaissent qu'à la suite d'ingestion prolongée et à des doses élevées de fluor (7 à 10 mg.L⁻¹) [6].

III.2.1. Au niveau osseux: Les études ont montré que le fluor ne peut diffuser que dans l'os en développement et en remodelage essentiellement chez l'enfant.

Les altérations au niveau du squelette sont:

- ❖ Ostéosclérose avec fractures spontanées et déformations [14],
- ❖ Augmentation de la densité osseuse (côtes, os pelviens),
- ❖ Calcification des insertions des ligaments,
- ❖ Structure anarchique des trabéculations osseuses,
- ❖ Retentissement des espaces médullaires et épaissement des corticales,
- ❖ Diminution de la production des éléments figurés du sang par la moelle osseuse [13,14].

III.2.2. Au niveau nerveux [6]: Une compression des racines nerveuses est notée, elle est la conséquence directe de l'ostéosclérose et se manifeste par :

- ❖ Des douleurs irradiantes,
- ❖ Des paresthésies,
- ❖ La rigidité vertébrale.

III.2.3. Au niveau rénal [15]: Une rupture de l'équilibre des séquences d'absorption et d'excrétion est observée.

III.2.4. Au niveau 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 fluorotiques.

IV. La fluorose dentaire

IV.1. Définition

La fluorose dentaire est un trouble spécifique de la formation des dents qui résulte d'un apport excessif de fluorures durant la période de développement dentaire. Il est généralement admis que le risque de fluorose dentaire apparaît au-delà de 4mg par jour [15].

Sur le plan clinique, la fluorose dentaire se caractérise par la présence de tâches opaques et ternes sur l'émail qui peut être strié, moucheté ou piqueté ou prendre une coloration jaune à marron foncé.

Les dents atteintes peuvent présenter une nette accentuation des périkymaties de dent et dans les cas les plus graves, des fosses isolées et des zones plus étendues d'hypoplasie de l'émail, si bien que la morphologie normale de la dent disparaît [16, 17].

Selon Horowitz [18] la fluorose est une hypoplasie ou une hypominéralisation de l'émail ou de la dentine de la dent produite par l'ingestion chronique en quantité excessive de fluor durant la période de développement dentaire [19,20].

IV.2. Classification

Il existe de nombreux indices différents aux quels certains chercheurs ont apporté des modifications.

Les indices les plus utilisés sont :

- ❖ Indice de Dean : appréciation de la surface humide de l'émail (effets cosmétiques dans des conditions « real life »). Cet indice a été repris par L'OMS en 1950 [14].

- ❖ Indice de Thylstrup-Fejerskov (TFI) : appréciation de la surface sèche de l'émail, établie après comparaison entre les données histologiques et cliniques.

- ❖ Tooth Surface Index of Fluorosis (TSIF).

- ❖ Community Fluorosis Index (Indice communautaire de fluorose) (CFI): établie dès 1942 par Dean.

L'indice prend en compte le degré de fluorose le plus élevé en bouche (Figure 4 a-e):

- ✓ Normal = 0

- ✓ Douteuse = 0,5

- ✓ Très léger = 1

- ✓ Moyen =2

- ✓ Sévère = 3

- ❖ Developmental Defects in Enamel (DDE) : cet indice est également utilisé pour d'autres modifications de l'émail, par exemple en cas de traumatismes [21].

V. La fluorose osseuse

La fluorose osseuse résulte d'une intoxication prolongée par de fortes quantités de fluor. Les voies d'intoxication sont dominées par la voie hydrotellurique endémique ou sporadique, ainsi que l'inhalation prolongée de poussières ou de vapeurs fluorées responsables de la fluorose professionnelle. Des cas secondaires à la consommation de

végétaux riches en fluor tels que le thé et à l'administration prolongée de médicaments riches en fluor ont été rapportés [22, 23].

La fluorose osseuse est souvent cliniquement latente et découverte par radiologie. Chez un patient, les principaux signes cliniques sont les douleurs osseuses périphériques qui sont souvent probablement masquées par les douleurs neuropathiques et les déformations osseuses des os longs avec une augmentation du risque de fracture par fragilité osseuse.

La figure 5 montre une personne atteinte de fluorose osseuse

VI. Procédés de défluoration des eaux

VI.1. Introduction

Plusieurs travaux décrivant des procédés de défluoration des eaux ont été mentionnés (Pontié et al. [9]). Cependant, de nombreux pays tels que la Suisse, les Etats-Unis et le Japon ont adopté une attitude préventive face à la carie dentaire en effectuant la fluoruration de plusieurs produits de consommation tels que le sel, le lait, les comprimés mais aussi l'eau. Ces pratiques sont cependant très critiquées de nos jours. Nous exposerons plus particulièrement les méthodes relatives à la réduction du taux de fluorures dans les eaux de consommation. Elles sont essentiellement de type physico-chimiques et membranaires.

VI.2. Défluoration par procédés physico-chimiques

VI.2.1. L'adsorption

4) Principe

L'adsorption d'une substance par un solide est la fixation de façon plus ou moins irréversible des molécules du soluté en contact avec la surface de ce solide sans qu'il y ait réaction chimique entre eux. C'est un phénomène rapide qui aboutit à un équilibre entre la substance adsorbée et celle restant en solution. L'équilibre dépend de la concentration du soluté et de la surface du corps adsorbant [24-25]. Il existe deux types d'adsorption:

❖ L'adsorption physique, réversible, qui ne modifie pas l'identité chimique des molécules adsorbées.

❖ L'adsorption chimique, irréversible, qui se caractérise par des liaisons chimiques entre l'adsorbat et des sites d'adsorption spécifique.

Il s'agit ainsi d'un phénomène de surface qui, dans le cas de la défluoration, peut être réalisé sur un lit de particules. Ce procédé est bien adapté à l'élimination spécifique des fluorures mais nécessite de maîtriser le pH du milieu. La capacité d'adsorption dépend de la surface spécifique du matériau, de la nature de la liaison adsorbant-adsorbat, du temps de contact, du pH et de la concentration initiale en fluorures.

Des études de défluoration des eaux en utilisant plusieurs adsorbants comme l'hydroxyde d'aluminium, le charbon actif, l'apatite et l'alumine activée, ont été effectués et ont donné des résultats encourageants.

5) Isotherme d'adsorption

Pour cette étude, nous supposons que la surface adsorbante est homogène et proportionnelle à la masse du soluté. Plusieurs modèles ont été utilisés pour décrire le phénomène d'adsorption les plus utilisés sont ceux de Langmuir et de Freundlich.

a) Isotherme de Langmuir

L'établissement de cette loi est fait à partir de certaines hypothèses appelées hypothèses de Langmuir :

- Le nombre de sites d'adsorption à la surface du solide est fixe et le recouvrement de la surface du solide s'effectue en couche mono-moléculaire.
- L'enthalpie d'adsorption est identique pour chaque site d'adsorption.
- Il n'y a pas de gêne stérique des molécules adsorbées sur deux sites voisins.

- A l'équilibre, la vitesse d'adsorption est égale à la vitesse de désorption.

L'isotherme d'adsorption de Langmuir peut s'écrire sous la forme:

$$q = Q.b.C/(1 + b.C)$$

où C (mg.L⁻¹) est la concentration à l'équilibre, q est la quantité adsorbée à l'équilibre, et Q et b sont les constantes de Langmuir relatives à la capacité et l'énergie d'adsorption respectivement.

L'équation de Langmuir peut se mettre sous la forme:

$$C/q = 1/Q.b + C/Q \quad \text{(Equation 1)}$$

b) Isotherme de Freundlich

Contrairement à Langmuir qui suppose que l'enthalpie d'adsorption des fluides sur les solides est une constante vis à vis du taux de recouvrement de la surface du solide, Freundlich suppose une variation logarithmique de cette enthalpie en fonction du taux de recouvrement. Puisque le taux de recouvrement est proportionnel à la quantité de substance adsorbée par unité de masse du produit adsorbé, on a la relation de Freundlich:

$$q = K. C^n$$

K et n sont des constantes dépendent du système et de la température. On peut écrire la relation suivante :

$$\log q = \log K + n \log C \quad \text{(Equation 2)}$$

6) Application à l'élimination des ions fluorure

L'alumine activée (Al₂O₃ ou oxyde d'aluminium) : Elle est obtenue par calcination à une température inférieure à 500 °C de l'alumine hydratée Al₂O₃. 3H₂O, elle-même obtenue par attaque alcaline de la bauxite. La technique utilisée met en œuvre la percolation d'une eau chargée en ions fluorures sur un lit d'alumine activée permettant la rétention de ces ions [26]. L'alumine activée fait partie des matériaux ayant la plus grande capacité de défluoration (figure 6). Elle assure de façon fiable une élimination spécifique de l'ion fluorure (>80%) avec de plus une élimination quasi-totale du fer présent dans la solution. Elle est pratiquement insoluble dans l'eau. Son affinité pour le fluor est grande.

Le pH et l'alcalinité sont des facteurs qui affectent la capacité d'adsorption. Saturée en fluorures, l'alumine activée peut être soumise à une régénération par le sulfate d'alumine, la soude et l'acide sulfurique.

Le charbon actif: Ce matériau conduit généralement à des bons résultats; la régénération se fait par la soude et le gaz carbonique. Il présente toutefois des limites, car il ne s'applique pas en milieu basique et requiert donc une très grande acidité, ce qui fait d'ailleurs qu'il est très peu utilisé. Avec un pH de 3, le fluor peut être réduit de 8 à 1 mg.L⁻¹ [27]. Cependant, la méthode peut être coûteuse puisqu'il y a une nécessité d'abaisser dans un premier temps le pH pour ensuite l'augmenter à une valeur de 7 pour les besoins de la consommation.

La bauxite: La bauxite a montré une bonne capacité de défluoration. Une étude a montré que plus de 90% du fluor a été retenu pour un temps de contact de 4h, un pH de 7 et une dose d'adsorbant de 25 g.L⁻¹ [27].

Autres matériaux: Plusieurs autres matériaux ont été utilisés, dont certains sont présentés ci-dessous.

Chidambaram et al. [29] ont utilisé comme matériau adsorbant pour la défluoration des eaux la Cendre, Red soil, Charcoal, Brick et Serpentine. La teneur de l'adsorbant est de 25 g.L⁻¹, le débit est fixé à 1.5 ml/mn, le temps de contact est de 120 mn pour une eau de concentration initiale en ions fluorures de 10 mg.L⁻¹. Le meilleur taux de rétention est de 99.5% correspondant au Red soil.

Kamble et al. [30] ont utilisé comme matériau adsorbant le lanthanum-bentonite (10%La-bentonite), le manganèse-bentonite (10%Mn-bentonite), le magnésium-bentonite (10%Mg-

bentonite), le potassium-bentonite (10%K-bentonite) et la bentonite pure. La concentration de l'adsorbant est de 10 g.L^{-1} , le temps de contact est de 24 h pour une eau qui contient 5 mg.L^{-1} en ions fluorure. Le meilleur taux de rétention de 66.5% est obtenu avec la composition 10%La-bentonite.

Agarwal et al. [31] ont utilisé comme matériau adsorbant l'argile limoneuse (C), le sable (S) et le sol composite (200 mg Al/g C). La masse de l'adsorbant est de 100 g.L^{-1} , le temps de contact est de 360 mn à un pH de 4 et une concentration en fluorures de 10 mg.L^{-1} . Le meilleur temps de contact est de 82 % correspondant à l'argile limoneuse (C).

En analysant les taux de rétention présentés, on peut conclure que l'adsorption représente une méthode efficace pour la défluoration des eaux.

VI.2.2. La Précipitation

1) Principe

Les procédés de précipitation des ions fluorures sont basés sur la formation de composés insolubles à base de fluorure qui seront éliminés par décantation suivie d'une filtration [32]. 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 le carbonate de calcium (CaCO_3), le Ca(OH)_2 , le CaSO_4 ou le CaCl_2 .

2) Application à l'élimination des ions fluorure

Les sels d'aluminium: Principalement utilisés dans le traitement de l'eau dans le processus de la coagulation floculation, ils permettent, suivant un processus défini une co-précipitation résultante de la réaction des fluorures avec les hydroxydes formés lors de la phase de floculation. Quand on ajoute un sel d'aluminium à une solution contenant des fluorures, il se produit d'abord une hydrolyse de l'aluminium. Ce qui provoque une acidification de la solution et une augmentation de la teneur en sulfate. Il y a co-précipitation de l'hydroxyde formé avec le fluorure d'aluminium, avec formation d'un oxyfluorure d'aluminium du type AIOF. Pour rendre l'eau potable, cette technique utilise de fortes concentrations en réactifs, ce qui augmente le coût du traitement. Parmi les sels, on peut distinguer :

Le sulfate d'aluminium hydraté de formule générale $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$: Sous forme de poudre granulométrique de 2,5 à 25 μm , il se dissout en milieu aqueux avec une apparition concomitante d'une co-précipitation d'hydroxyde et de fluorure d'aluminium.

Il fait partie des premiers agents chimiques utilisés pour la défluoration [33]. Il est toujours utilisé, seul ou en combinaison avec d'autres produits chimiques comme agent défluorant. Ce produit peut réduire la concentration en fluor de 7,5 à 0,8 $mg.L^{-1}$ après 2 heures à pH compris entre 7,2 et 8,4.

Les polymères d'aluminium: Ils peuvent être classés en différents groupes:

- polyhydroxychlorures d'aluminium (type PCBA),
- polyhydroxychlorosilicates d'aluminium (type HERPIFLOC),
- polyhydroxychlorosulfates d'aluminium (type WAC, PRODEFLOC),
- polyhydroxychlorures mixtes (type PAC-10, PAC-18).

Dans le cas du polychlorosulfate d'aluminium, la teneur en sulfate n'est pas modifiée à cause de son pouvoir flocculant mais celle des chlorures s'élève de 28% environ par rapport à celle de l'eau brute.

Plusieurs études ont été réalisées pour la défluoration des eaux par précipitation en utilisant surtout le carbonate de calcium pour précipiter les ions fluorures sous forme de fluorures de calcium CaF_2 .

Nath et Dutta. [34] ont utilisé comme matériau pour la défluoration des eaux le carbonate de calcium (2-3 μm , 3-4 μm taille de particules), l'acide acétique et l'acide citrique de concentration molaire 0,1 $mol.L^{-1}$ et une eau qui contient des ions fluorure 10 $mg.L^{-1}$. Après un temps de contact de 12 h, le taux de rétention trouvé est de 85 à 90 % pour les deux types d'acide.

Turner et al. [35] ont utilisé comme matériau le carbonate de calcium avec différentes tailles de particules de 150-300 μm , 300-600 μm , 600-850 μm et 1,18-2,36 μm , l'acide sulfurique et l'acide nitrique de concentration molaire 0,15 $mol.L^{-1}$ en présence d'une eau qui contient des ions fluorure à 37 mM. Après un temps de contact de 24 h, les meilleurs taux de rétention sont observés pour des tailles de particules 150 μm et un $6 < pH < 6.5$. Ils sont de 90 à 98 % pour les deux types d'acide utilisés.

A partir des résultats de ces travaux, il apparaît que le procédé de défluoration par précipitation est efficace surtout pour les concentrations élevées en ions fluorures.

VI.2.3 Echange d'ions

3) Principe

L'échange d'ions est un procédé par lequel, dans certaines conditions, une substance insoluble (résine) attire un ion positif ou négatif d'une solution et rejette un autre ion de même signe. [36-37].

4) Application à l'élimination des ions fluorure

Les résines échangeuses d'ions sont peu utilisées pour la défluoration des eaux.

S. Meenakshi et Viswanathan [38] ont utilisé la Ceralite IRA 400 « CER » (R^+ , Cl^-) fournie par Central Drug House (New Delhi) et Indion FR 10 « IND » (R^+ , HSO_3^-) fournie par Ions exchange (Inde, Mumbai). Les conditions opératoires sont : quantité de résine $20g.L^{-1}$ pour une concentration initiale en ions fluorure de $2,79 mg.L^{-1}$, un temps de contact 10 mn pour la Ceralite IRA 400 et de 40 mn pour l'indion FR 10 et une vitesse de rotation de 200 tr/mn. Après traitement, la concentration finale en ions fluorures est de $1.83 mg.L^{-1}$ pour la CER et de $0.83 mg.L^{-1}$ pour la IND.

Chikuma et Nishimura [39] ont utilisé la AFB-Pr résine, la AFB-La résine et l'Amberlite IRA 400 obtenues de Dojindo Laboratories, Kumamoto, Japon. Les conditions opératoires sont: 6 g de résine pour une concentration initiale en ions fluorure de $20 mg.L^{-1}$ et un débit de 0,44 ml/mn. La colonne utilisée possède les dimensions suivantes: 30 cm longueur, 1,1 cm diamètre. La régénération d'AFB-La est de l'ordre de 89-99% avec une solution de NaOH (1M) alors qu'elle est de 75-93% pour AFB-Pr avec une solution de NaOH (0,2M). La résine la plus performante est l'amberlite IRA 400 qui peut éliminer jusqu'à 98% d'ions fluorure.

A partir de cette étude, il ressort que l'utilisation des résines en mode statique ou dynamique est efficace pour la défluoration des eaux.

VI.3. Défluoration par procédés membranaires

VI.3.1. Généralités sur les procédés de séparation par membrane

Une membrane est une barrière de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur, qui sous l'effet d'une force de transfert, va permettre ou interdire le passage de certains composants entre deux milieux qu'elle sépare [40-41].

La sélectivité ou permsélectivité correspond à l'ensemble des taux de perméabilité des différentes substances contenues dans une solution (figure 7).

La force agissante peut être:

- ❖ un gradient de pression, comme c'est le cas pour l'osmose inverse (OI), la nanofiltration (NF), l'ultrafiltration (UF) et la microfiltration (MF);

- ❖ un gradient de potentiel électrique pour l'électrodialyse (ED).

Les critères de sélection d'un procédé dépendent des caractéristiques des substances à séparer et de celles de la membrane (dimensions, forme, nature chimique,...) et des conditions hydrodynamiques de travail.

VI.3.2. Caractérisation des membranes

VI.3.2.1. Perméabilité

La perméabilité est un paramètre qui caractérise le transport du solvant à travers la membrane. Elle dépend principalement de la taille des pores, de l'épaisseur de la membrane pour les membranes poreuses ainsi que des propriétés chimiques des membranes.

La perméabilité à l'eau, WP ($L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$) est calculée comme suit:

$$WP = \frac{V_p}{t.A.P} = \frac{J}{P} \quad (\text{Equation 3})$$

où A représente la surface de la membrane (m²), t le temps (h), P la pression de travail (bar).
Le phénomène de colmatage est évalué en comparant la perméabilité à l'eau pure avant et après la filtration, comme indiqué par l'équation suivante:

$$\text{Taux de colmatage} = \frac{1 - WP_a}{WP_b} \quad (\text{Equation 4})$$

où WP_a et WP_b sont les perméabilités respectivement après et avant les essais de nanofiltration exprimée en (l/h.m².bar).

VI.3.2.2. Seuil de coupure

Le seuil de coupure est défini comme étant la masse molaire critique pour laquelle 90 % à 95% des solutés sont retenus par la membrane. Celui-ci s'exprime en g/mol ou en Dalton. Le seuil de coupure est une façon pratique de caractériser les membranes, mais pas tout à fait rigoureuse, car il dépend aussi des autres caractéristiques du soluté ainsi que des conditions d'opération. Aussi le seuil de coupure doit-il être défini par rapport à un soluté donné.

VI.3.2.3. La sélectivité

La sélectivité d'une membrane est, en général, définie par le taux de rejet (appelé aussi taux de rétention) de l'espèce (sel, macromolécule ou particule) que la membrane est censée retenir. Le taux de rétention est donné par l'expression suivante :

$$TR = 1 - \frac{C_p}{C_0} \quad (\text{Equation 5})$$

Avec :

- C₀ = concentration de l'espèce à retenir dans la solution initiale
- C_p = concentration de la même espèce dans le perméat

VI.3.2.4. Taux de conversion:

Lors d'une filtration tangentielle, on définit un débit d'alimentation Q₀, un débit de perméat Q_p et un débit de concentrat Q_c

Le taux de conversion Y est défini par:

$$Y = \frac{Q_p}{Q_0} \quad (\text{Equation 6})$$

VI.3.2.5. Facteur de réduction volumique (FRV):

Le facteur de réduction volumique est défini comme le rapport du volume initial de la solution d'alimentation et du volume du concentrat restant à l'instant considéré (il s'agit donc d'une grandeur sans dimension).

$$FRV = \frac{V_i}{V_c} \quad (\text{Equation 7})$$

- V_i : Volume initial de solution à traiter.
- V_c : Volume final de concentrat.

VI.3.3. Procédés membranaires pour la défluoration des eaux:

Pour la défluoration, les procédés de séparation sur membranes qui peuvent être utilisés sont la nanofiltration, l'osmose inverse et l'électrodialyse.

Dans les procédés de NF et OI, les ions sont retenus par la membrane pendant que l'eau pure passe à travers la membrane pour donner une solution dénommée "perméat". Au cours de l'ED, il y a transfert d'ions du compartiment de déminéralisation au compartiment de concentration. Les ions polyvalents sont mieux retenus que les ions monovalents à cause de leur taille et de l'interaction plus importante des charges.

VI.3.3.1. La nanofiltration NF

3) Principe

L'avancée des recherches dans le domaine de la filtration a permis le développement de membranes d'osmose inverse ayant une moindre rétention en sels avec des propriétés telles que celles-ci peuvent traiter des eaux faiblement minéralisées à des pressions relativement faibles et produisant une eau de minéralisation suffisante ne nécessitant pas de traitement ultérieur. Il s'agit de membranes dites de nanofiltration qui permettent d'arrêter toutes les espèces présentes en solution de diamètre moyen voisin du nanomètre.

Ces membranes permettent de réaliser une rétention sélective de certains sels. La nanofiltration a été appliquée à l'élimination préférentielle des fluorures en gardant une minéralisation suffisante de l'eau pour qu'elle soit directement potable.

4) Application à l'élimination des ions fluorure

Des études de défluoration des eaux ont été réalisées par plusieurs équipes de recherche en utilisant les membranes de nanofiltration. Des résultats très performants du point de vue taux de rétention et coût d'exploitation ont été obtenus.

Elazhar et al. [42] ont utilisé pour les essais de défluoration des eaux des membranes (NF90 8040) de type spirale, en polyamide de surface membranaire $6,7 \text{ m}^2$ fournis par Film-Tec (Dow, USA), la pression transmembranaire appliquée est de 10 bars et la concentration initiale en ions fluorure est de $2,32 \text{ mg/l}$. Le taux de rétention final est de 97,8%.

Bannoud et Darwich [43] ont utilisé une membrane de type (DK-5) de type spirale, de seuil de coupure compris entre 150 et 300 Daltons et de surface membranaire $2,51 \text{ m}^2$ fourni par Osmonics. La pression transmembranaire appliquée est de 7 bars et la concentration initiale en ions fluorure est de 3 mg.L^{-1} . Le taux de rétention finale est de 60%.

Pontié et al. [44] ont utilisé une membrane (NF45) en polyamide, de seuil de coupure 200 Daltons et de surface membranaire $2,1 \text{ m}^2$ fournie par Film-Tec (Dow, USA), la concentration initiale en ions fluorure est $0,02 \text{ M}$. Le taux de rétention finale est de 91% pour une solution de NaF avec un taux de conversion de 30%.

En analysant les résultats obtenus, on peut conclure que la nanofiltration seule représente un procédé adéquat pour l'élimination des ions fluorure.

VI.3.3.2. L'osmose inverse OI

Son principe est que le transfert ne s'effectue plus au travers des pores mais par dissolution des composants de la solution dans la membrane puis diffusion au travers de celle-ci. Cette méthode est la moins onéreuse pour éliminer de 90 à 99% des contaminants d'un fluide [45]. La figure 8 montre les différents phénomènes impliqués (osmose, pression osmotique, osmose inverse)

-Osmose: Considérons un système à deux compartiments séparés par une membrane perméable et contenant deux solutions de concentrations différentes. Le phénomène

d'osmose va se traduire par un flux d'eau dirigé de la solution diluée vers la solution concentrée jusqu'à un équilibre de pression appelé pression osmotique.

-Pression osmotique : A concentration massique égale, la pression osmotique est d'autant plus élevée que la masse molaire du soluté est faible. A titre d'exemple, la pression osmotique d'une eau de mer à 35 g.L^{-1} est de l'ordre de 25 bars. Pour un composé macromoléculaire de masse molaire 50 000 daltons à la même concentration de 35 g.L^{-1} , elle est par contre inférieure à 0,03 bar.

-Osmose inverse : Une augmentation de la pression au-delà de la pression osmotique conduira à un flux d'eau dirigé en sens inverse du flux osmotique, c'est-à-dire de la solution concentrée vers la solution diluée: c'est le phénomène d'osmose inverse

Les domaines d'application de l'osmose inverse sont: le dessalement de l'eau de mer, la récupération de matières nobles (arômes, acides aminés), la diminution de la pollution environnementale.

VI.3.3.3. Electrodialyse

3) Principe

C'est une technique séparative qui permet un transfert sélectif des ions à travers des membranes à perméabilité sélective, sous l'action d'un champ électrique [47]. Le but de l'opération est d'extraire les sels d'un solvant. Les sels contenus dans l'eau à traiter sont transférés, sous l'action du champ électrique, des compartiments de déconcentration vers les compartiments de concentration (figure 9). On obtient alors d'un côté une saumure surconcentrée et de l'autre une eau épurée.

Cette technique membranaire a été utilisée dès les années 60 ; elle est surtout intéressante pour le traitement des eaux saumâtres. En effet, le coût énergétique de l'électrodialyse est directement fonction de la quantité de sel à éliminer.

4) Application à l'élimination des ions fluorure

L'application de l'électrodialyse à l'élimination de fluorures dans les eaux permet d'abaisser les teneurs aux normes fixées [49], mais l'inconvénient est qu'il faut entièrement déminéraliser l'eau traitée avant de pouvoir éliminer les fluorures.

L'effet Donnan en dialyse permet aussi, à faible débit, une bonne rétention des ions fluorures [50].

L'utilisation d'une membrane perméable aux anions pour séparer deux solutions d'électrolytes forts NaF et NaCl permet de transférer en quantité égale F⁻ et Cl⁻. Cependant, la compétition avec les autres anions reste un inconvénient majeur [51].

Le tableau 1 présente une comparaison de ces différentes techniques séparatives.

Tableau 1: Comparaison des différentes techniques séparatives à membrane.

| | Osmose inverse | Nanofiltration |
|--------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| Diamètre des pores | < 0,5 nm | 1 nm |
| Seuil de coupure (Da) | <300 | 300 à 500 |
| Débits spécifiques | 10 à 60 l/h.m ² | 50 à 100 l/h.m ² |
| Pression appliquée (bar) | 20 à 80 | 10 à 20 |

VI.3.4. Facteurs qui déterminent l'efficacité d'un procédé de filtration membranaire

Dans les procédés membranaires, en fonction de la taille des pores et des substances à retenir on distingue: la microfiltration et l'ultrafiltration utilisées pour l'élimination de la matière en suspension et la clarification des solutions, et d'autre part la nanofiltration utilisée pour l'adoucissement dans la cas du traitement des eaux (figure 10).

VI.3.5. Modes de filtration

Il existe deux types de fonctionnement des systèmes membranaires (figure 11): la filtration frontale (dead-end filtration) et la filtration tangentielle (cross-flow filtration).

- **Filtration frontale:**

Lors d'une filtration frontale, la séparation membranaire entraîne une accumulation de particules au niveau de la membrane pour former un gâteau de filtration entraînant une augmentation de la résistance au transfert et une diminution des performances de la filtration qui peuvent se réduire considérablement [52]. Dans le cas des procédés de séparation à gradient de pression, la pression transmembranaire (PTM) est définie comme la différence entre la pression moyenne côté alimentation et la pression côté perméat.

- **Filtration tangentielle:**

La filtration tangentielle est une filtration dynamique adaptée au fonctionnement en continu [53]. La vitesse de la solution alimentant le système de façon tangentielle à la membrane est relativement élevée ce qui implique un coût énergétique important. Au cours de la filtration

tangentielle, la vitesse de circulation se fait parallèlement à la membrane, ce qui limite la formation de la couche de dépôt et réduit le colmatage des membranes de filtration [54].

VI.3.6. Les membranes

Il existe une grande diversité de membranes. A chaque procédé correspond un type de membrane particulier. On peut classer les membranes en différentes familles selon la nature chimique, leur structure, leur forme (liée à leur mode de fabrication). On caractérise les membranes selon leur épaisseur, la sélectivité, la porosité et le diamètre nominal des pores.

Les caractéristiques d'une membrane performante sont :

- Une perméabilité importante,
- Une bonne stabilité thermique, chimique, mécanique,
- Une large plage d'utilisation en pH,
- Une insensibilité totale aux bactéries.

Traditionnellement, on parle de générations de membranes [56]. Il existe quatre générations:

- Membranes de 1^{ère} génération: elles sont de type organique à base d'acétate de cellulose,
- Membranes de 2^{ème} génération: de type organique à base de polymère de synthèse,
- Membranes de 3^{ème} génération : de type minéral en carbone et oxyde d'aluminium,
- Membranes de 4^{ème} génération : obtenue par greffage de couche organique sur des membranes minérales.

Il existe différentes configurations de membrane. On peut distinguer: les membranes planes, les fibres creuses, la géométrie tubulaire et spirale. La configuration de la membrane de type spirale est schématisée dans la figure 12.

VI.3.7. Phénomènes limitant la filtration membranaire

De nombreux phénomènes limitent la filtration membranaire comme le colmatage et la polarisation de concentration qui entraînent une diminution du flux de filtration [58].

VI.3.7.1. L'adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique de rétention entre les solutés présents dans la solution et le matériau membranaire. On distingue l'adsorption superficielle (engendrant une diminution du nombre de pores accessibles) et l'adsorption en profondeur (entraînant une diminution du diamètre moyen des pores). Ce phénomène est souvent à l'origine du colmatage des membranes.

VI.3.7.2 Le colmatage

Le colmatage d'une membrane peut être défini comme l'ensemble des phénomènes physiques, chimiques ou biologiques ayant pour effet une diminution du flux de perméat au cours du temps (pour une pression de travail donnée). En général, le colmatage entraîne également une modification des propriétés de filtration en terme de sélectivité. Il s'agit d'un problème majeur lié à l'utilisation des techniques membranaires qu'il convient de maîtriser afin d'optimiser les performances d'un procédé.

Les phénomènes responsables du colmatage d'une membrane peuvent se produire sur la surface externe de la membrane ou bien à l'intérieur des pores. On distingue en général les différents types de colmatage suivants:

- Formation d'un gâteau (Figure 13-a),
- Par adsorption (Figure 13-b),
- Blocage des pores (figure 13-c),
- Bouchage des pores (Figure 13-d),

En général, la complexité des solutions à traiter est telle que le colmatage observé est une combinaison des différents mécanismes énoncés ci-dessus. Dans la pratique, le contrôle du colmatage d'un procédé en fonctionnement est optimisé en agissant sur l'hydrodynamique du système par exemple filtration tangentielle [59] ou ajout de promoteurs de turbulence au voisinage de la membrane [60].

VII. Conclusion

Le fluor est un élément indispensable pour le corps humain, mais l'excès devient un danger. Il peut provoquer en fonction de sa concentration dans l'eau des intoxications aiguës et chroniques au niveau osseux, nerveux, rénal et dentaire.

Plusieurs procédés ont été utilisés pour éliminer l'excès de fluor afin de donner une eau dont la teneur en fluorures est acceptable par l'OMS et la norme Tunisienne ($1,5 \text{ mg.L}^{-1}$). 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.

CHAPITRE II: MATERIELS & METHODES

I. Matériels

I.1. Les eaux utilisées

L'étude a été menée d'une part sur des eaux reconstituées au laboratoire pour analyser l'influence de la composition en sel et d'autre part sur l'eau de distribution du gouvernorat de Gafsa: Louza 2 et Gafsa FM4 alimentant en eaux potables les villes de Metlaoui et Gafsa ville respectivement. Le tableau 2 montre les caractéristiques physico-chimiques des deux types d'eaux considérées.

Tableau 2: Analyse physico-chimique des eaux issues des zones Louza2 et Gafsa FM4

| Paramètres | Louza 2 | Gafsa FM4 |
|---|---------|-----------|
| pH | 7,59 | 7,35 |
| TAC (°F) | 15,4 | 15 |
| TH (°F) | 99 | 152 |
| Ca ²⁺ (mg.L ⁻¹) | 210 | 467 |
| Mg ²⁺ (mg.L ⁻¹) | 113 | 86 |
| Cl ⁻ (mg.L ⁻¹) | 312 | 143 |
| SO ₄ ²⁻ (mg.L ⁻¹) | 1032 | 1390 |
| F ⁻ (mg.L ⁻¹) | 3,39 | 2,61 |

* Degré Français : 1°F = 4 mg.L⁻¹ en Ca²⁺ = 2,43 mg.L⁻¹ en Mg²⁺ = 12,2 mg.L⁻¹ en HCO₃⁻.

I.2. Réactifs

Le fluorure de sodium (NaF), le carbonate de calcium (CaCO₃), l'acide chlorhydrique (HCl), l'acide sulfurique (H₂SO₄), l'hydroxyde de sodium (NaOH), l'acide éthylène diamine tétraacétique (EDTA), l'acide nitrique (HNO₃) et l'acide acétique (CH₃COOH) ont été fournis par Sigma Aldrich.

Les solutions de fluorure utilisées pour les expériences ont été préparées par dilution d'une solution mère de NaF (250 mg.L⁻¹).

I.3. Analyse des ions fluorure

Pour déterminer la concentration des ions fluorure, nous avons utilisés deux fluorimètres de type NeoMet fourni par Istek, Inc (Seoul, Korea) et SevenMulti fourni par Mettler Toledo (France) (figure 1).

I.4. Caractéristique de l'os de seiche

Les essais de défluoration par adsorption ont été effectués en utilisant l'os de seiche: produit local disponible en Tunisie (figure 2). Après broyage et rinçage avec l'eau chaude pour éliminer les impuretés, l'os de seiche est séché à l'étuve à 105°C pendant une heure puis fractionné. La fraction utilisée possède une taille comprise entre 150 et 200 μm .

I.5. Dispositif expérimental de microfiltration

Les essais de microfiltration ont été effectués à l'aide d'un module de filtration de Swinnex 47 (Millipore) avec un diamètre de 47 mm et une surface de filtration de 13,8 cm^2 . La membrane utilisée est en nitrate de cellulose avec une porosité de 0,1 μm (Sartorius). Le montage expérimental comporte un récipient pressurisé grâce à une bouteille d'azote, une

vanne de réglage de pression, un support pour les membranes et un ordinateur équipé d'un logiciel d'acquisition des données (figure 3).

I.6. Caractéristiques physico-chimiques des résines

Les essais de défluoration des eaux par échange d'ions ont été réalisés en utilisant des résines échangeuses d'ions anioniques de type PUROLITE A520E fourni par la Société Purolite Company (figure 4).

Le tableau 1 rassemble les différentes caractéristiques de cette résine

Tableau 1: Caractéristiques physico-chimiques des résines (PUROLITE A-520E)

| | |
|---|------------------------------------|
| Structure matrice polymère | Macroporeux styrène-divinylbenzène |
| Forme physique et apparence | crème opaque sphériques |
| Groupes fonctionnels | Ammonium quaternaire |
| Forme ionique | Cl ⁻ |
| Plage de tailles de particules | 1200 µm <5%, 300 µm <1% |
| Température maximale de fonctionnement: | 100°C |
| Gamme d'exploitation de pH | 4.5 – 8.5 |

I.7. Dispositif expérimental de Nanofiltration

Pour les essais de NF, nous avons utilisé un banc d'essai à l'échelle laboratoire (Ioncep⁵⁰) fourni par PPM (purification et traitement des eaux) (figure 5). Il est muni d'une pompe de circulation (VEMAT de type VMB 71 B) et équipé d'une membrane de type spirale.

Au cours des différents essais, deux protocoles expérimentaux ont été suivis:

- Essai à concentration constante en recyclant le perméat dans le bac d'alimentation.
- Essai à concentration variable avec récupération du perméat.

I.8. Caractéristiques des membranes

Deux membranes organiques de type spirale fournies par la société Applied membranes® (USA) ont été utilisées (figure 6). Les caractéristiques des deux membranes utilisées sont regroupées dans le tableau 2.

Tableau 2: Caractéristiques des membranes utilisées

| | NF5 | NF9 |
|---|----------------------------------|----------------------------------|
| Perméabilité à l'eau pure (l/h.m ² .bar) (P = 10 bars, T =25°C) | 12 | 8.5 |
| Matériel | Polyamide Fine-Film composite | Polyamide Fine-Film composite |
| Surface (m ²) | 1,2 | 1,2 |
| Pression de travail (bar) | 20 | 20 |
| Taux de rejet des monovalents (%) | 50 ^a | 90 ^a |
| Taux de rejet des bivalents (%) | > 97 ^a | > 97 ^a |
| Gamme de pH de l'eau | 2-12 | 2-12 |
| Température maximale (°C) | 45 | 45 |

^a spécification des performances pour 2000 mg.L⁻¹ sulfate de magnésium, MgSO₄, pression appliquée (10 bars), température d'eau d'alimentation (25°C)

I.9. Analyse par diffraction aux rayons X

L'appareil de mesure s'appelle un diffractomètre. Les données collectées forment le diagramme de diffraction ou diffractogramme.

La diffraction des rayons X a été réalisée sur un Gemini kappa diffractomètre (Agilent Technologies UK Ltd) équipé d'un détecteur Atlas CCD et en utilisant le rayonnement Cu (λ

= 1,5418 Å). Les images de diffraction ont été recueillies à la température ambiante et les anneaux de diffraction ont été intégrés avec le logiciel Pro CrysaliS.

I.10. Analyse par Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique de microscopie utilisant les diverses interactions électrons-matière. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon à analyser. Un détecteur capte les interactions faisceau-matériau et fait correspondre à chaque pixel d'un écran le signal qu'il obtient pour un point donné de l'échantillon. Sur l'écran apparaît donc une « carte » d'informations pour un paramètre de l'échantillon.

Le microscope électronique à balayage combiné avec l'énergie de rayons X dispersive de spectroscopie (Hitachi S800, microscopie électronique à balayage) a été utilisé pour enregistrer les micrographies MEB et spectres EDS. Les échantillons ont été revêtus d'un dépôt Au-Pd avant l'acquisition des images MEB et de C avant de mesurer les spectres EDS. L'énergie du faisceau d'électrons a été fixée entre 10 et 15 keV. L'analyse élémentaire a été obtenue par EDS exprimés en pourcentage atomique.

I.11. Analyse par chromatographie ionique

L'appareillage utilisé (ICS-5000) est fournie par DIONEX (Passion, Power, Productivity), il est composé de:

- un passeur automatique : Dionex AS 40
- un analyseur compact : Dionex DX-100 avec, une pompe isocratique, une vanne d'injection munie d'une boucle de 200 µl, un détecteur conductimétrique

L'appareillage est piloté par un système informatique équipé du logiciel Dionex « chroméléon ».

II. Méthodes

II.1. Méthode d'analyse des ions fluorure

L'étalonnage de l'appareil a été réalisé avec des solutions dont les concentrations en fluorure sont 10, 1 et 0,1 mg.L⁻¹. A une prise d'essai de 15 ml de l'échantillon à analyser, on ajoute 15 ml de la solution TISAB II. Cette dernière va servir à la complexation des ions fluorure et le réglage de la force ionique de la solution à analyser.

II.2. Régénération des membranes

A l'issue de chaque cycle de filtration, la membrane est nettoyée selon un protocole préconisé par le fournisseur : nettoyage basique-rinçage à l'eau-nettoyage acide-rinçage à l'eau jusqu'à la neutralisation.

Le protocole utilisé est le suivant:

- ❖ Nettoyage par une solution de soude (NaOH 4g/l) à une pression de 5 bars et à une température de 40°C pendant une demi-heure.
- ❖ Rinçage avec l'eau osmosée jusqu'à neutralité.
- ❖ Nettoyage par une solution d'acide nitrique (HNO₃ 4g/l) à une pression de 5 bars et à une température de 40°C pendant une demi-heure.
- ❖ Rinçage avec l'eau osmosée jusqu'à neutralité.

II.3. Mode opératoire de chromatographie ionique

Pour la détermination de la teneur en différents anions (Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻) le mode opératoire est le suivant:

- colonne de garde : Dionex AG9 HC (50 mm × 4 mm)
- colonne de séparation : Dionex AS14 A (250 mm × 4 mm)
- éluant : Na₂CO₃ = 8 mmol/l – NaHCO₃ = 1 mmol/l
- débit : 1 ml/mn
- pression : 1400 psi
- sensibilité : 10 μS
- conductivité résiduelle : 20 μS
- supprimeur : ASRS Ultra 4 mm
- courant d'électrolyse : 100 mA
- température : ambiante

Pour la détermination de la teneur en différents cations (Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺), le mode opératoire est le suivant:

- colonne de garde : Dionex CG16 (50 mm × 5 mm)
- colonne de séparation : Dionex CS16 (250 mm × 5 mm)
- éluant : acide méthane sulfonique 30 mmol/l
- débit : 1 ml/mn
- pression : 1010 psi
- supprimeur : CSRS 300- 4 mm

- courant d'électrolyse : 100 mA
- conductivité résiduelle : 2 μS
- température colonne : 40°C

II.4. Mesure du pH

Le potentiel hydrogène (ou pH) mesure l'activité chimique des ions hydrogène (H^+) en solution. Notamment, en solution aqueuse, ces ions sont présents sous la forme de l'ion oxonium. Plus couramment, le pH mesure l'acidité ou la basicité d'une solution.

II.5. Matière sèche

La méthode utilisée pour la détermination de la teneur en matière sèche (MS) est la suivante: un volume connu d'eau de l'échantillon est mis dans une étuve pendant 24 heures à 105°C jusqu'à évaporation complète.

La teneur en MS, exprimée en g.L^{-1} , est donnée par la formule suivante :

$$MS = \frac{m' - m_0}{V_p} \quad (\text{Equation 1})$$

Avec:

m' : masse du bécher après évaporation de l'échantillon.

m_0 : masse du bécher vide.

V_p : volume de prise d'essai.

II.6. Détermination du titre hydrotimétrique (TH)

On introduit dans un bécher 25 ml d'eau à analyser, puis on ajoute 10 ml d'une solution tampon ammoniacal ($\text{pH} = 10$) et quelques gouttes d'indicateur coloré (le noir d'ériochrome T). Cette solution est ensuite dosée par une solution d'EDTA (10^{-2}M) jusqu'au virage du rose au bleu. Soit V_1 le volume d'équivalence. La complexation des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} se fait selon l'équation :



II.7. Détermination du titre hydrotimétrique calcique (THCa)

On introduit dans un bécher 25 ml d'eau à analyser, on ajoute 10 ml d'une solution de soude (1 M) et une faible quantité d'indicateur coloré (Réactif de Patton et Reeder). Cette solution est ensuite dosée par une solution d'EDTA (10^{-2} M) jusqu'au virage du rose au bleu. La complexation des ions Ca^{2+} se fait selon l'équation :



Les ions Mg^{2+} vont précipiter sous forme d'hydroxyde de magnésium selon l'équation:



II.8. Titre Alcalimétrique Complet (TAC)

Du fait de l'équilibre calcocarbonique, et de l'équilibre avec le dioxyde de carbone atmosphérique, les diverses eaux de distribution ou minérales, peuvent contenir les espèces Ca^{2+} , CO_3^{2-} , HCO_3^- et CO_2 . La définition du titre alcalimétrique complet découle de l'exploitation de la courbe de titrage, par un acide fort d'un tel mélange. On pose:

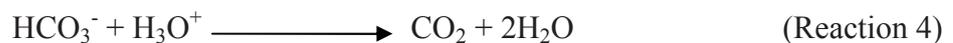
$$\text{TAC} = [\text{OH}^-] + [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-]$$

A aucun pH ces trois espèces ne sont présentes simultanément à des teneurs comparables et l'expression générale précédente peut donc se simplifier. Dans la zone de pH usuelle (7 – 8,5) l'espèce très largement prédominante est HCO_3^- .

On a alors:

$$\text{TAC} = [\text{HCO}_3^-]$$

et la réaction de titrage s'écrit:



En pratique on détecte au moyen d'un indicateur coloré le dernier point équivalent de la courbe de titrage par H^+ du mélange de base.

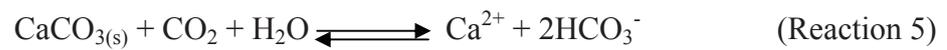
Pour la détermination du TAC: à 20 ml d'eau, on introduit 6 gouttes d'indicateur coloré (méthylorange). Puis on effectue un Titrage par H_2SO_4 $0,005 \text{ mol.L}^{-1}$ placé dans une burette de 10 ml. Le point équivalent se détecte par le virage de l'indicateur du jaune à l'orange.

Résultats: Si on appelle TAC la concentration en HCO_3^- en mol.L^{-1} et V le volume d'acide versé on a:

$$20 \times \text{TAC} = V (\text{ml}) \times 0,005 \times 2$$

$$\text{TAC} = 5.10^{-4} \times V (\text{ml})$$

Ce résultat peut s'exprimer en degrés Français du fait de l'équivalence entre 1 Ca^{2+} et 2 HCO_3^- découlant de l'équilibre fondamental.



Sachant que la masse molaire du calcium est 40 g et qu'1 degré français représente 4.10^{-3} g de calcium par litre on obtient ainsi:

$$\text{TAC } (^\circ\text{F}) = \frac{5.10^{-4}}{2 \times 4.10^{-3}} \times V(\text{ml}) \times 40 = 2,5 \times V(\text{ml})$$

Chapitre III:
RESULTATS & DISCUSSION

I. Introduction

Le fluor est l'un des éléments les plus abondants de la croûte terrestre. On le rencontre sous forme de fluorite (CaF_2), de cryolithe ($\text{Na}_3(\text{AlF}_6)$) et de fluoro-apatite ($\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6$). Ces minéraux sont peu solubles dans l'eau. La concentration des ions fluorure dans les eaux de surface est généralement faible. Cependant, les caractéristiques physico-chimiques de certains sels et des nappes d'eau (températures élevées par exemple) au contact des roches favorisent la dissolution des minéraux contenant du fluor.

Les caractéristiques physico-chimiques des eaux proches des sols phosphatés et des sols fluorés expliquent la présence du fluor. Les eaux souterraines se chargent en fluor après lessivage de roches phosphatées probablement par dissolution des apatites fluorées dont la solubilité augmente avec la température (pour $T > 35^\circ\text{C}$). Le fluorure de calcium ayant des propriétés voisines du phosphate de calcium, se trouve dans la nature sous forme de fluoro-apatite. C'est la raison pour laquelle dans les pays producteurs de phosphate (Tunisie, Maroc, Sénégal), on observe souvent des problèmes de fluoroses, dûs essentiellement aux eaux de boisson. Les eaux riches en fluorures sont souvent légèrement saumâtres.

Dans les zones phosphatées, les eaux provenant de nappes capturées peuvent avoir couramment des concentrations qui varient de 5 à 15 mg.L^{-1} [61].

Le tableau 1 illustre les teneurs en ions fluorure de quelques eaux souterraines prélevées dans la région de Gafsa.

Tableau 1: Teneurs en fluorures dans la région de Gafsa

| Zône de prélèvement | F ⁻ (mg/l) |
|---------------------|-----------------------|
| Metlaoui (Louza 1) | 2,88 |
| Metlaoui (Louza 2) | 3,39 |
| Omlarayeres | 2,8 |
| Redayef Tabbedit | 2,73 |
| Gafsa FM4 | 2,61 |

Ces eaux sont hyperfluorées puisque les concentrations sont supérieures aux normes de potabilité fixées par l'OMS ($1,5 \text{ mg.L}^{-1}$).

II. Défluoration des eaux

Différentes méthodes ont été appliquées pour la défluoration des eaux: l'adsorption, la précipitation suivie d'une microfiltration, l'échange d'ions et la nanofiltration. L'étude a été menée d'une part sur des eaux reconstituées au laboratoire pour analyser l'influence de la composition en sel et d'autre part sur l'eau de distribution du gouvernorat de Gafsa.

II.1. Défluoration des eaux par adsorption

II.1.1. Caractérisation de l'adsorbant: os de seiche

L'adsorbant utilisé est un produit naturel qui est l'os de seiche. Dans un premier temps, la caractérisation chimique de l'adsorbant a été déterminée (tableau 3). Il s'avère que l'os de seiche est majoritairement constitué par du carbonate de calcium (CaCO_3), cristallisé sous la forme aragonite (Tableau 4) dont le pic caractéristique se trouve à $d_{(hkl)} = 3,4 \text{ \AA}$ (figure 1).

Tableau 3: Composition chimique de l'os de seiche

| Eléments | Pourcentage (%) |
|------------------------|-----------------|
| CaCO_3 | 96 |
| Na_2O | 1,28 |
| P_2O_5 | 0,53 |
| Autres | 2,19 |

Avant utilisation, l'os de seiche a été broyé, rincé par l'eau distillée, bouillie pendant 10 mn pour éliminer les impuretés et enfin mis dans une étuve ($103\text{-}105^\circ\text{C}$) pendant 24 heures. Après refroidissement dans un dessiccateur, les particules obtenues ont été fractionnées à l'aide d'une série de tamis. Les particules dont la porosité est comprise entre $150\text{-}200 \mu\text{m}$ ont été utilisées pour réaliser les essais d'adsorption ultérieurs. En effet, Turner et al [62] ont montré que les meilleurs taux d'élimination des ions fluorure ($90\text{-}96\%$) sont obtenus en utilisant des particules de calcite (la variété la plus stable du CaCO_3) de porosité $150\text{-}300 \mu\text{m}$. L'adsorbant ainsi obtenu possède une structure poreuse ; sa surface spécifique (déterminée par la méthode de BET) est de $700 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (figure 2).

Tableau4: Comparaison entre les distances $d_{(hkl)}$ de l'os de seiche et de l'aragonite

| $d_{(hkl)}$ Théorique (Aragonite) | $d_{(hkl)}$ Observé (os de seiche) |
|-----------------------------------|------------------------------------|
| 3,397 | 3,4 |
| 3,274 | 3,275 |
| 2,702 | 2,706 |
| 2,481 | 2,489 |
| 2,411 | 2,410 |
| 2,373 | 2,376 |
| 2,342 | 2,333 |
| 2,190 | 2,194 |
| 2,108 | 2,107 |
| 1,977 | 1,979 |
| 1,882 | 1,881 |
| 1,815 | 1,817 |
| 1,729 | 1,728 |

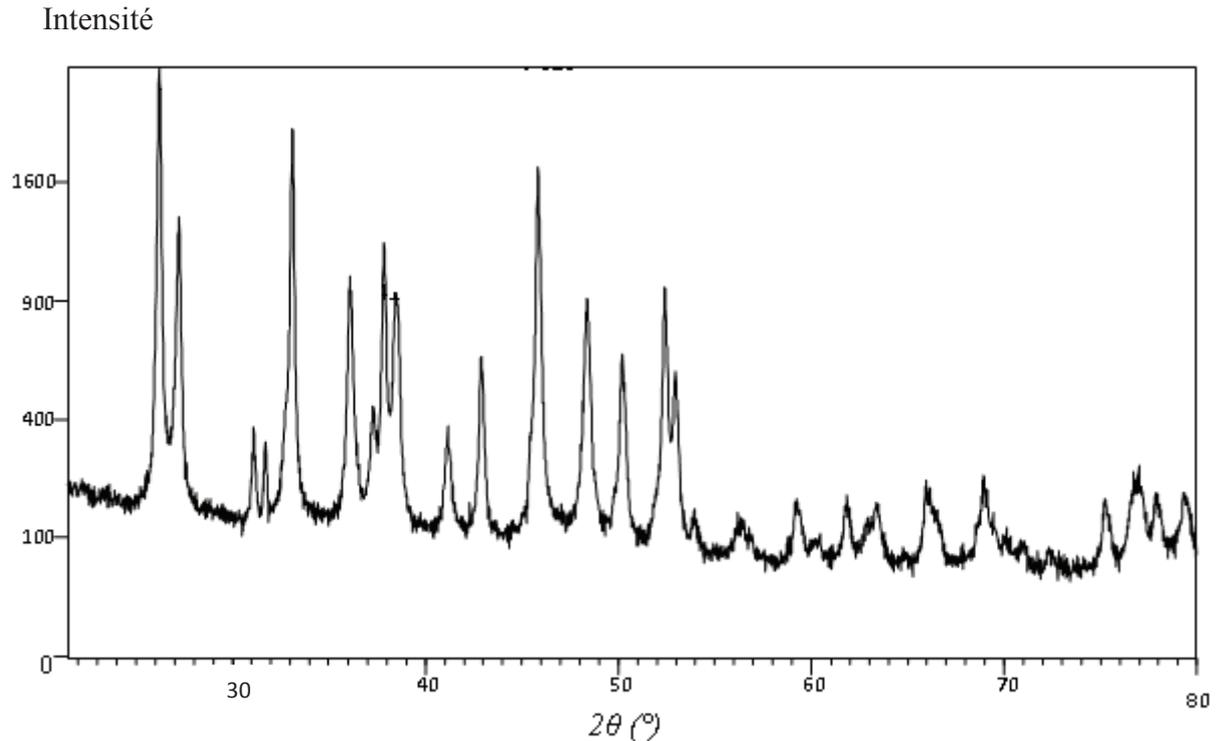


Figure 1: Analyse par RX: Diffractogramme de l'os de seiche

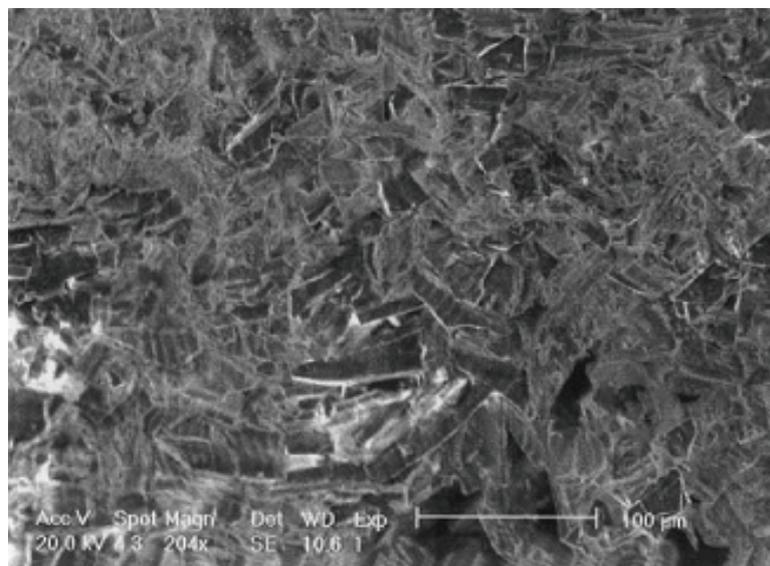


Figure 2: Observation par Microscopie Electronique à balayage (MEB) de l'os de seiche.

Définition du point isoélectrique: Selon Bolger, le caractère acide ou basique d'une surface s'exprime par son point isoélectrique " Is " ou point de charge nulle " PCN ou PZC (Point of Zero Charge) ", défini comme étant le pH de la solution aqueuse dans laquelle le solide existe sous un potentiel électrique neutre. Le PZC est déterminé généralement par le potentiel zéta.

- Si $\text{pH} < \text{PZC}$ alors la charge nette est positive
- Si $\text{pH} > \text{PZC}$ alors la charge nette est négative

L'os de seiche a un point isoélectrique de 9,8 (figure 3). Pour un pH de la solution supérieur au point isoélectrique, la surface de l'adsorbant est chargée négativement ce qui défavorise l'adsorption des ions fluorures conduisant à un faible taux de rétention alors que pour un pH de la solution inférieur au point isoélectrique, la rétention des ions fluorure est favorisée due à la différence de charge avec l'adsorbant.

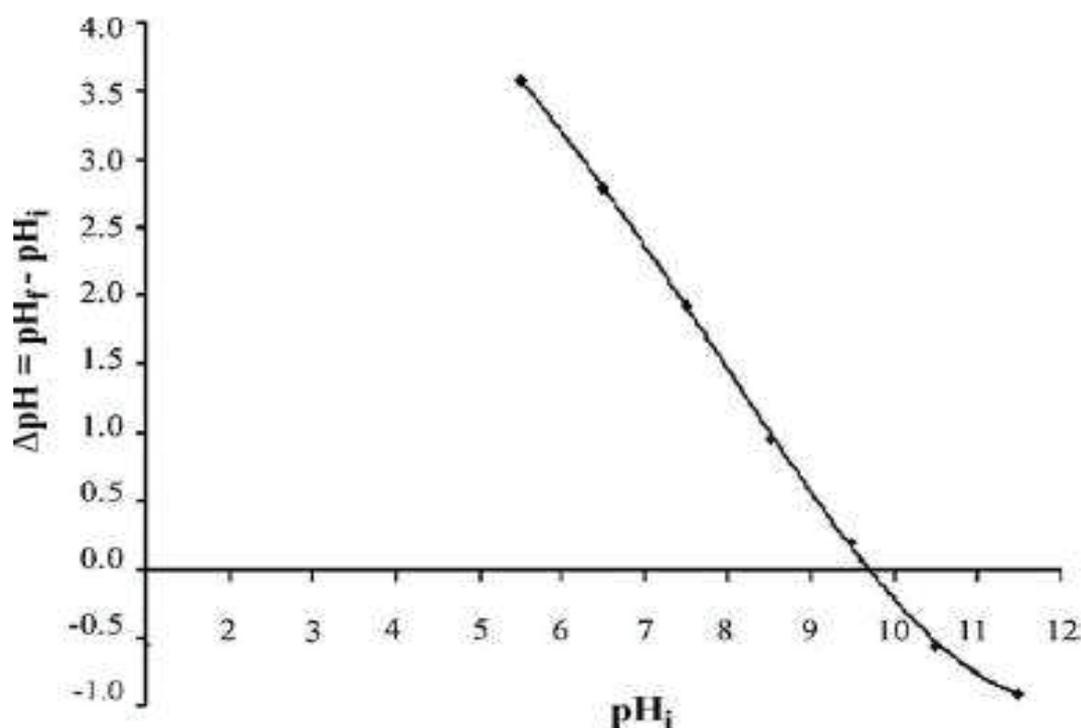


Figure 3: Résultat de l'étude par Potentiel Zeta sur de l'os de seiche

II.1.2. Etude de l'adsorption des ions fluorure

Toutes les expériences ont été réalisées à température ambiante ($25 \pm 2^\circ\text{C}$). Les effets du temps de contact, du pH, de la quantité d'adsorbant, de la concentration initiale en fluorures et de l'effet de l'ajout de quelques ions ont été étudiés.

Dans un erlenmeyer contenant 200 ml d'eau à traiter, on ajoute 3 g d'adsorbant à la solution maintenue sous une agitation à 300 tr/min. À la fin de chaque expérience, la solution est filtrée en utilisant du papier filtre. La teneur en fluorures résiduelle est déterminée à l'aide d'une électrode spécifique.

Pour étudier l'effet du temps de contact, les essais d'adsorption ont été réalisés en faisant varier le temps de contact de 30, 60, 90, 120, 150 et 180 mn en utilisant une solution de concentration initiale en fluorures de 5 mg.L^{-1} à laquelle on ajoute 15 g.L^{-1} d'adsorbant. Le pH de la solution a été ajusté à $7,2 \pm 0,1$.

L'effet du pH sur l'élimination des ions fluorure a été réalisé par ajustement du pH de la solution à l'aide de HCl (0,5 M) ou de NaOH (0,5 M).

Pour étudier l'effet de la dose en adsorbant, les expériences d'adsorption ont été effectuées avec des quantités variables de 5, 10, 15, 20 et 25 g.L^{-1} .

L'effet de certains ions (Ca^{2+} , Cl^- , et SO_4^{2-}) sur les performances de la défluoration a été étudié en ajoutant à une solution de fluorure de sodium (5 mg.L^{-1}) différentes concentrations de solution de Ca^{2+} , Cl^- et SO_4^{2-} .

II.1.2.1. Effet du temps de contact

La figure 4 illustre le taux de rétention des ions fluorure pour différents temps de contact. Avec l'augmentation du temps de contact, le taux de rétention augmente rapidement, puis se rapproche progressivement d'une valeur plus ou moins constante indiquant le niveau d'équilibre. La réaction de sorption peut être considérée comme se produisant en trois phases distinctes. Tout d'abord, une phase initiale, au cours de laquelle le taux d'élimination des ions fluorure est rapide : moins de 30 min. Ceci montre que la réaction de sorption est très rapide en raison d'une part, d'interactions physico-chimiques spécifiques (ou d'affinité) avec la surface de l'adsorbant, et d'autre part, de forces d'entraînement et de diffusion à travers le milieu poreux. Dans la deuxième phase, on assiste à une migration d'ions fluorures à partir de la surface vers les pores internes de l'os de seiche. Dans la dernière phase, c'est à dire, au delà de 60 min, le taux de rétention des ions fluorure reste constant, indiquant le niveau d'équilibre et la saturation de sites de sorption. Ces résultats sont en accord avec ceux de Fan et al [63] qui ont constaté que le temps nécessaire de sorption pour atteindre l'équilibre est de 60 minutes en présence de la calcite comme adsorbant de taille des particules 212-250 μm dans les conditions expérimentales suivantes: concentration initiale en fluorures de 3 mg.L^{-1} , pH de 6 et dose d'adsorbant de 15 g.L^{-1} . Un temps de contact de 60 min a été retenu pour les essais ultérieurs.

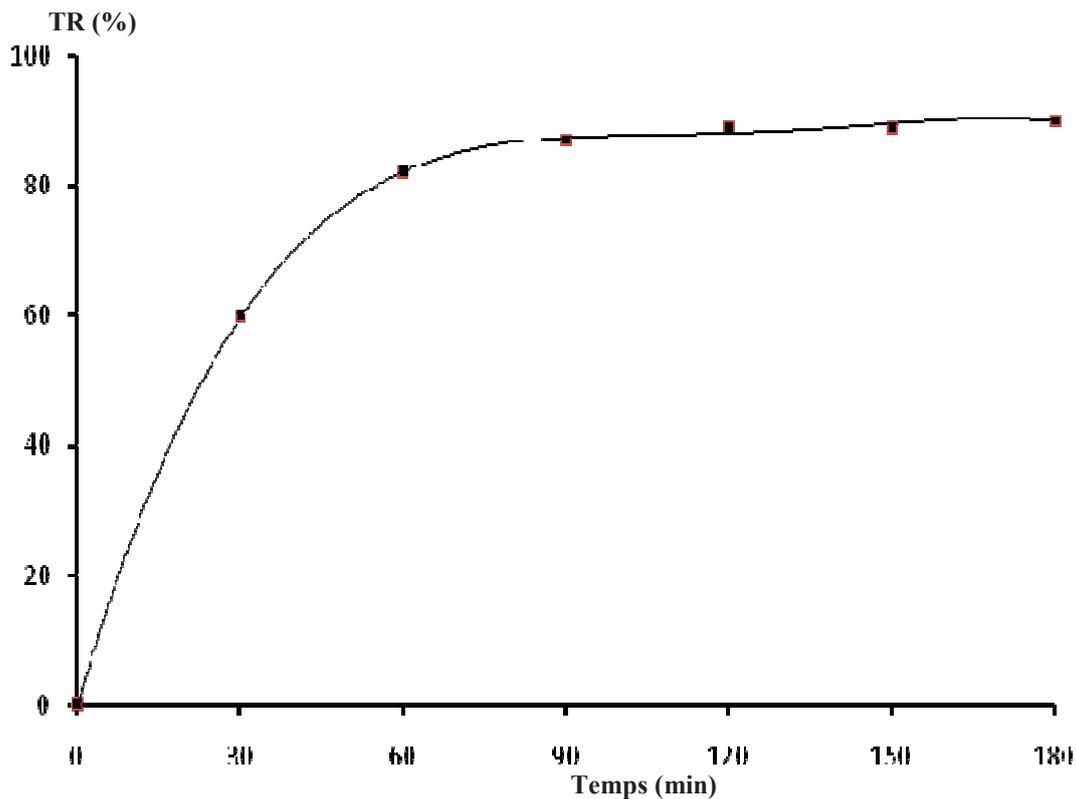


Figure 4: Taux de rétention des fluorures en fonction de temps du contact avec quantité d'adsorbant 15g.L^{-1} , concentration en fluorures 5mg.L^{-1} et pH 7,2

II.1.2.2. Effet du pH

La figure 5 montre l'effet du pH sur le taux de rétention des ions fluorure. Lorsque le pH de la solution varie entre 4,5 à 7,5, le taux de rétention des ions fluorure est presque constant (82-85%). Il devient faible (35 %) lorsque le pH augmente à 10,5. Le mécanisme d'élimination des ions fluorure peut être mieux compris en examinant la charge de la surface de l'adsorbant. Lorsque le pH de la solution est supérieur à celui du point isoélectrique ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{Pzc}} = 9,8$), les espèces négatives prédominent et la surface sera chargée négativement. Lorsque le pH de la solution est inférieur à 9,8, les espèces positives prédominent et la surface sera chargée positivement favorisant l'attraction des ions fluorure et l'augmentation de leur rétention (t_R élevé). Pour des valeurs élevées de pH, les charges négatives à la surface de l'adsorbant augmentent et par conséquent l'adsorption d'ions fluorure est défavorisée (t_R faible). Yang et Dluhy [64] ont montré que les meilleures performances de défluorure de l'eau en utilisant la calcite ($\text{pH}_i = 8,5$) ont été obtenues pour une solution de pH neutre ($\text{pH} = 7$). Pour les tests d'adsorption ultérieurs, nous avons ajusté le pH de la solution à $7,2 \pm 0,1$.

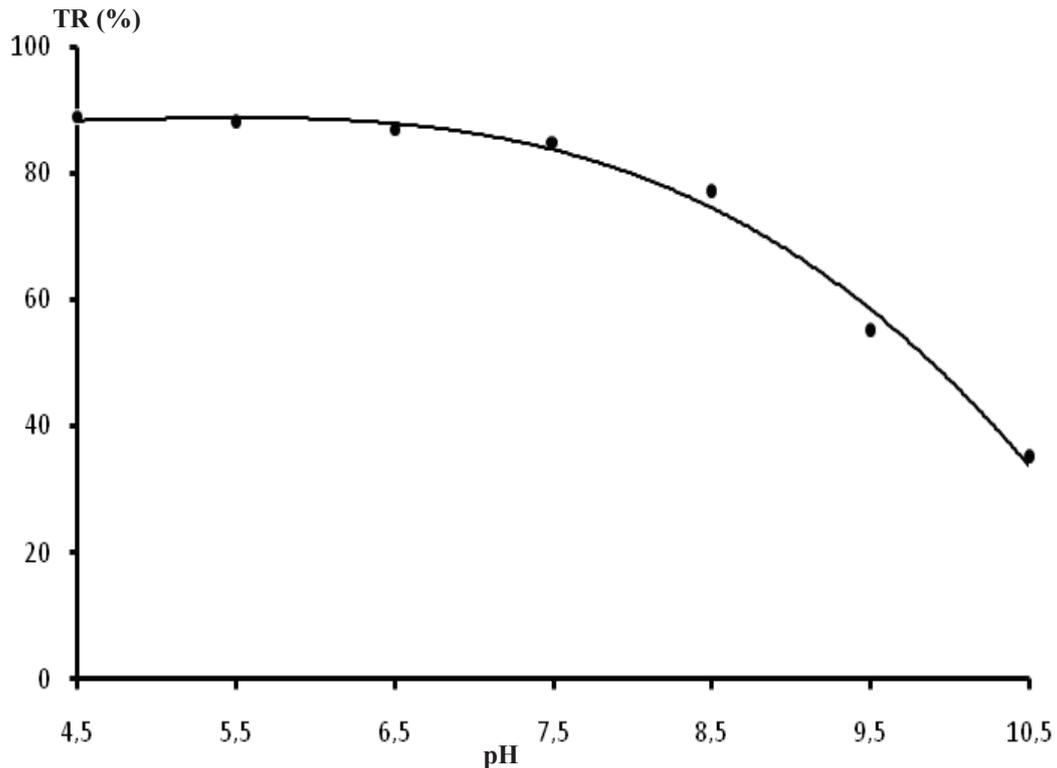


Figure 5: Taux de rétention des ions fluorure en fonction du pH (quantité d'adsorbant 15g.L^{-1} , concentration en fluorures 5mg.L^{-1} et temps de contact 1h)

II.1.2.3. Effet de la quantité d'adsorbant

Nous avons déterminé la cinétique pour une teneur initiale constante en fluorures (5mg.L^{-1}) et pour des doses variables d'adsorbant ($5, 10, 15, 20$ et 25g.L^{-1}). La figure 6 montre l'évolution du taux de rétention des ions fluorure en fonction de la dose en adsorbant. Lorsque la quantité d'adsorbant varie de 5 à 15g.L^{-1} , le taux de rétention en ions fluorure augmente de 40% à 85% . Ceci est dû à l'augmentation de la surface disponible pour l'adsorption. Pour une dose supérieure à 15g.L^{-1} on n'observe pas d'augmentation significative du taux de rétention ($R = 89\%$ pour une dose de 25g.L^{-1}). Turner et al [62] ont obtenu un taux de rétention plus important (96%) lorsqu'ils ont utilisé une solution de concentration initiale en fluorures de 3mg.L^{-1} en présence d'une dose de $33,3\text{g.L}^{-1}$ de calcite qui est bien supérieure à la dose optimale obtenue avec l'os de seiche. Nous avons donc choisi pour les essais ultérieurs une dose d'adsorbant de 15g.L^{-1} .

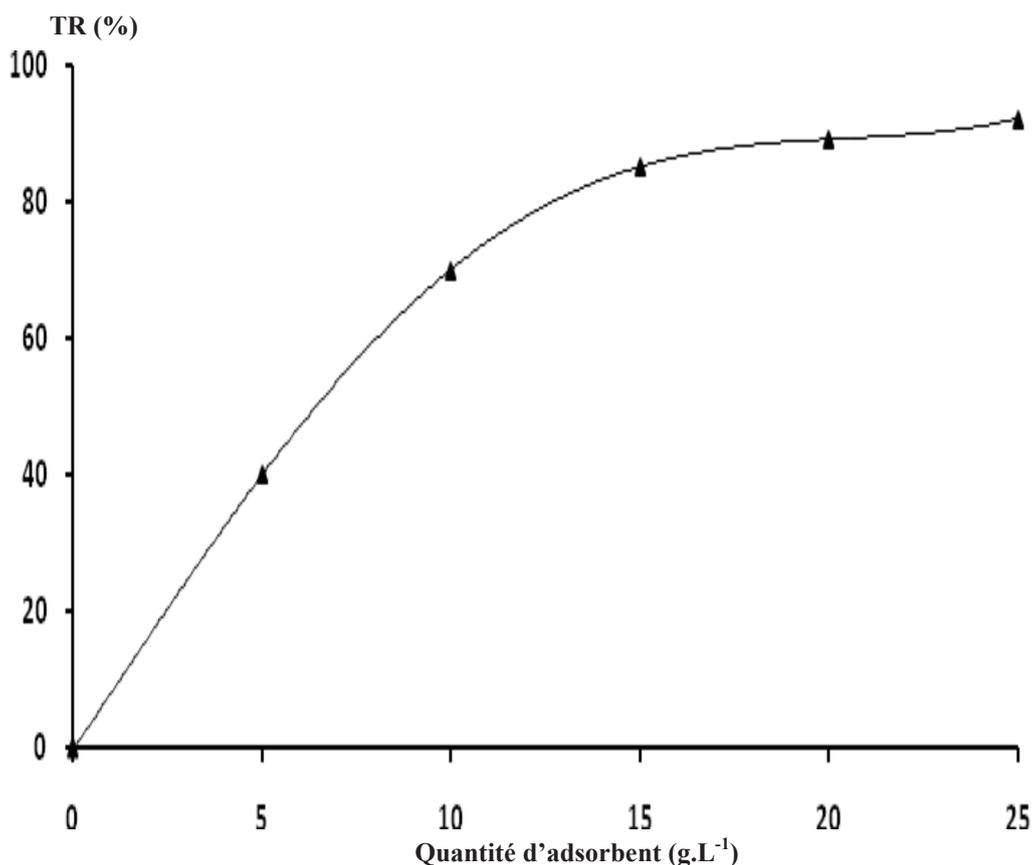


Figure 6: Taux de rétention des ions fluorure en fonction de la dose en adsorbant ([F⁻] = 5 mg.L⁻¹, pH = 7,2 et temps de contact = 60 min)

II.1.2.4. Effet de la concentration initiale en fluorures

Nous avons fait varier la teneur initiale en fluorure (2,5, 5, 7,5, et 10 mg.L⁻¹). Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 5. Le taux de rétention des ions fluorure n'est pas affecté par la concentration initiale en fluorure. Ce qui pourrait être considéré comme un avantage important. Il faut toutefois noter que la teneur résiduelle en fluorure après traitement avec l'os de seiche, reste non conforme aux normes de potabilité pour des concentrations initiales en fluorures dépassant 5 mg.L⁻¹.

Tableau 5: Effet de la teneur initiale en fluorure sur l'efficacité d'adsorption en présence de l'os de seiche

| | | | | |
|---|------|------|------|------|
| C _{initial} (mg.L ⁻¹) | 2,5 | 5,0 | 7,5 | 10 |
| C _{résiduel} (mg.L ⁻¹) | 0,50 | 1,05 | 1,53 | 2,20 |
| TR (%) | 80 | 79 | 79,6 | 78 |

II.1.2.5. Effet de l'ajout de quelques ions sur l'adsorption des ions fluorure

Il est probable que la présence de teneurs non négligeables en ion chlorure, sulfate et calcium ait une influence sur la rétention des ions fluorure en utilisant l'os de seiche en présence d'eaux naturellement fluorées. Pour confirmer cette hypothèse, quelques essais d'adsorption ont été menés en présence de différents sels (NaCl, CaCl₂ et Na₂SO₄) pour une solution contenant 5 mg.L⁻¹ de F⁻ traitée dans les conditions optimales. La concentration initiale en différents ions (Cl⁻, SO₄²⁻ et Ca²⁺) varie entre 100 et 400 mg.L⁻¹. Nous avons remarqué que les chlorures n'ont pas d'effet sur l'adsorption des fluorures. La présence de SO₄²⁻ inhibe la défluoration, alors que la présence de calcium favorise la défluoration de l'eau comme le montre la figure 7. Yang et Dluhy [64] ont obtenu des résultats similaires au cours de l'adsorption des ions fluorure sur un lit fixe rempli de calcite granulaire.

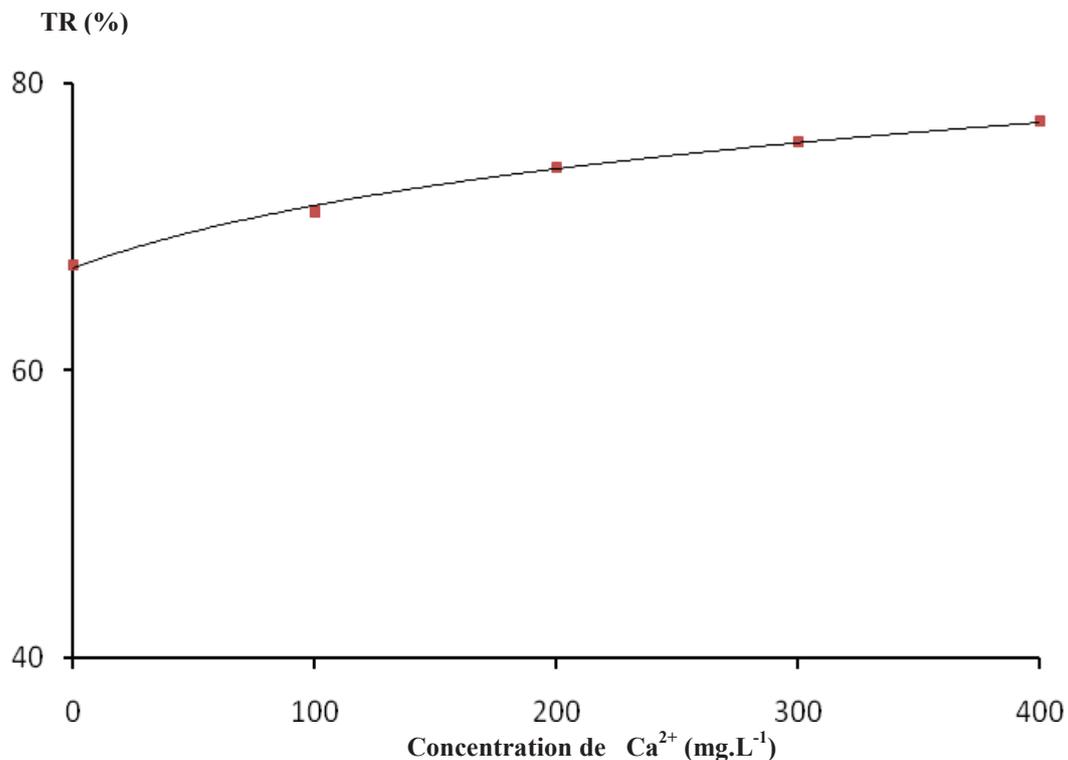


Figure 7: Taux de rétention des fluorures en fonction de concentration en calcium (quantité d'adsorbent 15 g.L⁻¹, [F⁻] =5 mg.L⁻¹ pH=7,2 et temps de contact= 60 min)

II.1.2.6. Défluoration des eaux naturelles

Nous avons procédé à la défluoration de deux types d'eaux souterraines (Louza 2 et Gafsa SM4) naturellement fluorées. Les essais ont été réalisés dans les conditions optimales

obtenues. Le tableau 6 montre des résultats encourageants puisque les teneurs résiduelles en fluorures sont inférieures aux normes de l’OMS.

L’analyse du précipité obtenu a montré qu’il est principalement composé de carbonate de calcium en présence de quelques traces de CaF_2 . La précipitation peut être déterminée en calculant le produit $Q = [\text{Ca}^{2+}] \times [\text{F}^-]^2$ pour l’eau Louza 2. Des études antérieures ont confirmé, outre que l’adsorption, la précipitation de CaF_2 peut également se produire [62,65]

Pour l’eau Louza 2:

$$[\text{F}^-] = 3,39 \text{ mg.L}^{-1} = 1,79 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 210 \text{ mg.L}^{-1} = 5,25 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Le produit ionique $Q = [\text{Ca}^{2+}] \times [\text{F}^-]^2 = 5,25 \times 10^{-3} (1,79 \cdot 10^{-4})^2 = (16,9 \times 10^{-11})$ est supérieur au produit de dissolution K_s du CaF_2 ($K_s = 3,5 \times 10^{-11}$). Ceci explique la présence du précipité CaF_2 .

Tableau 6: Teneur résiduelle en fluorures et taux de rétention R des ions fluorure

| | Louza 2 [F ⁻] _{initial.} = 3,39 (mg.L ⁻¹) | Gafsa FM4 [F ⁻] _{initial.} = 2,61 (mg.L ⁻¹) |
|--|---|---|
| C _{résiduelle.} (mg.L ⁻¹) | 1,3 | 1,03 |
| TR (%) | 61,7 | 60,5 |

II.1.3. Désorption de fluorure et régénération de l’adsorbant

Pour la régénération de l’os de seiche, nous avons réalisé des essais de désorption en utilisant une solution de NaOH (3M). La méthode utilisée consiste à agiter une quantité d’os de seiche dans la solution basique (1g d’os de seiche / 100 ml de soude 3M) pendant une heure avec une vitesse d’agitation de 300 tours/min et de doser ensuite la concentration des fluorures dans cette solution après filtration. L’os de seiche régénéré est alors utilisé pour réaliser un nouvel essai d’adsorption. Des taux de rétention identiques à ceux obtenus pendant le premier essai ont été décelés. Ce résultat nous a conduit par la suite à étudier l’effet du nombre de cycle d’adsorption-désorption des fluorures pour déterminer l’efficacité de régénération. Les résultats de la figure 8 montrent que les quantités de fluorures adsorbées et désorbées pour un même cycle sont pratiquement égales pour les 5 cycles réalisés.

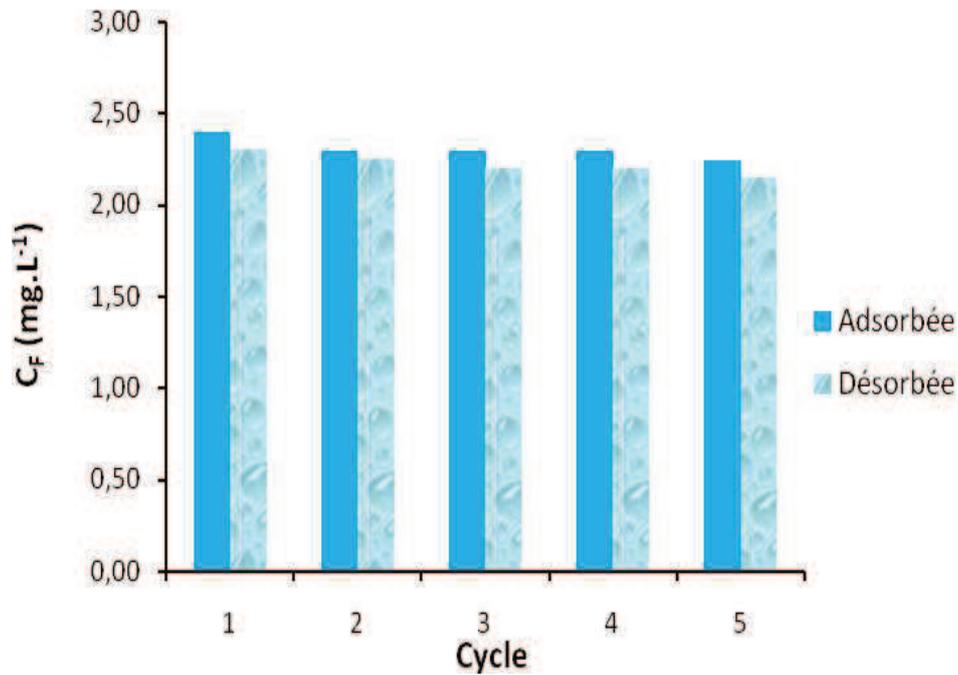
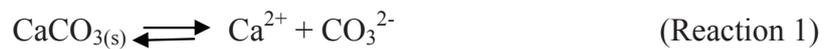


Figure 8: Quantités de fluorures adsorbées et désorbées pendant 5 cycles d'adsorption-désorption

II.2. Défluoration des eaux par précipitation suivie de microfiltration

II.2.1. Dissolution de CaCO₃ et précipitation de CaF₂

L'équation d'équilibre de dissolution de la calcite est la suivante:



$$K_{S1} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] \quad (\text{Equation 1})$$

où K_{S1} est le produit de solubilité du carbonate de calcium.

Dans le système CaCO₃-CO₂-H₂O, les réactions d'équilibre sont les suivantes:



$$K_2 (\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad (\text{Equation 2})$$



$$K_1 (\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad (\text{Equation 3})$$



$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \quad (\text{Equation 4})$$

La solubilité est obtenue à partir de l'équilibre de réaction 1:

$$s_1 = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (\text{Equation 5})$$

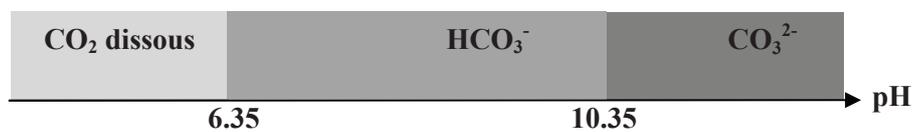
Par conséquent:

$$s_1^2 = [\text{Ca}^{2+}]^2 = K_s \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_1 K_2} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_2} + 1 \right) \quad (\text{Equation 6})$$

À 25 °C, les différentes constantes sont les suivantes:

$$pK_1=6.35 \quad pK_2=10.35 \quad pK_{s1}=8.4 \quad pK_e=14$$

A 25 °C, le diagramme de prédominance des espèces: CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-} peut alors être comme suit:



La solubilité du carbonate de calcium est meilleure lorsque le pH de la solution est faible. Toutefois, pour éviter une eau trop agressive (trop riche en dioxyde de carbone), tout en évitant la précipitation du carbonate de calcium (eau mise à l'échelle), la zone de prédominance des ions hydrogénocarbonate est comprise entre $6,35 < \text{pH} < 10,35$ à 25 °C.

Dans la zone de prédominance des ions hydrogénocarbonate, la solubilité est donnée par:

$$s_1^2 = [\text{Ca}^{2+}]^2 = K_{s1} \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_2} + \text{termes négligeables} \right) \quad (\text{Equation 7})$$

$$2pS_1 = pK_{s1} + \text{pH} - pK_2 \quad (\text{Equation 8})$$

En supposant que la cinétique de dissolution est telle que l'équilibre est atteint, la concentration en Ca^{2+} peut être calculée à partir de la relation 8.

La sursaturation de F^- et Ca^{2+} est la condition nécessaire pour la précipitation de CaF_2 . Par conséquent, l'élimination de F^- dépend non seulement de la quantité de Ca^{2+} , mais aussi de la concentration initiale de F^- qui rend difficile l'élimination des fluorures par précipitation de la solution à faibles concentrations initiales.



avec la solubilité s_2 :

$$s_2 = \frac{[\text{F}^-]}{2} \quad (\text{Equation 9})$$

$$K_{s2} = [\text{CaF}_2] = 3.5 \times 10^{-11} \text{ à } 25^\circ\text{C} \quad (\text{Equation 10})$$

Dans notre étude, les conditions de pH sont comprises entre 6,5 et 6,9. A $\text{pH} = 6,9$, l'application numérique de la relation 8 conduit à $pS_1 = 2,47$, et donc $s_1 = [\text{Ca}^{2+}] = 3,35 \times 10^{-3}$

mol.L⁻¹. A partir de la relation 10, il est possible de calculer la concentration de fluorure qui correspond à la solubilité CaF₂. Le calcul numérique conduit à une concentration en fluorure [F⁻] = 1,95 mg.L⁻¹. A pH = 6,5, le même calcul conduit à [F⁻] = 1,54 mg.L⁻¹.

II.2.2. Effet du temps de contact

L'influence du temps de contact sur le taux de rétention des ions fluorure en utilisant la calcite en présence d'acide acétique (0,1M) est illustrée sur la figure 9. Pour les deux solutions modèles, on remarque que la défluoration se déroule dès les premières minutes. Pour une concentration de 5 mg.L⁻¹ en ions fluorure, la rétention augmente rapidement au cours des 2 premières heures puis devient très lente. Après 8 heures, le taux de rétention est égal à 40,4%, et la quantité maximale de retrait n'est toujours pas atteinte. La défluoration par filtration sur colonne de calcite est généralement rapporté comme étant un processus très lent. Par exemple, Reardon et Wang [66] ont effectué des expériences de défluoration dans le lit de calcite pendant 4h alors qu'une durée de 12h est utilisée par Sujana et al. [67]. Cela peut être attribué à un ralentissement de la pénétration de fluorures à l'intérieur des particules de calcite. Au cours de la défluoration en utilisant de l'os de seiche, l'équilibre a été atteint après presque 1 h [68]. Ce résultat est probablement dû à la porosité beaucoup plus élevée de l'os de seiche par rapport aux particules de calcite, conduisant à une grande surface de contact disponible pour l'adsorption. En outre, l'efficacité d'élimination était plus élevée en utilisant l'os de seiche, environ 80% pour la même concentration initiale de particules de calcite en raison de la plus grande porosité des particules d'os de seiche. Pour une concentration initiale de 50 mg.L⁻¹ en ions fluorures, l'élimination est beaucoup plus rapide. L'efficacité d'élimination augmente très rapidement pour atteindre 94,3% au bout de 2 heures et 95,6% après 8 heures. A cette concentration, la précipitation a été prédominante et sa cinétique est beaucoup plus rapide que l'adsorption. Dans les expériences suivantes, le temps de contact a été choisi égal à 2 heures.

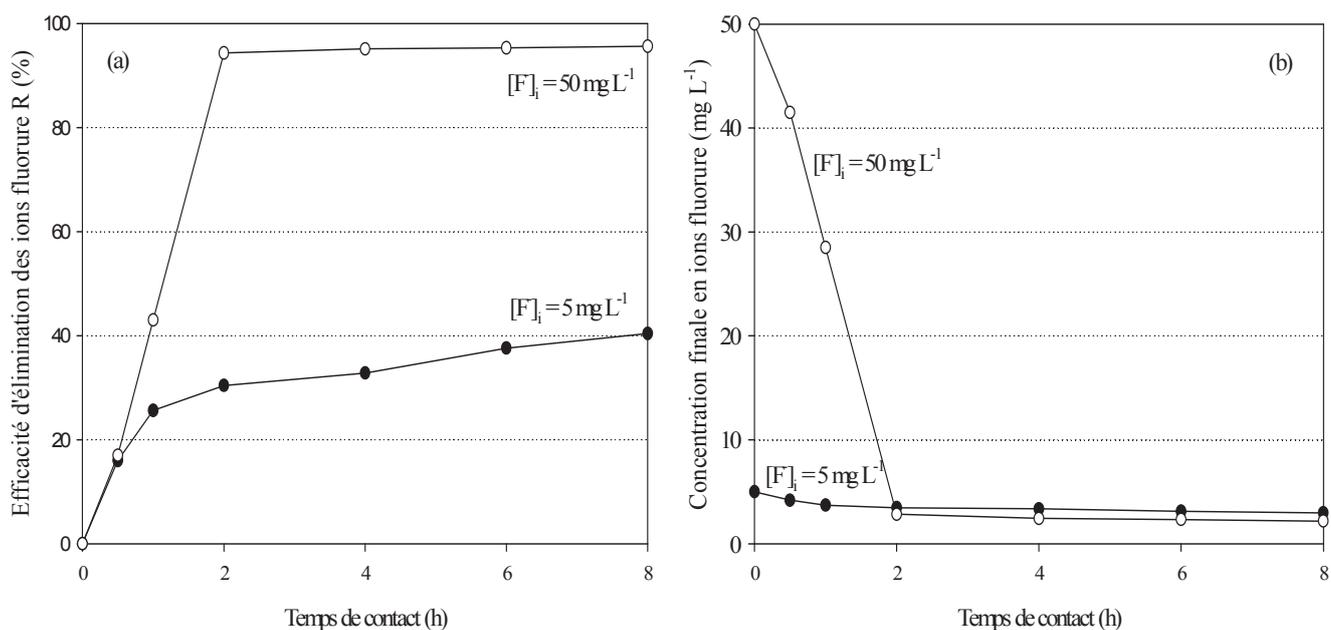


Figure 9: Taux de rétention des ions fluorure en fonction du temps de contact (quantité de calcite 15g.L⁻¹, concentration d'acide acétique 0,1 M, concentration initiale en fluorures = 5, 50 mg.L⁻¹)

II.2.3. Influence de la concentration d'acide acétique

Pour étudier l'effet de la quantité d'acide utilisé, nous avons fait varier la concentration en acide acétique entre 0 (sans ajout d'acide) et 0,4 M (figure 10). A une concentration de 0,2 M d'acide acétique, la dissolution des particules de calcite est clairement observée. Cette dissolution étant complète à 0,4 M. Pour la première solution modèle ($[F^-] = 5 \text{ mg.L}^{-1}$), en l'absence d'acide acétique, le taux de rétention des ions fluorure est de 17,4%. En présence d'acide acétique, le taux de rétention est de 30,4% à 0,1 M et est de 38,2% à 0,4 M. La dissolution de la calcite par l'acide acétique peut générer des zones locales à forte concentration en Ca^{2+} ou la précipitation peut se produire, ce qui conduit à une compétition entre l'adsorption et la précipitation.

À une concentration initiale en fluorures de 50 mg.L⁻¹, en absence d'acide le taux de rétention des ions fluorure est de 9,5%. Alors qu'il est de 94,3% en présence d'acide à une concentration de 0,1M.

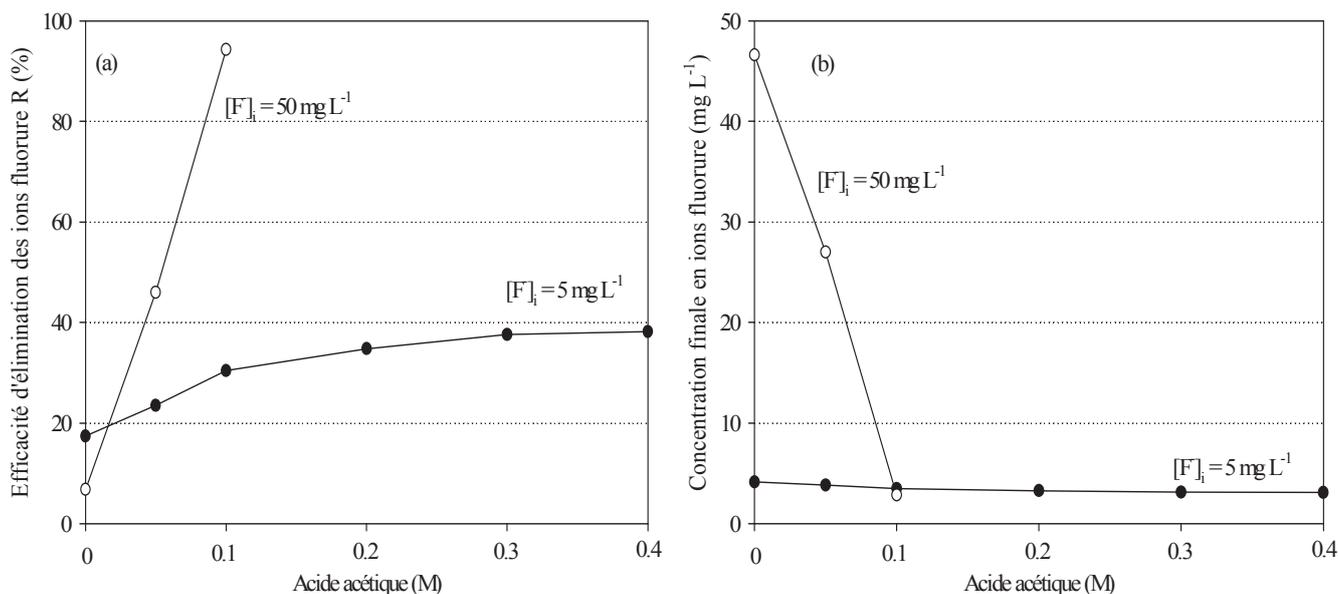


Figure 10: Taux de rétention des ions fluorure en fonction de la concentration d'acide acétique (quantité d'adsorbant 15 g.L^{-1} , temps de contact 2 heure, concentration initiale en fluorures 5 et 50 mg.L^{-1})

Le pH des solutions modèles à la fin des essais (deux heures d'agitation) est mesuré (Figure 11). En l'absence d'acide, le pH de l'eau traitée était d'environ 9,5, en raison de la présence d'espèces CO_3^{2-} . Avec l'addition d'acide acétique 0,1 M, le pH de l'eau traitée diminue, il est de l'ordre 6,9 pour les deux concentrations initiales. L'espèce HCO_3^- est alors largement dominante. Dans les expériences suivantes, la concentration de 0,1 M d'acide acétique a été utilisée puisque le pH obtenu est acceptable pour les eaux potables. Par ailleurs, le pH de la solution diminue lorsque la concentration en acide acétique augmente.

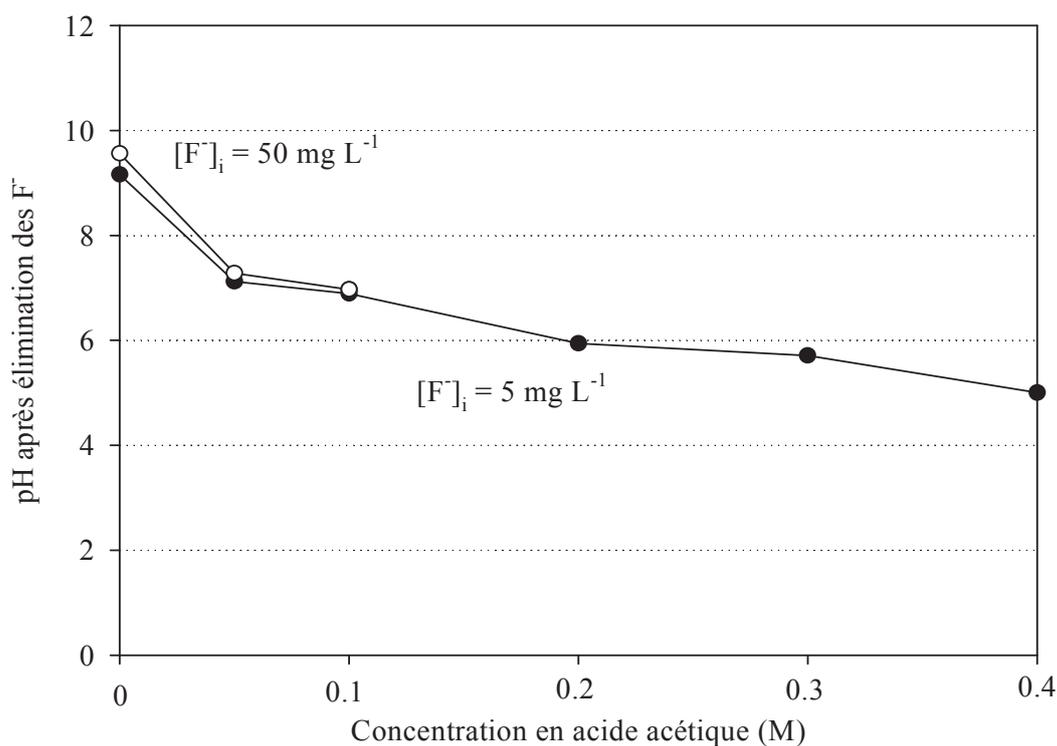


Figure 11: pH de la solution modèle mesuré à la fin de chaque essai en fonction de la concentration d'acide acétique pour deux concentration initiale en fluorures: 5 et 50 mg.L⁻¹ (quantité d'adsorbant: 15g.L⁻¹, temps de contact: 2 heures)

II.2.4. Influence de la concentration initiale en fluorure

Les concentrations de fluorure entre 2,5 et 50 mg.L⁻¹ ont été étudiées afin de suivre l'effet de la concentration initiale en fluorure en présence de la calcite et de l'acide acétique (figure 12). De 5 à 50 mg.L⁻¹, l'élimination du fluorure augmente considérablement et la précipitation devient dominante. A 5 mg.L⁻¹, le taux d'élimination du fluorure pour des concentrations initiales de 5 et 50 mg.L⁻¹ est respectivement de 32,6% [F⁻ résiduelle]= 3,37 mg.L⁻¹ et 95,1% [F⁻ résiduelle]=2,43 mg.L⁻¹.

Pour une concentration initiale de 50 mg.L⁻¹, la concentration finale est de 2,2 mg.L⁻¹. Ces données sont dans l'intervalle de la concentration qui correspond à la solubilité CaF₂ (calculée théoriquement et égale à 1,95 mg.L⁻¹ à pH 6,9). La précipitation peut donc se produire. Pour une concentration initiale de 5 mg.L⁻¹, la concentration résiduelle est de 2,98 mg.L⁻¹. La concentration est plus élevée que 1,95 mg.L⁻¹ ce qui confirme qu'aucune précipitation ne s'est produite et que le fluorure a été éliminé principalement par adsorption.

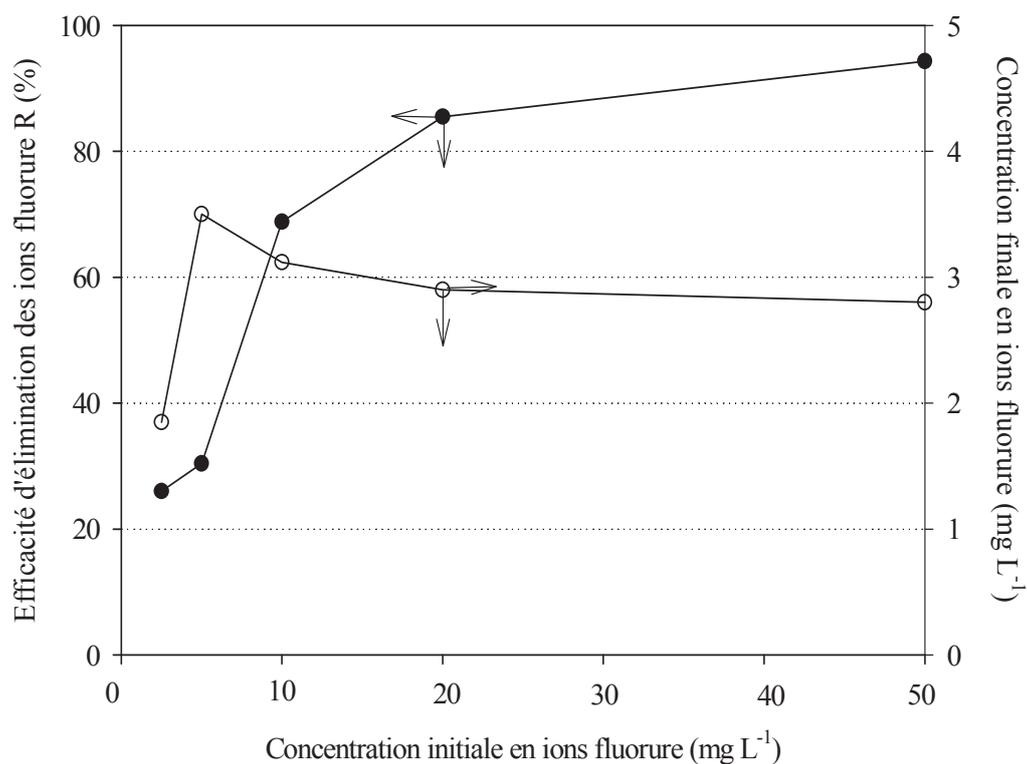


Figure 12: Taux de rétention des fluorures en fonction de la concentration initiale en fluorures avec quantité d'adsorbant 15g.L^{-1} , concentration de l'acide acétique $0,1\text{ M}$ et temps de contact 2 heures.

II.2.5. Effet de l'ajout de calcite

L'effet de l'ajout de calcite utilisée sur le taux de rétention des ions fluorure a été étudié pour des doses de calcite variant entre 10 et 25 g.L^{-1} . La Figure 13 montre l'efficacité d'élimination du fluorure pour les deux solutions modèles dont la concentration initiale en fluorure est de 5 et 50 mg.L^{-1} . A 5 mg.L^{-1} , plus la dose de calcite augmente plus la surface disponible pour l'adsorption des fluorures augmente. Le taux de rétention des ions fluorure obtenu avec la solution à 50 mg.L^{-1} en fluorure ($94,3\%$) est très supérieur à celui de la solution à 5 mg.L^{-1} ($30,6\%$). Dans ce cas, en plus de l'adsorption, la précipitation a eu lieu. En effet, l'ajout de l'acide favorise la dissolution des particules de calcite. La concentration des ions Ca^{2+} en solution augmente.

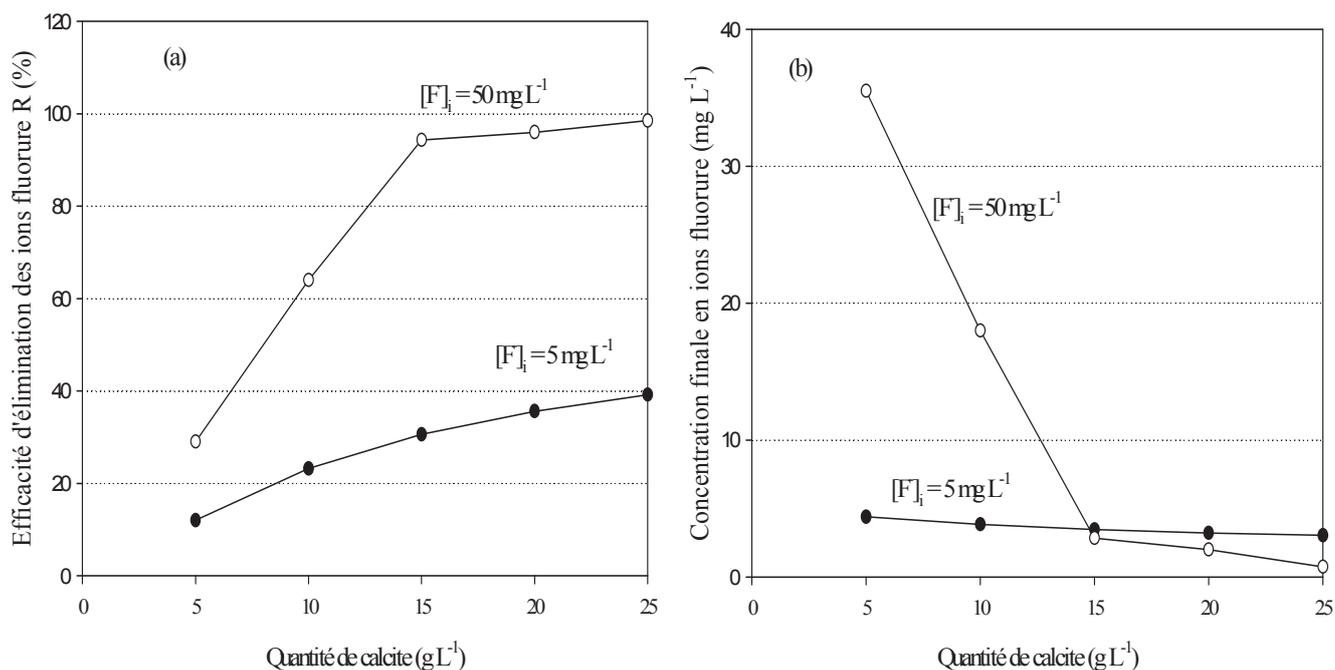


Figure 13: Taux de rétention des fluorures en fonction de la quantité de calcite utilisée, concentration de l'acide acétique 0,1 M, concentration en fluorures 5, 50 mg.L⁻¹ et temps de contact 2 heures

II.2.6. Analyse par Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X a été réalisée sur une poudre récupérée sur la surface de la membrane 0,1 μm (figure 14). Les ions fluorure n'ont pas été détectés à 5 mg.L⁻¹, ce qui confirme qu'à cette concentration, la sursaturation par rapport à CaF₂ n'est pas atteinte donc pas de précipitation de CaF₂. À cette concentration, F⁻ est principalement éliminé par adsorption sur les particules de calcite. À 50 mg.L⁻¹, les fluorures n'ont pas été détectés dans la poudre obtenue après décantation qui est formée principalement de calcite. Par contre, CaF₂ a été observée dans la poudre récupérée au niveau de la surface de la membrane. Le diagramme de RX montre la présence simultanée de CaF₂ et de CaCO₃. À 50 mg.L⁻¹, la sursaturation par rapport à CaF₂ est atteinte et par conséquent il y a précipitation de CaF₂. Toutefois, les précipités sont assez fins pour rester en suspension après une heure de décantation. Ils ont été éliminés par microfiltration.

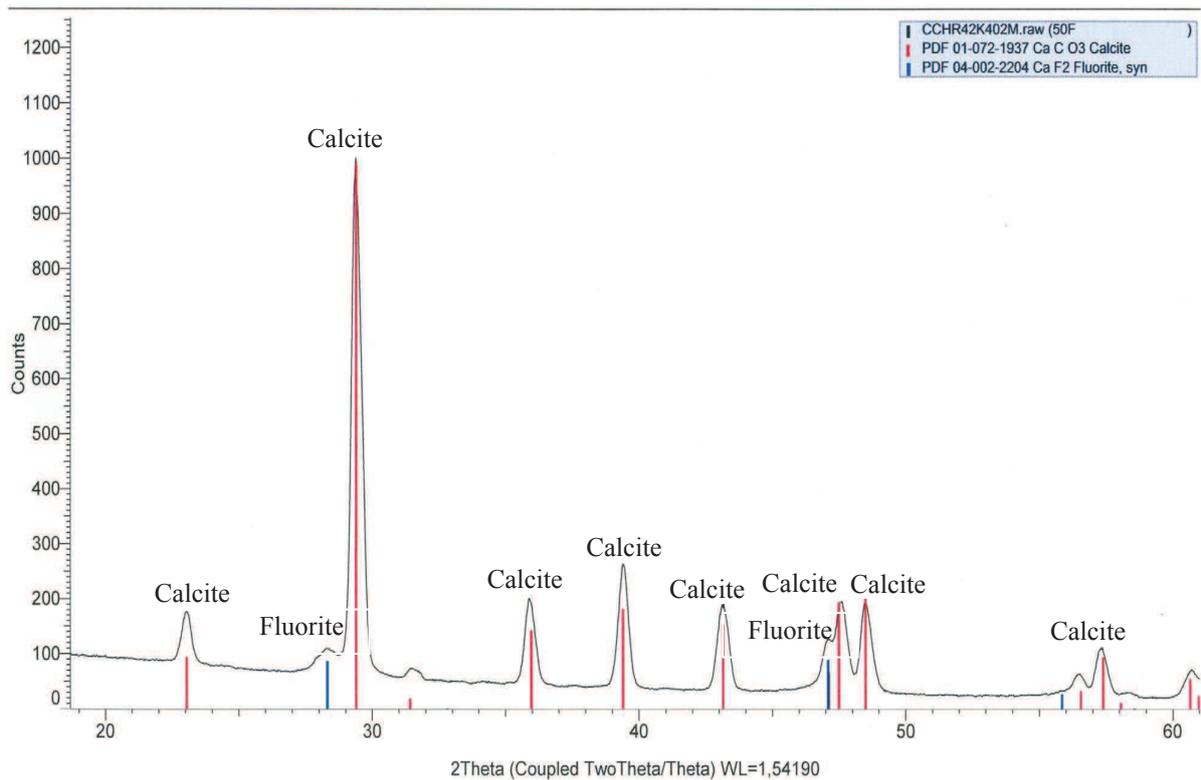


Figure 14: Diffractogramme de RX de la poudre récupérée à la surface de la membrane de MF. Concentration initiale en fluorures $50\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, quantité de calcite: $15\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, concentration de l'acide acétique $0,1\text{M}$.

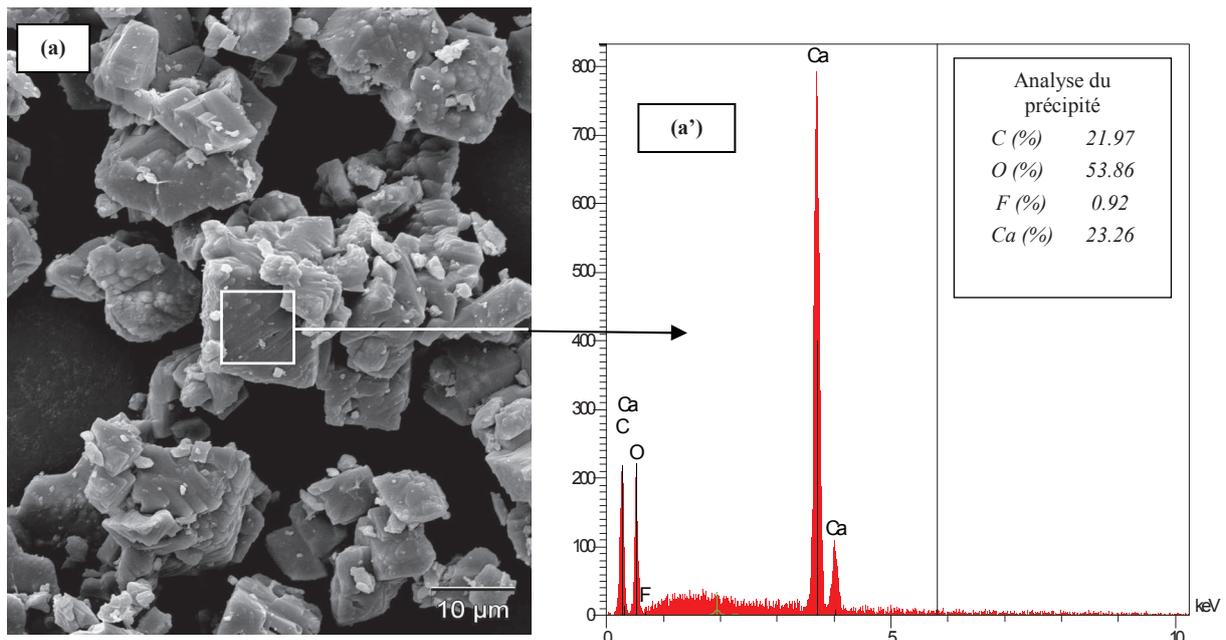
II.2.7. Analyse par SEM-EDS

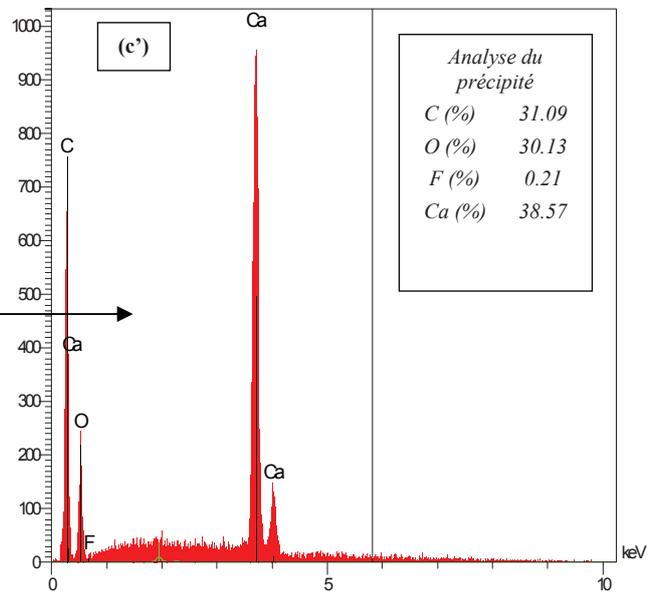
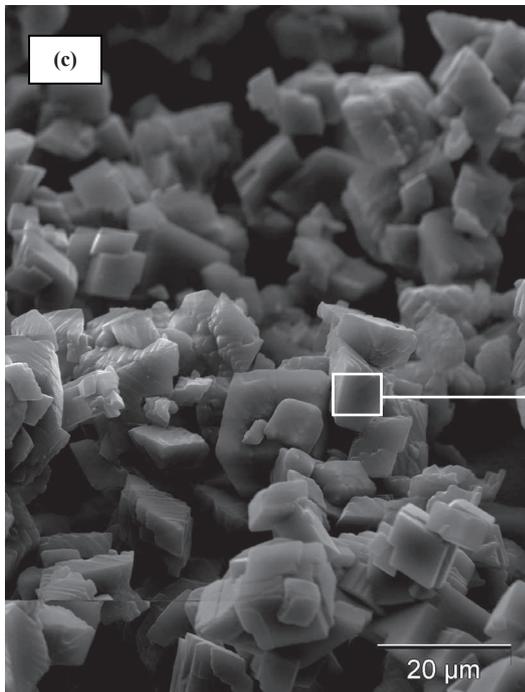
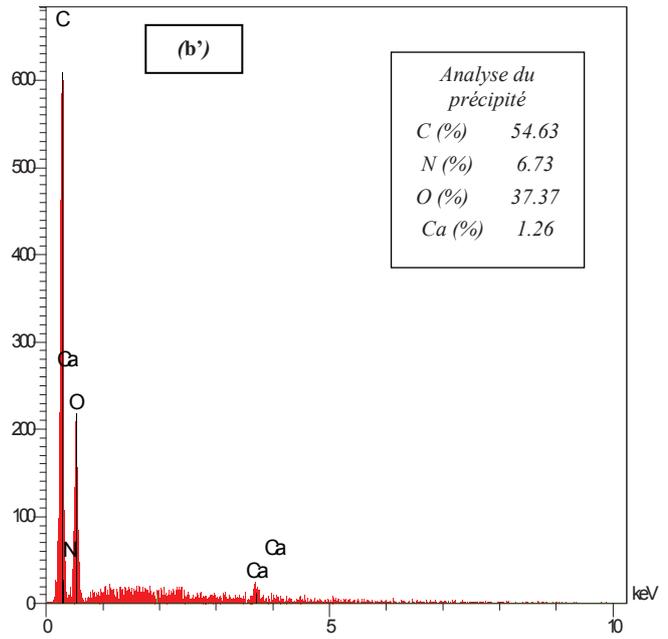
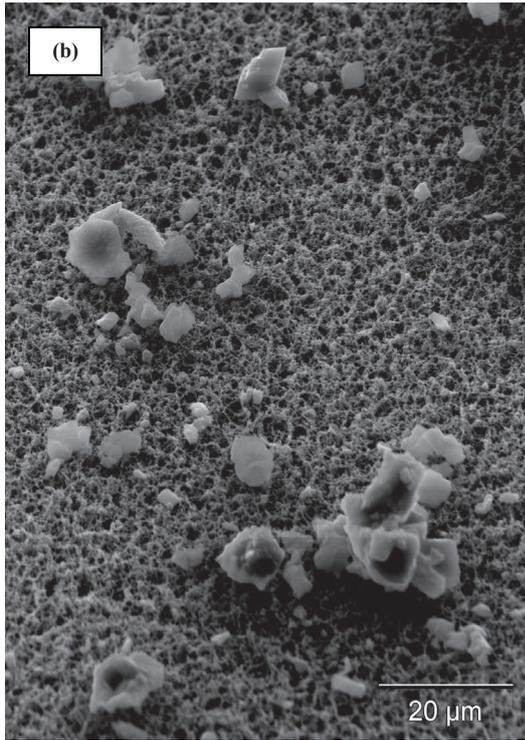
Les précipités obtenus après les essais de défluoration des deux solutions modèles de concentration en fluorures de 5 et $50\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ont été caractérisés par SEM-EDS (scanning electron microscopy-energy dispersive spectroscopy) Figure 15. À $5\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, la poudre obtenue après décantation, filtration, séchage à l'étuve à une température ($T = 105^\circ\text{C}$) contient des particules de calcite ayant une forme rhomboédrique (Figure 15a). La Figure 15b montre très peu de cristaux de CaCO_3 qui se trouvent à la surface de la membrane. Le surnageant obtenu est très clair. A $50\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (Figure 15c), la poudre obtenue après décantation a montré des particules de calcite avec une forme analogue à celle obtenue à $5\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. A cette concentration, la membrane présente plus de particules ayant principalement la forme caractéristique d'un cube de particules de calcite (figure 15d). Le surnageant obtenu n'est plus clair.

Les spectres EDS sont illustrés sur les figures 15a' à 15d'. Aucun élément notable H n'a été détecté, indiquant que les cristaux d'acétate de calcium ($\text{C}_4\text{H}_6\text{CaO}_4$) n'ont pas été formés comme indiqué dans la littérature [67]. A une concentration initiale en fluorure de $5\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, le

pourcentage atomique en fluor était d'environ 1% dans la poudre obtenue après décantation (figure 15a'). La mesure EDS a été réalisée sur la surface d'une particule de CaCO_3 . La surface de la particule a été choisie aussi horizontale que possible afin d'éviter l'effet de la topographie sur la mesure. Le pourcentage atomique de F est très faible et n'est donc pas significatif. Le pourcentage obtenu pour les éléments : Ca, C, O est conforme à leur pourcentage atomique théorique dans le composé CaCO_3 qui est respectivement de 20%, 20% et 60%. D'après la figure 15b', le fluore n'a pas été détecté à la surface des particules de CaCO_3 obtenues au niveau de la surface de la membrane. L'élément 'N' observé est un constituant de la membrane de nitrate de cellulose.

A une concentration initiale en fluorure de 50 mg.L^{-1} , le pourcentage atomique en F mesuré sur une particule de CaCO_3 est de 0,21% (figure 15c'). Il est donc très faible et non significatif. Les pourcentages obtenus pour les éléments Ca, C et O sont assez loin des pourcentages atomiques théoriques de CaCO_3 (20, 20 et 60%). Cette différence est due à l'effet de la topographie de la surface de la particule observée qui n'était probablement pas assez horizontale. Le spectre EDS a été enregistré sur une particule de CaCO_3 déposée sur la surface de la membrane (données non présentées). Le pourcentage atomique en F était de nouveau autour de 1% et n'est donc pas significatif. Enfin, le spectre EDS a été enregistré sur l'ensemble des particules de CaCO_3 (figure 15d'). Le pourcentage atomique en F était beaucoup plus élevé et atteint 24,19%. Cela confirme que la sursaturation était suffisamment élevée pour provoquer la précipitation de CaF_2 . Les précipités sont cependant très fines et ne peuvent pas être clairement distingués sur l'image MEB (figure 15d).





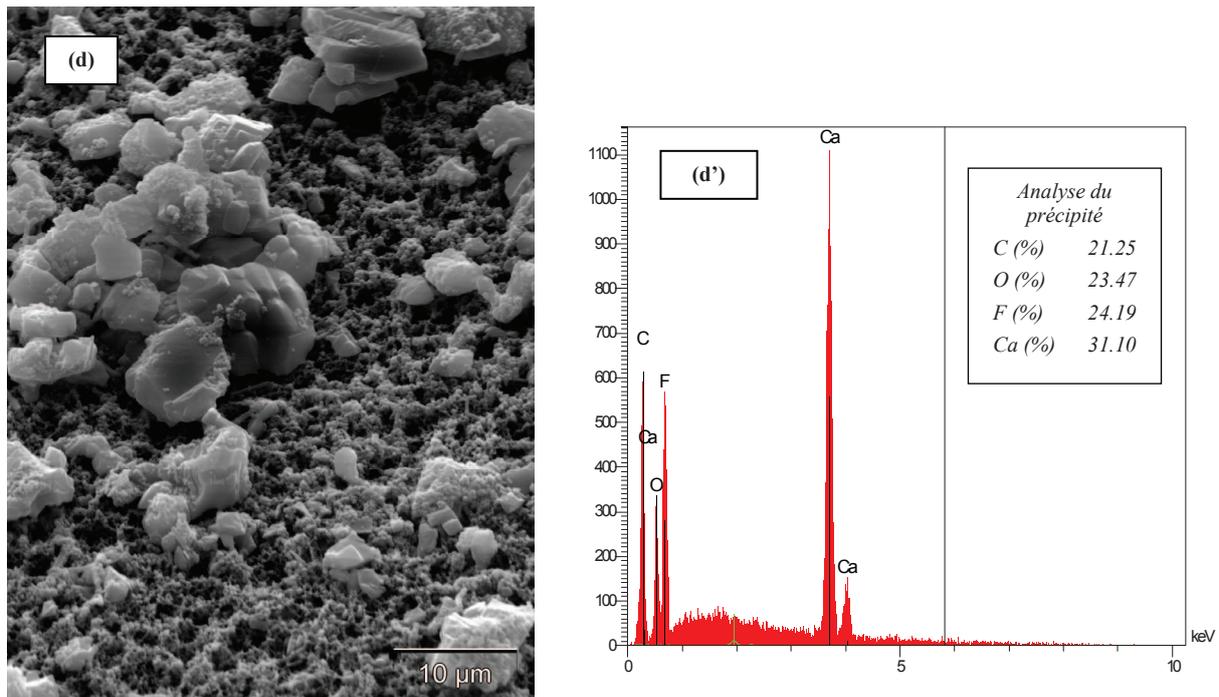


Figure 15: Caractérisation des précipités obtenus au cours du traitement des solutions modèles en utilisant la calcite à 15 g.L^{-1} et $0,1 \text{ M}$ d'acide acétique: (a) $[\text{F}^-]_0 = 5 \text{ mg.L}^{-1}$, précipité obtenu après décantation, (b) précipité obtenu à la surface de la membrane de MF($0,1 \mu\text{m}$), (c) $[\text{F}^-]_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$, précipité obtenue après décantation; (d) précipité obtenu à la surface de la membrane de MF ($0,1 \mu\text{m}$).

II.2.8. Microfiltration

Les solutions étudiées ont une concentration initiale en fluorures qui varie entre 5 et 50 mg.L^{-1} . Une membrane de porosité ($0,1 \mu\text{m}$) a été utilisée pour la filtration des surnageants sous une pression transmembranaire de 2 bars

Le volume d'eau obtenu en fonction du temps de filtration est enregistré et présenté dans la figure 16. Le volume augmente linéairement avec le temps de filtration indiquant un flux de perméat constant. A 5 mg.L^{-1} , la perméabilité est égale à $5,3 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ alors qu'à 50 mg.L^{-1} elle est de $1,9 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}.\text{bar}^{-1}$. Les cristaux fins de CaF_2 s'accumulent à la surface et à l'intérieur de la membrane sans conduire à un fort colmatage. Ces résultats suggèrent que la microfiltration peut être une méthode appropriée pour le post-traitement de l'eau obtenue après la précipitation.

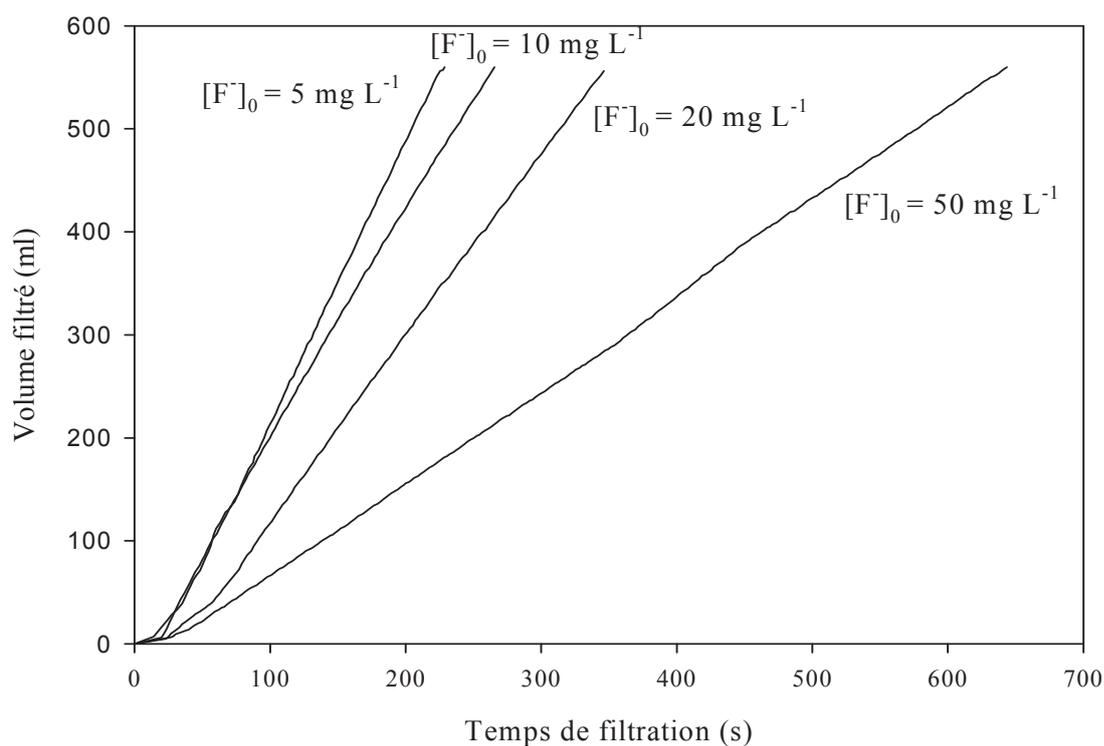


Figure 16: Le volume d'eau filtrée en fonction du temps pour des solutions dont la concentration initiale en fluorures varie entre 5 et 50 mg.L⁻¹ (quantité de calcite: 15 g.L⁻¹, concentration d'acide acétique 0,1 M, temps de contact: 2 heures), P_{TM} = 2 bar).

II.2.9. Défluoration de l'eau souterraine tunisienne de la région de Gafsa

Les expériences ont été réalisées dans les conditions suivantes: temps de contact de 2 heures, une quantité de calcite de 15 g.L⁻¹ et une concentration d'acide acétique de 0,1 M. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 7. La concentration résiduelle en fluorure est de 1,24 mg.L⁻¹ (T_R = 53,7%) ce qui est inférieure aux normes de l'OMS (1,5 mg.L⁻¹). Le pH de l'eau traitée est presque neutre.

La caractérisation par RX montre que le précipité obtenu à la fin de l'essai ne contient pas de fluorure. L'adsorption est donc dominante et la précipitation n'a pas eu lieu.

Tableau 7: Concentrations initiale et finale en fluorure, Taux de rétention des ions fluorure, obtenu après défluoration de l'eau naturelle (temps de contact: 2 heures, concentration en calcite: 15 g.L⁻¹, concentration de l'acide acétique: 0,1 M).

| Conditions | Eau souterraine naturelle | Solution modèle |
|--|---------------------------|-----------------|
| [F ⁻] _i (mg.L ⁻¹) | 2,68 | 2,5 |
| [F ⁻] _f (mg.L ⁻¹) | 1,24 | 1,21 |
| R (%) | 53,7 | 51,6 |
| pH _f | 7,19 | 7,23 |

II.3. Défluoration des eaux par résine échangeuse d'ions

L'échange d'ions est un procédé qui utilise des résines ioniques ayant une certaine affinité pour l'ion fluorure. 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 que pour les autres ions ; il s'en suit une élimination préalable de tous les autres anions, ce qui n'est toujours pas 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 régénérants et des coûts de régénération des résines limitent fortement l'utilisation de ce procédé. On se propose d'étudier la faisabilité du procédé d'échange d'ions à usage domestique permettant une défluoration des eaux et de régénérer cette résine par une solution de chlorure de sodium à usage domestique. Nous avons utilisé la résine échangeuse d'anions: Purolite A520E. Elle est caractérisée par une très grande stabilité physico-chimique. Elle est insensible en particulier à la présence de chlore dans l'eau traitée. Son application principale réside dans la dénitrification des eaux.

II.3.1. Description des essais

La résine neuve a été lavée plusieurs fois avec de l'eau distillée avant son utilisation. Les essais d'adsorption ont été réalisés en batch en utilisant des béchers (100 ml) sous agitation. Une fois le temps d'équilibre atteint, les échantillons sont filtrés. Nous avons ensuite mesuré pour chaque échantillon la teneur résiduelle en ion F⁻. Au cours des essais,

différents paramètres ont été variés. L'influence du temps d'agitation (5 à 60 minutes), de la dose en résine (0,5 à 3,5 g.L⁻¹), l'effet de la teneur initiale en fluorure (2,5 à 10 mg.L⁻¹) ainsi que l'effet des sulfates et des hydrogénocarbonates en utilisant des solutions synthétiques d'eau distillée dopée en F⁻. Nous avons par la suite utilisé cette résine pour la défluoration de l'eau issue du forage Louza 2.

II.3.1.1. Effet du temps d'agitation

L'effet du temps de contact sur les performances de défluoration par la résine a été étudié en utilisant une solution de 5 mg.L⁻¹ d'ions fluorure et de 2 g.L⁻¹ de résine (figure 17). Il a été constaté que le taux d'élimination des ions fluorure augmente avec le temps d'agitation. L'équilibre est atteint au bout de 30 minutes; au-delà on n'observe pas d'augmentation significative du taux d'élimination des ions fluorure. Par conséquent, dans la suite des essais expérimentaux un temps d'agitation de 30 minutes a été choisi.

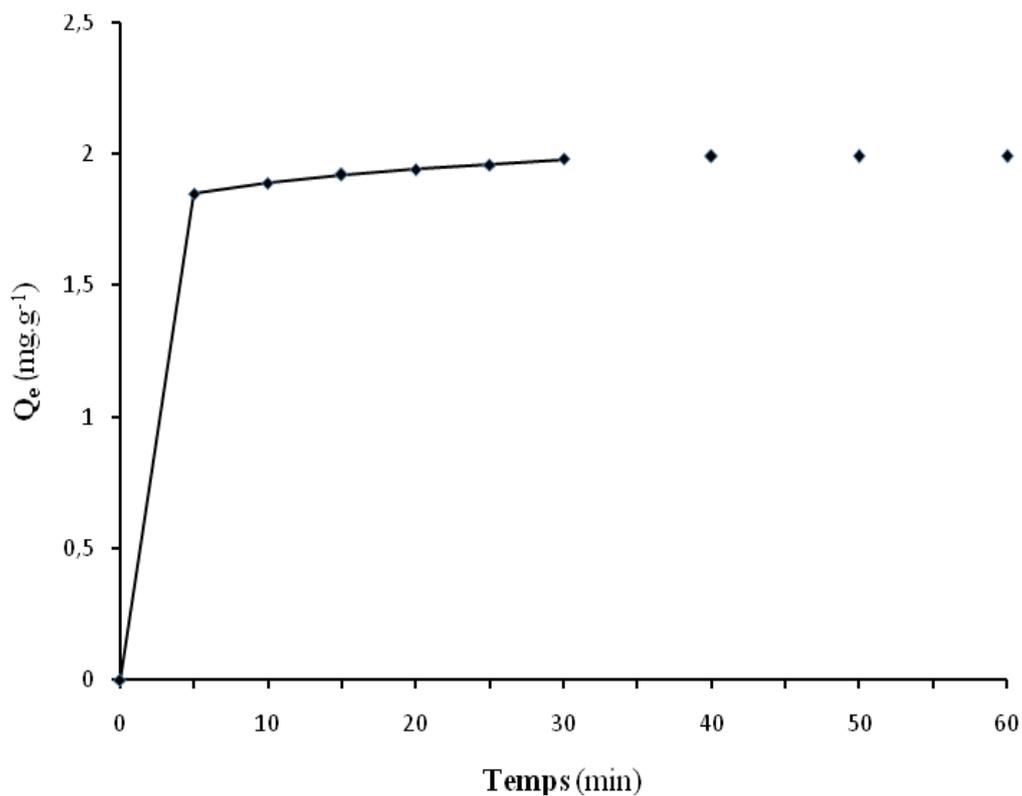


Figure 17: Effet du temps d'agitation (Ti) sur la quantité adsorbée des ions fluorure (concentration initiale en F⁻ = 5 mg.L⁻¹, dose en résine = 2 g.L⁻¹).

II.3.1.2. Effet de la dose en résine

La dose en résine est un paramètre important car il a une influence sur la capacité d'échange de la résine. L'influence de la dose en résine sur la quantité en fluorure adsorbée est représentée sur la figure 18. L'adsorption est presque constante à partir d'une dose de 0.2 g/100ml c-à-d 2 g.L⁻¹. Ceci est dû à la disponibilité de sites libres par ajout d'adsorbant susceptibles d'adsorber les ions fluorure.

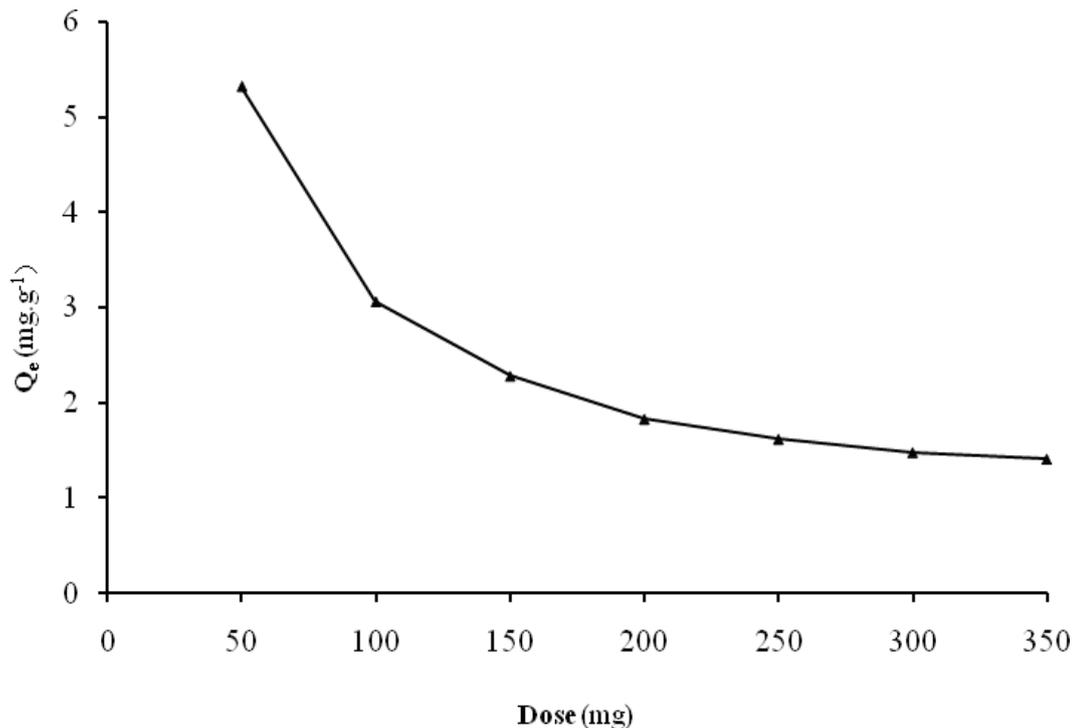


Figure 18: Quantité de fluorure adsorbée en fonction de la dose en résine (concentration initiale en fluorures = 5 mg.L⁻¹, temps d'agitation = 30 minutes, Température = 25°C)

II.3.1.3. Influence de la concentration initiale en fluorure

La figure 19 montre que le pourcentage d'adsorption des ions fluorure sur la résine Purolite A520E est élevé (de l'ordre de 80% pour une concentration initiale de 2,5 mg.L⁻¹) et diminue légèrement avec la concentration initiale en ions fluorure pour atteindre 70% environ pour une concentration initiale de 10 mg.L⁻¹.

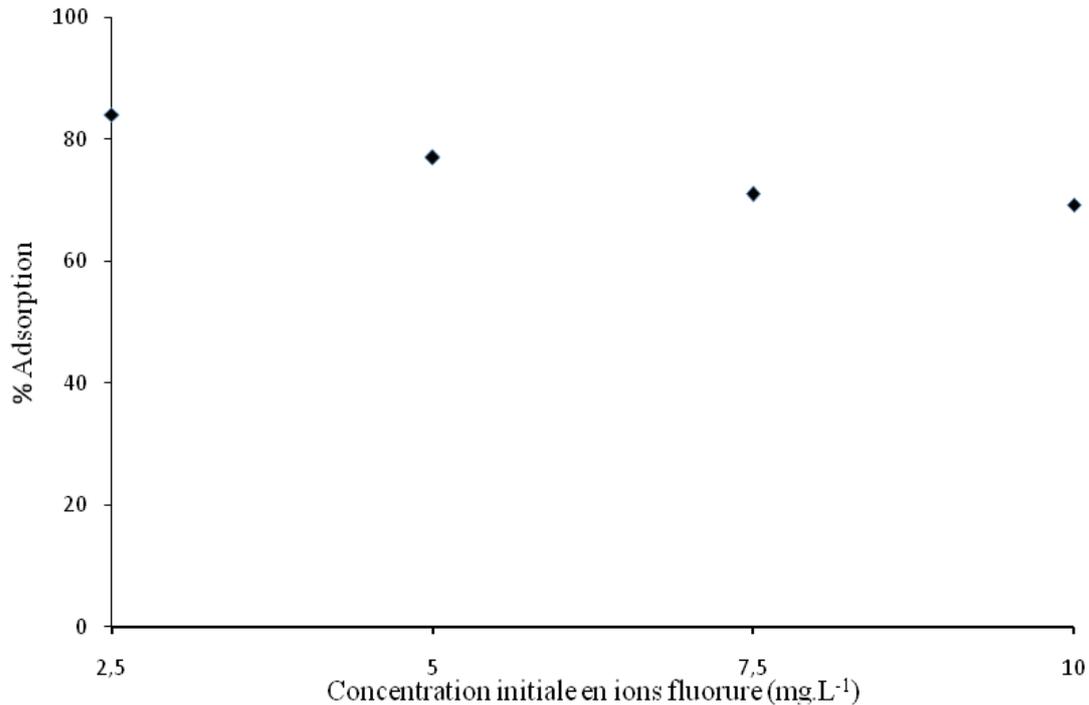


Figure 19: Influence de la concentration initiale en fluorures sur les performances de la résine (temps de contact: 30 min et dose en résine: 2g.L⁻¹).

II.3.1.4. Influence des ions sulfate et hydrogénocarbonates sur les performances de la résine

L'étude des interférences des autres anions en particulier des anions sulfate et des hydrogénocarbonate sur la capacité d'adsorption des ions fluorures par la résine Purolite A520E est illustrée sur la figure 20. La présence des sulfates et des hydrogénocarbonates à une concentration allant jusqu'à 400 mg/l n'a pas d'effet significatif sur la rétention des fluorures. Ce résultat est en accord avec celui obtenu par Solangi et al. [69].

II.3.3. Isotherme d'adsorption

Pour étudier l'équilibre d'adsorption des fluorures par la résine, l'approche la plus utilisée est la mesure des isothermes d'adsorption qui reflète la relation entre la quantité d'un soluté adsorbé à une température donnée et sa concentration dans la solution à l'équilibre. Pour déterminer les isothermes d'adsorption des ions fluorure, les modèles Freundlich et de Langmuir ont été utilisés.

Modèle de Langmuir : $C_e/Q_e = 1/(Q \cdot b) + C_e/Q$

Modèle de Freundlich : $\log Q_e = \log k + (1/n) \log C_e$,

avec Q_e est la quantité d'ion fluorure adsorbée par unité de masse de résine et C_e est la quantité d'ion fluorure dans un liquide à l'équilibre. Les paramètres k , n , Q , et b sont les constantes Freundlich et Langmuir respectivement.

Les quantités de fluorure éliminées par unité de masse de résine pour différentes concentrations initiales en fluorure et pour les 3 températures (30°C, 40°C et 50°C) sont regroupées dans le tableau 8.

Tableau 8: Paramètres d'équilibre pour l'élimination des ions fluorure par unité de masse de résine.

| [F ⁻] _i (mg.L ⁻¹) | C _e (mg.L ⁻¹) | | | Q _e (mg.g ⁻¹) | | |
|--|--------------------------------------|------|------|--------------------------------------|------|------|
| | 30°C | 40°C | 50°C | 30°C | 40°C | 50°C |
| 2.5 | 0,4 | 0,36 | 0,33 | 1,05 | 1,07 | 1,08 |
| 5 | 0,87 | 0,84 | 0,78 | 2,06 | 2,08 | 2,11 |
| 7.5 | 1,75 | 1,7 | 1,67 | 2,87 | 2,9 | 2,91 |
| 10 | 2,88 | 2,83 | 2,75 | 3,56 | 3,58 | 3,62 |

II.3.4. Modélisation des isothermes d'adsorption

La modélisation des isothermes d'adsorption consiste à trouver une description par une équation physique de la variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration à l'équilibre C_e .

II.3.4.1. Modélisation par le modèle de Langmuir

La figure 21 montre que le modèle de Langmuir décrit de façon satisfaisante les données expérimentales concernant l'adsorption des ions fluorure par la résine Purolite A520E. Les courbes obtenues sont bien linéaires: le facteur de corrélation r est de l'ordre de 0.99 quelle que soit la température.

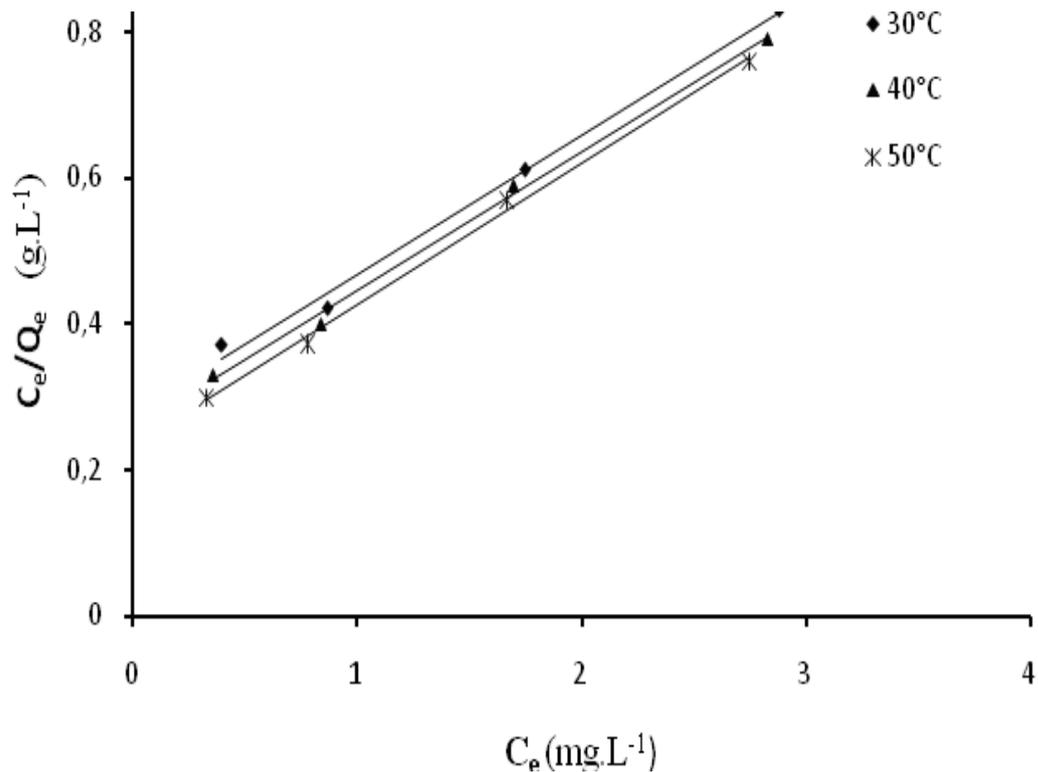


Figure 21: Linéarisation avec le modèle de Langmuir

II.3.4.2. Modélisation par le modèle de Freundlich

La figure 22 montre une bonne linéarisation des isothermes d'adsorption selon le modèle de Freundlich. On obtient une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\log k$. La valeur de ' n ' indique si le phénomène d'adsorption est favorable ou non.

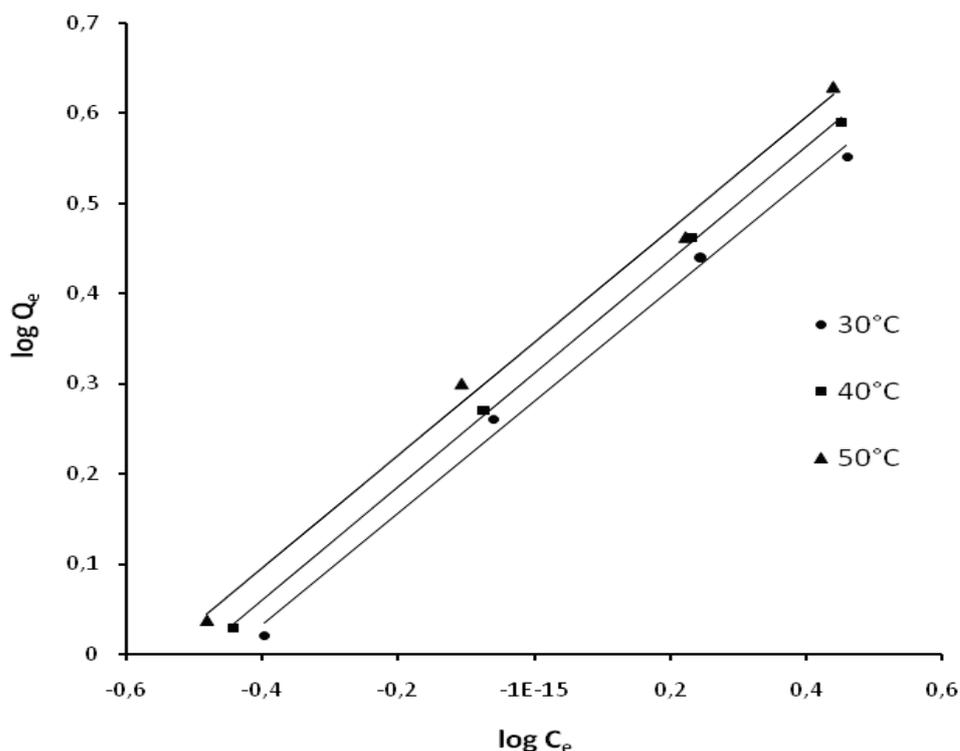


Figure 22: Linéarisation avec le modèle de Freundlich

Les diverses constantes déduites à partir des équations des droites (obtenues en utilisant les modèles de Langmuir et de Freundlich) sont rassemblées dans le tableau 9.

Tableau 9: Constantes des isothermes de Langmuir et de Freundlich

| Isotherme | Paramètre | 30°C | 40°C | 50°C |
|------------|-------------------------|------|------|------|
| Langmuir | r | 0,99 | 0,99 | 0,99 |
| | Q (mg.g ⁻¹) | 5,26 | 5,23 | 5,15 |
| | b (L.mg ⁻¹) | 0,68 | 0,75 | 0,93 |
| Freundlich | r | 0,97 | 0,98 | 0,98 |
| | n (mg.g ⁻¹) | 1,51 | 1,56 | 1,74 |
| | k (g.L ⁻¹) | 1,9 | 2,05 | 2,22 |

La capacité d'adsorption k, augmente avec la température suggérant que l'élimination d'ions fluorure par la résine Purolite A520E est un processus endothermique. Les valeurs d'intensité d'adsorption (n) sont tous supérieurs à 1 indiquant que le processus d'adsorption est favorable [70]. Ceci est confirmé par les valeurs de r_L (tableau 10). En effet, pour prévoir l'efficacité d'adsorption du processus d'adsorption, le paramètre d'équilibre r_L (sans dimensions) a été déterminé en utilisant l'équation suivante [71,72]:

$$r_L = 1 / (1 + b.C_0) \quad (\text{equation 11})$$

où C_0 est la concentration initiale en fluorure et b est la constante de Langmuir.

Si $r_L < 1$, l'adsorption est favorable,
si $r_L > 1$, l'adsorption n'est pas favorable.

Les valeurs de r_L obtenues sont toutes inférieures à 1 ce qui confirme que le procédé d'adsorption des fluorures est favorable (tableau 9).

Tableau 10: Paramètre d'équilibre r_L

| [F ⁻] _i (mg.L ⁻¹) | r_L (mg.L ⁻¹) | | |
|--|-----------------------------|------|------|
| | 30°C | 40°C | 50°C |
| 2.5 | 0,37 | 0,34 | 0,3 |
| 5 | 0,23 | 0,21 | 0,17 |
| 7.5 | 0,16 | 0,15 | 0,12 |
| 10 | 0,13 | 0,11 | 0,09 |

Les constantes d'équilibre et les paramètres thermodynamiques (ΔG^0 , ΔH^0 et ΔS^0) sont rassemblés dans le tableau 11. Les enthalpies calculées sont positives ce qui confirme que le procédé d'adsorption est endothermique. Les valeurs positives de ΔS^0 indique qu'il y a une augmentation du caractère aléatoire dans l'interface solide / solution au cours du processus d'adsorption. L'effet résultant de la liaison complexe et un encombrement stérique de l'espèce sorbés probablement augmenté l'entropie du système.

La constante d'équilibre K_0 [73] est:

$$K_0 = \frac{Q_e}{C_e} \quad (\text{Equation 12})$$

Les équations thermodynamiques sont:

$$\Delta G^0 = - RT \ln K_0 \quad (\text{Equation 13})$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (\text{Equation 14})$$

$$\frac{d(\ln k)}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (\text{Equation 15})$$

Tableau 11: Constantes d'équilibre et paramètres thermodynamiques pour l'élimination des fluorures par la résine Purolite A520E.

| [F ⁻] _i | K ₀ | | | ΔG ⁰ (kJ.mol ⁻¹) | | | ΔH ⁰ (kJ.mol ⁻¹) | ΔS ⁰ (J.mol ⁻¹ .k ⁻¹) |
|--------------------------------|----------------|------|------|---|-------|-------|---|---|
| | 30°C | 40°C | 50°C | 30°C | 40°C | 50°C | | |
| 2.5 | 2,62 | 2,97 | 3,3 | -2,43 | -2,83 | -3,2 | 9,37 | 39 |
| 5.0 | 2,36 | 2,47 | 2,7 | -2,16 | -2,35 | -2,57 | 3,9 | 20 |
| 7.5 | 1,64 | 1,7 | 1,74 | -1,25 | -1,38 | -1,49 | 2,38 | 12 |
| 10 | 1,23 | 1,26 | 1,32 | -0,52 | -0,6 | -0,75 | 2,81 | 11 |

II.3.5. Défluoration de l'eau souterraine Tunisienne de la région de Gafsa

Le traitement de l'eau de Gafsa FM4 ([F⁻]_i = 2,61 mg.L⁻¹) par la résine anionique Purolite A520E aux conditions optimales (temps de contact 30 min et dose en résine 2 g.L⁻¹, Température 25°C) a permis d'obtenir une eau dont la concentration en fluorure est de 1,2 mg.L⁻¹ (TR = 54 %) et donc inférieure à la norme de potabilité d'une eau (normes de l'OMS).

II.4. Défluoration des eaux par nanofiltration

La nanofiltration permet non seulement une décontamination bactérienne totale, mais aussi d'éliminer préférentiellement les ions fluorures et de garder une minéralisation suffisante (adoucissement partiel) pour que l'eau soit directement potable.

Le bilan volumique peut s'écrire comme suit:

$$V_f = V_p + V_r \quad (\text{Equation 16})$$

Où V_f est le volume d'alimentation. V_r et V_p sont respectivement les volumes de concentrat et de perméat obtenus à la fin du traitement.

En mode concentration, le bilan massique peut être exprimé comme suit:

$$V_f C_f = V_p C_p + V_r C_r \quad (\text{Equation 17})$$

II.4.1. Détermination de la perméabilité à l'eau

Dans un premier temps, la perméabilité des deux membranes étudiées a été déterminée en utilisant de l'eau distillée. La figure 23 montre que le flux de perméation des deux membranes augmente de façon linéaire avec la pression transmembranaire PTM. Ce comportement vérifie la loi de Darcy. Les perméabilités à l'eau déterminées pour les deux membranes sont de 11,50 et 7,27 L. h⁻¹.m⁻².bar⁻¹ respectivement pour la NF5 et la NF9.

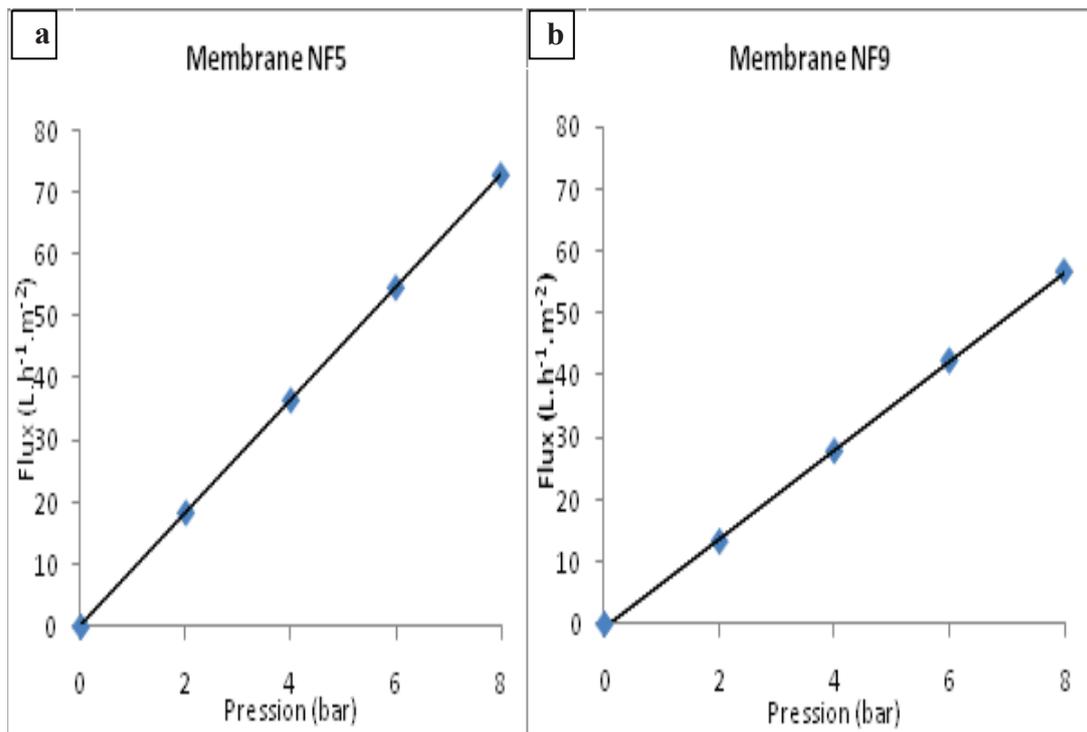


Figure 23: Perméabilité à l'eau des deux membranes a): NF5 et b): NF9

II.4.2. Traitement par nanofiltration de la solution de fluorures

La figure 24 montre la variation du flux de perméat en fonction de la pression transmembranaire pour les deux membranes étudiées. Lors des essais, le concentrat et le perméat sont recyclés dans le bac d'alimentation, ce qui permet de travailler à concentration constante. Il apparaît que le flux augmente quand la pression transmembranaire augmente. Les flux obtenus pour la membrane NF5 sont supérieurs à ceux obtenus pour la membrane NF9.

Le fonctionnement à concentration variable a été conduit par la suite pour atteindre un facteur de réduction de volume (FRV) égal à 3, soit 7,2 L d'eau d'alimentation, on obtient 4,8 L de perméat et 2,4 L de concentrât. Pour toutes les concentrations initiales en fluorures, le flux de perméation diminue avec le FRV. Du côté concentrât, les concentrations en ions augmentent. Ce qui entraîne une augmentation de la pression osmotique et par conséquent une diminution du flux de perméation.

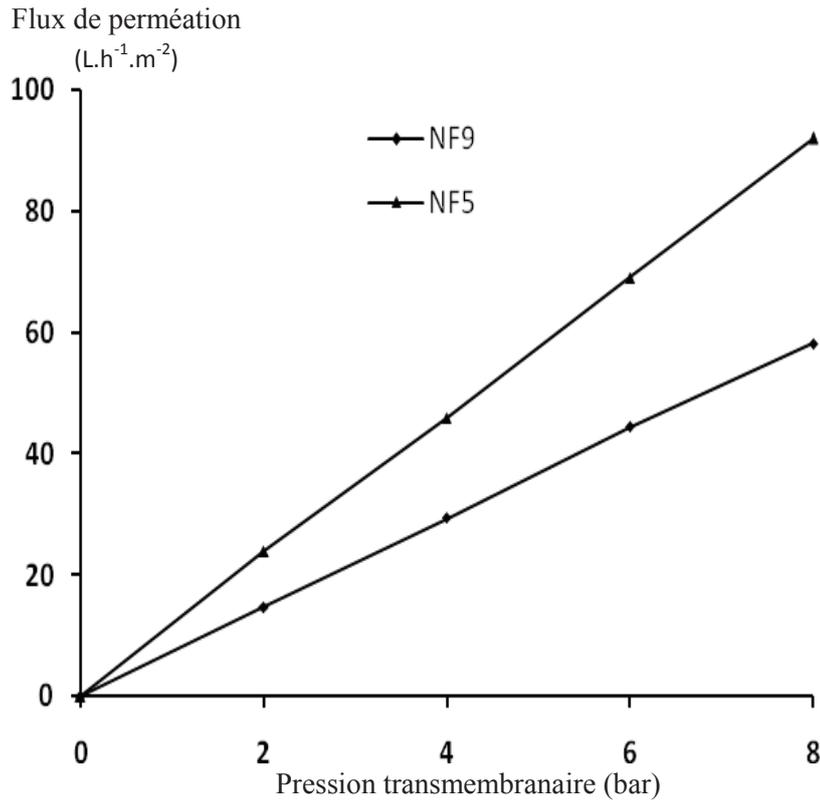


Figure 24: Variation du flux de perméat en fonction de la P_{TM} pour les membranes NF5 et NF9 ($T = 25\text{ °C}$, et $[F^-] = 5\text{ mg.L}^{-1}$)

La pression osmotique dépend surtout de la concentration en sel. Le phénomène de colmatage est négligeable même lorsque le facteur de réduction volumique atteint 3. En effet, après un traitement par nanofiltration, les membranes sont lavées avec de l'eau déminéralisée. Les résultats montrent qu'après rinçage, la membrane retrouve presque sa perméabilité initiale.

La figure 25 illustre l'évolution du taux de rétention des ions fluorure à différentes concentrations en fonction de FRV. La diminution du taux de rétention des ions avec l'augmentation du FRV s'explique par l'accroissement du phénomène de polarisation de concentration. Parallèlement, le flux de perméat diminue avec l'augmentation de FRV et de la concentration d'ions au voisinage de la membrane devient importante. Une augmentation de la concentration au voisinage de la membrane se traduit par une augmentation de la concentration dans le perméat, et par conséquent une diminution du taux de rétention. Des résultats similaires sont obtenus avec la membrane NF9. La diminution de la rétention en sel avec l'augmentation du FRV est un phénomène couramment observé en osmose inverse et en nanofiltration.

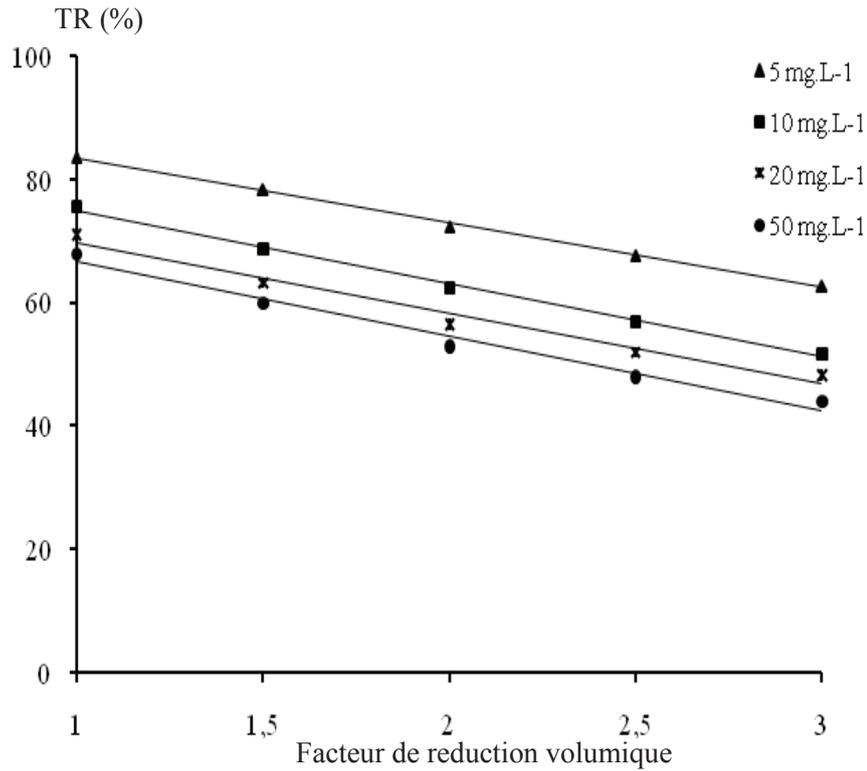


Figure 25: Taux de rétention des ions fluorure en fonction du FRV à différentes concentrations initiales (membrane NF5, T = 25°C, P_{TM} = 8 bar).

Les figures 26-a et 26-b représentent la variation de la concentration résiduelle en fluorures et du taux de rétention des fluorures en fonction de la teneur initiale en fluorure. Pour les deux membranes testées, on observe que la teneur en fluorure résiduelle augmente linéairement avec la concentration initiale en fluorure. Avec la membrane NF5 à l'exception de la solution à 5 mg.L⁻¹, les teneurs en fluorure du perméat sont plus élevés que la teneur limite fixée par l'OMS (tableau 12) et la rétention des fluorures diminue avec l'augmentation de la teneur initiale en fluorures. Avec la membrane NF9 à l'exception de la solution à 50 mg.L⁻¹ qui conduit à une teneur en fluorures dans le perméat supérieur à 1,5 mg.L⁻¹ (OMS), les teneurs en fluorures du perméat obtenues avec les autres solutions sont inférieures aux normes. La rétention des fluorures n'est pratiquement pas affectée par la concentration initiale en fluorures.

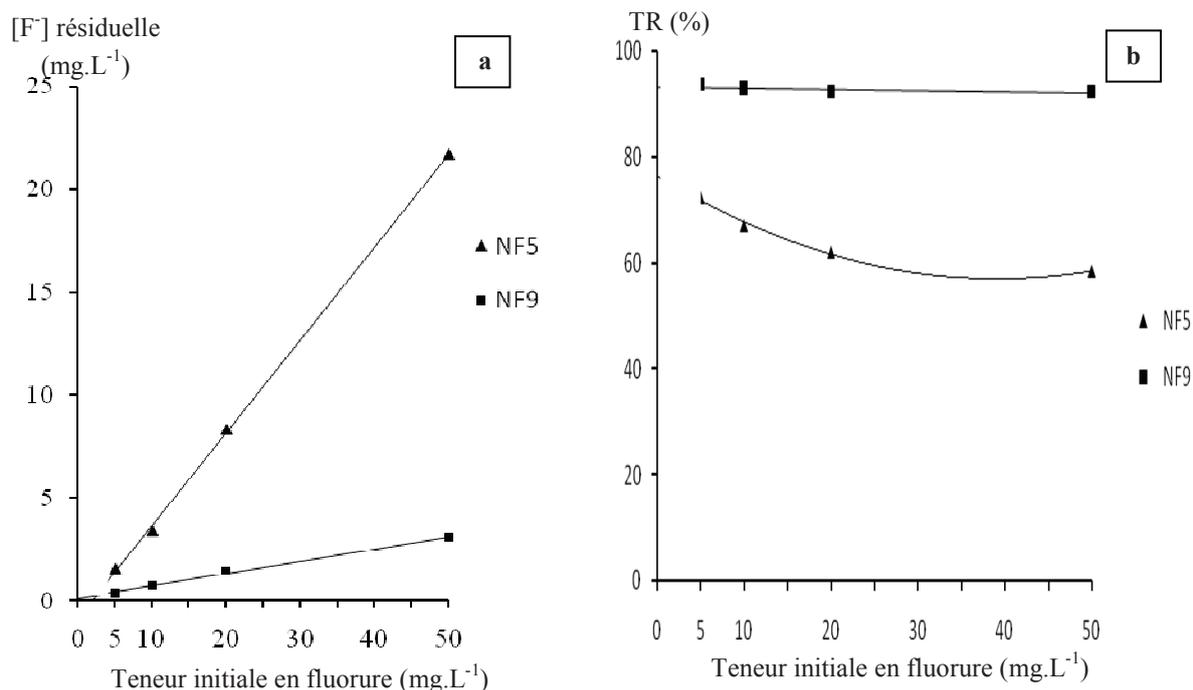


Figure 26: Variation de concentration résiduelle en fluorures (a) et taux de rétention des fluorures (b) en fonction de la teneur initiale en fluorure pour NF5 et NF9 ($T = 25^\circ\text{C}$, $P_{\text{TM}} = 8$ bar).

Tableau 12: Concentration finale en fluorures ($T = 25^\circ\text{C}$, $P_{\text{TM}} = 8$ bar).

| | Concentration en fluorures (mg.L ⁻¹) | | |
|---------------------|--|---------|------------|
| | Eau brute | Perméat | Concentrât |
| Membrane NF5 | 5 | 1,26 | 11,95 |
| | 10 | 3,38 | 22,05 |
| | 20 | 8,32 | 42,87 |
| | 50 | 21,7 | 105,87 |
| Membrane NF9 | 5 | 0,39 | 14,8 |
| | 10 | 0,76 | 29 |
| | 20 | 1,43 | 58 |
| | 50 | 3,10 | 146 |

Vérification de bilan de masse

Le calcul de $C_f V_f$ et la somme de $C_p V_p + C_r V_r$ permet la vérification du bilan massique. Le tableau 13 montre que le bilan massique en F^- est validé pour la membrane de nanofiltration NF5 (l'erreur maximale est de 4,1%). Les mêmes résultats sont obtenus avec la membrane NF9.

Tableau 13: Vérification de bilan de masse en F^- ($P = 8$ bar, $T = 25^\circ C$, $FRV = 3$, NF5)

| | Bilan de masse | | |
|---------------------------------------|----------------|--------------------------|-----------|
| $[F^-]_i = C_f$ (mg.L ⁻¹) | $C_f V_f$ (mg) | $C_r V_r + C_p V_p$ (mg) | Ecart (%) |
| 5 | 36 | 34,7 | - 3,7 |
| 10 | 72 | 69,1 | - 4,1 |
| 20 | 144 | 142,8 | - 0,8 |
| 50 | 360 | 358,2 | - 0,5 |

II.4.3. Effet des ions calcium, des chlorures et des sulfates sur la rétention des fluorures

La composition ionique de l'eau varie d'une région à une autre. Nous avons étudié l'influence de quelques ions sur le taux de rétention des ions fluorures. L'effet du calcium, du chlorure et du sulfate a été étudié en utilisant la membrane NF5. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 14.

Effet des chlorures: L'ajout de NaCl à la solution de fluorure de sodium entraîne une augmentation de la concentration des cations (des ions sodium dans notre cas). L'augmentation de concentration en cations neutralise progressivement les sites négatifs de la membrane. Selon la nature du matériau, la membrane peut être chargée négativement [74]. C'est le cas en particulier de la membrane qui comporte une couche active composée de polyamide aromatique. En effet, l'hydrolyse partielle de ce matériau crée des groupes carboxyliques et amines qui peuvent s'ioniser en fonction du pH. Les forces de répulsion entre la membrane et les anions de la solution sont, par conséquent diminuées. Ce qui entraîne un transfert plus facile des ions fluorure (T_R diminue). Ces derniers sont moins hydratés et plus sensibles aux interactions avec la membrane.

Effet des sulfates: La rétention des ions fluorure est de 74,8% avec la membrane NF5 lorsque les fluorures existent seuls en solution. Lorsque les sulfates et les fluorures de sodium sont mélangés, les bivalents sont plus retenus que les monovalents. En présence d'ions sulfate

($[\text{SO}_4^{2-}] = 1000 \text{ mg.L}^{-1}$), la rétention des fluorures diminue pour atteindre 61%. C'est l'effet Donnan:

L'effet Gibbs-Donnan (également connu sous le nom d'effet Donnan, ou encore équilibre de Gibbs-Donnan) concerne le comportement des particules chargées proches d'une membrane semi-perméable qui parfois ne sont pas distribuées d'une manière égale de chaque côté de la membrane. La cause principale est la présence de différentes substances chargées qui ne peuvent pas traverser la membrane, ce qui crée une charge électrique inégale [75].

Effet des ions calcium: A la solution à 5 mg.L^{-1} de fluorure, on ajoute des quantités croissantes en CaCl_2 . La concentration en calcium varie entre 50 et 200 mg.L^{-1} . Nous constatons que la rétention des ions fluorure diminue en présence de calcium. En effet, la rétention du fluorure est de 66,8% lorsque la concentration de calcium est de 200 mg.L^{-1} . La diminution de la rétention augmente avec la valence des cations, cela s'explique par l'effet d'écrantage de charge de la membrane chargée [76-77]. Les groupements chargés négativement au niveau de la membrane sont protégés par des cations à forte concentration en sel, et donc des anions peuvent facilement passer à travers la membrane.

Tableau 14: Influence des ions chlorure, sulfate et calcium sur la rétention des fluorures

| Ions dans la solution modèle | $[\text{F}^-]$ dans le perméat | TR (%) |
|--|--------------------------------|--------|
| $[\text{F}^-]: 5 \text{ mg.L}^{-1}$ | 1,26 | 74,8 |
| $[\text{F}^-]: 5 \text{ mg.L}^{-1} + [\text{Cl}^-]: 300 \text{ mg.L}^{-1}$ | 2,03 | 59,4 |
| $[\text{F}^-]: 5 \text{ mg.L}^{-1} + [\text{SO}_4^{2-}]: 1000 \text{ mg.L}^{-1}$ | 1,95 | 61,0 |
| $[\text{F}^-]: 5 \text{ mg.L}^{-1} + [\text{Ca}^{2+}]: 200 \text{ mg.L}^{-1}$ | 1,66 | 66,8 |

II.4.4. Défluoruration de l'eau souterraine Tunisienne de la région de Gafsa

Le traitement de l'eau Louza 2 par NF a été réalisé en utilisant les deux membranes NF5 et NF9. Les résultats obtenus en fin de traitement sont regroupés dans le tableau 15. La sélectivité d'une membrane pour un ion donné est d'autant plus importante que cet ion est solvaté c'est-à-dire que son énergie d'hydratation est élevée (tableau 16). L'ion le plus hydraté traverse difficilement la membrane et par conséquent sera mieux retenu par la membrane. Les deux membranes NF5 et NF9 sont appropriées pour l'élimination des fluorures. En effet les taux de rétention sont respectivement de 57.2% et 88.8 %. Avec la membrane NF5, seulement la concentration en chlorure est légèrement plus élevée que la norme de l'OMS [78]

([Cl⁻] = 250 mg.L⁻¹). Le perméat obtenu avec la membrane NF9 a une concentration totale en sel dissous faible (0,45 g.L⁻¹). La reminéralisation de cette eau (perméat) est nécessaire.

Tableau 15: Analyse chimique du perméat et taux de rétention des ions obtenus après traitement par NF de l'eau issue de Louza 2 (T = 25 °C, FRV = 3, P_{TM} = 8 bar)

| Ions | Eau d'alimentation | Perméat | | TR (%) | |
|--|--------------------|---------|------|--------|------|
| | | NF5 | NF9 | NF5 | NF9 |
| [Ca ²⁺] (mg.L ⁻¹) | 210 | 45,1 | 3,23 | 79,5 | 98,4 |
| [Mg ²⁺] (mg.L ⁻¹) | 113 | 19,2 | 0,86 | 83,3 | 99 |
| [Na ⁺] (mg.L ⁻¹) | 246 | 225 | 35 | 8,5 | 83,7 |
| [HCO ₃ ⁻] (mg.L ⁻¹) | 240 | 147 | 40 | 38,7 | 83,4 |
| [Cl ⁻] (mg.L ⁻¹) | 312 | 289 | 54 | 7,37 | 82,3 |
| [SO ₄ ²⁻] (mg.L ⁻¹) | 1032 | 86,1 | 5,4 | 91,6 | 99,5 |
| [F ⁻] (mg.L ⁻¹) | 3,39 | 1,45 | 0,38 | 57,2 | 88,8 |

Tableau 16: Rayon ionique, rayon ionique hydraté et énergie d'hydratation des ions [79]

| Ion | Rayon ionique (nm) | Rayon ionique hydraté (nm) | Energie d'hydratation (KJ.mol ⁻¹) |
|-------------------------------|--------------------|----------------------------|---|
| Na ⁺ | 0,095 | 0,365 | 407 |
| Mg ²⁺ | 0,074 | 0,429 | 1921 |
| Ca ²⁺ | 0,099 | 0,349 | 1584 |
| Cl ⁻ | 0,181 | 0,347 | 515 |
| F ⁻ | 0,136 | 0,367 | 376 |
| SO ₄ ²⁻ | 0,230 | 0,380 | 1138 |

Le tableau 17 donne la composition calculée de l'eau produite après mélange du perméat obtenu avec la membrane NF9 et l'eau Louza 2 brute. La teneur en fluorure du mélange est de 1 mg.L⁻¹.

Tableau 17: Composition finale de l'eau après le mélange du perméat obtenu par NF9 et de l'eau Louza 2

| | | |
|---------------------------------------|-----------------------|------|
| Volume d'eau produit par membrane NF9 | (L) | 794 |
| Volume d'eau d'alimentation (Louza 2) | (L) | 206 |
| TH | (°F) | 21,1 |
| TAC | (°F) | 6,6 |
| [Ca ²⁺] | (mg.L ⁻¹) | 45 |
| [Mg ²⁺] | (mg.L ⁻¹) | 24 |
| [Na ⁺] | (mg.L ⁻¹) | 78,5 |
| [HCO ₃ ⁻] | (mg.L ⁻¹) | 81 |
| [Cl ⁻] | (mg.L ⁻¹) | 107 |
| [SO ₄ ²⁻] | (mg.L ⁻¹) | 217 |
| [F ⁻] | (mg.L ⁻¹) | 1 |

Conclusion générale

Conclusion Générale

La problématique de l'élimination de l'excès d'ions fluorure présents dans les eaux de forage destinées à la consommation humaine peut être résolue en utilisant plusieurs méthodes. Les opérations de traitement mises en œuvre sont très nombreuses (adsorption, précipitation, échange d'ions et procédés membranaires).

Aujourd'hui, les besoins des populations concernés sont de deux ordres:

❖ À l'échelle domestique, par la mise en œuvre de systèmes rustiques d'adsorption employant des matériaux locaux ou des résines échangeuses d'ions, à bon marché et suffisants pour la production de faibles volumes d'eau.

❖ À l'échelle industrielle, pour des besoins plus importants (populations urbaines) pour lesquels la NF s'avère à l'heure actuelle être le seul traitement efficace pour réaliser une défluoration sélective des eaux saumâtres hyperfluorées.

L'abondance de matériaux locaux diminue le coût de l'opération. Les essais d'adsorption en utilisant l'os de seiche, disponible en Tunisie, sont simples à mettre en œuvre et permettent des traitements à petite échelle avec des coûts très compétitifs en utilisant un matériau non toxique. Les conclusions suivantes peuvent être tirées:

- L'analyse chimique a montré que l'os de seiche est majoritairement constitué par du carbonate de calcium (plus que 96%), bien cristallisé sous la forme aragonite.
- Les meilleurs taux de rétention des ions fluorure (67,7 %) sont obtenus aux conditions optimales $\text{pH} = 7,2$, temps de contact = 60 mn, quantité d'adsorbent = 15 g.L^{-1} .
- La défluoration d'eaux naturelles issues de deux forages différents réalisée dans les conditions optimales permet d'obtenir des eaux de concentration en fluorure inférieures aux normes de l'OMS ($1,5 \text{ mg.L}^{-1}$).
- L'étude de la désorption montre que l'os de seiche pourrait être réutilisé pour l'élimination des fluorures après régénération avec une solution de NaOH (3M) (95% des ions fluorures sont désorbés).

Dans le cas de la précipitation des ions fluorure sous forme de fluorite suivi de microfiltration, nous avons montré que l'addition d'acide acétique aux particules de calcite (CaCO_3) favorise l'élimination du fluorure des solutions modèles ainsi que des eaux souterraines. A une concentration de 5 mg.L^{-1} de fluorure, l'adsorption des ions fluorure sur les particules de calcite est le phénomène prédominant. L'augmentation du taux de rétention des ions fluorure en présence d'acide est principalement due à l'augmentation de la surface disponible pour l'adsorption sur les particules de calcite. À 50 mg.L^{-1} , la sursaturation est suffisamment élevée pour que la précipitation des fluorites se produise. La fluorite CaF_2 a été détectée par diffraction aux rayons X et SEM-EDS. En effet, en plus du CaCO_3 , le précipité obtenu à la surface de la membrane de microfiltration renferme de la fluorite. Cette méthode (précipitation suivie de microfiltration) peut être utilisée pour la défluoration des eaux souterraines. Le pH de l'eau traitée est presque neutre ($\text{pH} = 7,2$). En outre, l'acidification est déjà utilisée dans le traitement de l'eau. En effet l'acidification est un prétraitement pour éviter l'entartrage (formation d'un dépôt de CaCO_3 ou MgCO_3 dans les conduites). On peut orienter les recherches vers d'autres acides faibles alimentaires par exemple l'acide citrique.

La défluoration de l'eau souterraine ($[\text{F}^-]$ initiale = $2,61 \text{ mg.L}^{-1}$) montre que l'eau traitée avec la résine présente une concentration résiduaire en fluorure de $1,2 \text{ mg.L}^{-1}$. Les isothermes d'adsorption des ions fluorure vérifient les modèles de Freundlich et de Langmuir.

Les résultats obtenus par nanofiltration sont encourageants. Des flux de perméat acceptables (100 et $55 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ pour les membranes NF5 et NF9 respectivement) sont obtenus. Les taux de rétention des ions fluorure sont satisfaisants (88% et 57% pour les membranes NF9 et NF5 respectivement). Le perméat obtenu en utilisant la membrane NF5 est conforme aux normes de potabilité d'une eau. Le perméat obtenu avec la membrane NF9 présente une concentration en sels dissous faibles ($0,45\text{g.L}^{-1}$). Le mélange du perméat obtenu en présence de la membrane NF9 avec une quantité d'eau brute (Louza 2) selon des proportions bien déterminées permet de produire une eau dont la composition est conforme aux normes de l'OMS.

La faisabilité technique d'élimination des ions fluorure à partir d'eaux chargées en fluorures par différents procédés (adsorption, échange d'ions, nanofiltration) ayant été montrée. La suite de cette étude sera consacrée à l'évaluation de la faisabilité économique du procédé choisi.

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] S.R. Taylor, *Geochim Cosmochim, Acta*, 28 (1964) 1273-1285.
- [2] F. Maatouk, N. Douki, M.A. Chemli, H. Ghedira, B. Jmour, Le point sur le fluor et la fluorose en afrique du nord, *Espérance médicale*, 10, 96 (2003) 386-391.
- [3] A. Gritli, La fluorose: certitude et hypothèse, Thèse en Méd Dent, Monastir, (1988).
- [4] J. Desfontaine, La prévention de la carie : le fluor, *Orthop Dento Faciale*, 36 (2002) 335-350.
- [5] F. Maatouk, B. Jmour, K. Ghedira, K. Argoubi, A. Abid, Dental fluorosis in Kairouan, Tunisia *Dental News*, 5 (1998) 17-19.
- [6] M. Triller, J. Sommermater, S. Clergeau-Gurithault, Fluor et prévention de la carie dentaire Paris : Masson, (1992) 118.
- [7] P. Chappuis, Les oligoéléments en médecine et biologie, Paris : Lavoisier-Tec et Doc, (1991) 565.
- [8] R.R. Lauwerys, In : Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles, Paris : Masson, 605 (1999).
- [9] M. Pontié, M. Rumeau, M. Ndiaye, C. M. Diop, Sur le problème de la fluorose au Sénégal: bilan des connaissances et présentation d'une nouvelle méthode de défluoruration des eaux de boisson, *Cahiers Santé*, 6 (1996) 27.
- [10] B. Mouna, Cartes de fluor et de fluorose en Tunisie, Thèse en Méd Dent, Monastir, (2005).
- [11] M.O. Bachir, La fluorose dentaire en pédodontie: la rançon du succès contre la carie, Thèse en Med Dent, (1999).
- [12] D. Vette, les vernis fluorés. Thèse Chir Dent, Strasbourg, (1993) 40.
- [13] J.J. Warren, M. Steven, D. Levy, Systemic fluoride Sources, amounts and effects of ingestion, *Dent Clin North Am*, 43, 4 (1999) 695-707.
- [14] C.H. Bismuth, F. Baud, F. Conso, S. Dally, J.P. Frejalle, R. Garnier, A. Jaeger, *Toxicologie Clinique*, 5^{ème} edition, Paris, (2000) 555-933.
- [15] American Academy of Pediatrics. Fluoride supplementation for children: interim policy recommendations, *Pediatrics*, 5 (1995) 777-780.
- [16] C.H. Fraysse, D. Droz, Caractéristique de la fluorose dentaire, *Inf Dent*; 27 (1997) 1897-1901.
- [17] OMS. Le bon usage des fluorures pour la santé de l'homme, Genève, (1986) 3-31.
- [18] H.Z. Horowitz, A new method for assessing the prevalence of dental fluorosis, *J. Am. Dent. Ass*, 109 (1984) 37-41

- [19] J.P. Fortier, P. Aldin, F. Villette, M. El Alloussi, Prévention de la carie et fluorose de supplémentation: de quoi est-il question ? *Actual Odonto-Stomatol*, 203 (1998) 321-335.
- [20] H.Z. Horowitz, A new method for assessing the prevalence of dental fluorosis, *J Am Dent Ass*, 109 (1984) 37-41.
- [21] P. Bottenberg, D. Declerck, L. Martens, Fluorose: Diagnostic, détermination du risqué et épidémiologie, *Rev Belge Med Dent*, 4 (2001) 219-309.
- [22] G. Bovin, P.J. Meunier, D. Kuntz, Fluorose squelettique, ed. *Maladies métaboliques osseuses de l'adulte*, Paris : Médecine Sciences Flammarion, (1996) 449-461.
- [23] J.E. Hallanger Johnson, A.E. Kearns, P.M. Doran, T.K. Khoo, R.W. Wermers, Fluoride-related bone disease associated with habitual tea consumption, *Mayo Clin Proc*, 82 (2007) 719-724.
- [24] M. Srimulari, A. Pragathi, J. Karthikeyan, A study on removal of fluorides from drinking water by adsorption onto low-cost materials, *Environ Pollut*, 99 (1998) 285.
- [25] M. Agarwal, K. Rai, R. Shrivastav, S. Dass, Defluoridation of water using amended clay, *J. Cleaner Product*, 11 (2003) 439.
- [26] R.K. à W.G. Nawlakhe, Defluoridation of water with activated alumina: batch operations, *Indian Journal of Environmental Health*, 30 (1988) 262-299
- [27] K.W. Stephen, Différentes méthodes de fluoruration (sels, lait, comprimés, bains de bouche et gels), *LQ.O.S*, N°19, (1980) 53.
- [28] C.M. Diop, M. Ndiaye, M. Pontie, M. Rumeau, Sur le problème de la fluorose au Sénégal: bilan des connaissances et présentation d'une nouvelle méthode de défluoration des eaux de boisson, *Cahiers Santé*, N° 1, 6 (1996) 27-36.
- [29] S. Chidambaram, A.L. Ramanathan, S. Vasudevan, Fluoride removal studies in water using natural materials, *Water SA*, 29, 3 (2003) 339-343.
- [30] S.B. Kamble, P. Discit, S.S. Rayalu, N.K. Labhsetwar, Defluoridation of drinking water using chemically modified bentonite clay, *Desalination*, 249 (2009)687-693
- [31] M. Agarwal, K. Rai, R. Shrivastav, S. Dass, Defluoridation of water using amended clay, *J. Cleaner. Production*, 11 (2003) 439-444.
- [32] M. Yang, T. Hashimoto, N. Hoshi, H. Myoga, Fluoride removal in a fixed bed packed with granular calcite, *J. Water. Res*, 33 (1999) 3395-3402.
- [33] C. Bouchard, P. Kouadio, D. Ellis, M. Rahni, R.E. Lebrun, Les procédés à membranes et leurs applications en production d'eau potable, *Vecteur Environnement*, 33, 4 (2000) 28-38.

- [34] S.K. Nath, R.K. Dutta, Enhancement of limestone defluoridation of water by acetic and citric acids in fixed bed reactor, *Clean-Soil. Air. Water*, 38 (7) (2010) 614-622.
- [35] B.D. Turner, P. Binning, S.L.S. Stipp, Fluoride removal by calcite: evidence for fluorite precipitation and surface adsorption, *J. Environ. Sci. Technol*, 39 (2005) 9561-9568.
- [36] M. Chikuma, Y. Okabayashi, T. Nakagawa, A. Inoue, H. Tanaka, Separation and determination of fluoride ion by using ion exchange resin loaded with alizarin fluorine blue, *Chem. Pharm. Bull. Tokyo*, 35 (1987) 3734-3739.
- [37] Y. Okabayashi, R. Oh, T. Nakagawa, H. Tanaka, M. Chikuma, Selective collection of fluoride ion on an anion exchange resin loaded with alizarin fluorine blue sulphonate, *Analyst*, 113 (1988) 829-832.
- [38] S. Meenakshi, N. Viswanathan, Identification of selective ion-exchange resin for fluoride sorption, *J. Colloid Interface Sci*, 308 (2007) 438-450
- [39] M. Chikuma, M. Nishimura, Selective sorption of fluoride ions by anion-exchange resin modified with alizarin fluorine blue-praseodymium (III) complex, *J. Reactive. Polymers*, 13 (1990) 131-138.
- [40] H. Garmes, F. Persin, J. Sandeaux, G. Pourcelli, M. Mountadar, Defluoridation of groundwater by a hybrid process combining adsorption and Donnan dialysis, *Desalination*, 145 (2002) 287-291.
- [41] N. Hilal, H. Al-Zoubi, N.A. Darwish, A.W. Mohammad, M. Abu Arabi, A comprehensive review of nanofiltration membranes: treatment, pretreatment, modelling and atomic force microscopy, *Desalination*, 170 (2004) 281-308.
- [42] F. Elazhar, M. Tahaikt, A. Achatei, F. Elmidaoui, M. Taky, F. El Hannouni, I. Laaziz, S. Jariri, M. El Amrani, A. Elmidaoui, Economical evaluation of the fluoride removal by nanofiltration, *Desalination*, 249 (2009) 154-157.
- [43] A. H. Bannoud, Y. Darwich, Elimination des ions fluorure et manganèse contenus dans les eaux par nanofiltration, *Desalination*, 206 (2007) 449-456.
- [44] M. Pontié, H. Buisson, C. K. Diawara, H. Essis-Tome, Studies of halide ions mass transfer in nanofiltration-application to selective defluorination of brackish drinking water, *Desalination*, 157 (2003) 127-134.
- [45] G. Daufin, F. René, P. Amar, *Les séparations par membranes dans les procédés de l'industrie alimentaire*, TEC & DOC, France, (1998) 592.
- [46] A. Maurel A, *Dessalement de l'eau de mer et des eaux saumâtres et autres procédés non conventionnels d'approvisionnement en eau douce*, Ed. Tec & Doc, Paris, (2001).

- [47] Z. Amor, B. Bariou, N. Mameri, M. Taky, S. Nicolas, A. El midaoui, Fluoride removal Corn brackish water by electrodialysis, *Desalination*, 133 (2001) 215-223.
- [48] S.K. Adhikary, U.K. Tipnis, W.P. Harkare, K.P. Govindan, Defluoridation during desalination of brackish water by electrodialysis, *Desalination*, 71,3 (1989) 301-312
- [49] A. Maurel, *Techniques Séparatives à Membrane*, Doc Int J 2792, 6 (1993) 1.
- [50] M. Hichour, F. Persin, J. Sandeaux, J. Molenat, C. Gavach, Water defluoridation by donnan dialysis and electrodialysis, *Revue des Sciences de l'eau*, 12, 4 (1999) 671-686.
- [51] C.K. Diawara, Contribution à l'étude de la rétention du fluor et de métaux lourds en solution par des procédés membranaires de nanofiltration et d'ultrafiltration. Application à des eaux de boisson de France et du Sénégal et à des solutions de métaux lourds, Th. doc, Sénégal, UCAD, Fac. Sciences Tech, Janvier (2004), 9-15, 17-19, 38-39, 75-83.
- [52] C.J. Brinker, G.W. Scherrer, Academic Press, Boston, (1990) 908.
- [53] J.C. Debsikdar, *Journal of Materials Sciences*, 20 (1985) 44.
- [54] A.C. Pierre, Edition Septima, Paris, (1992) 12.
- [55] A. Maurel, *Techniques séparatives à membranes : osmose inverse, nano filtration, ultrafiltration, microfiltration tangentielle – Considérations théorique*, in *Techniques de l'Ingénieur*, (1993) 1-24.
- [56] M. Pinard, S. Pannuzzo, *l'Eau, L'Industrie, les Nuisances*, octobre, 225, (1999) 43-48.
- [57] P. Y. Pontalier, A. Ismail, M. Ghoul, Mechanisms for the selective rejection of solutes in nanofiltration membranes, *Separation and Purification Technology*, 12 (1997) 175-181.
- [58] P. Aptel, P. Moulin, F. Quemeneur, coordinateur : *Les cahiers du CFM, n° 2, Micro et Ultrafiltration : conduite des essais pilotes – Traitement des eaux et effluents*, (2002).
- [59] J.C. Chen, Q. Li, M. Elimelech, *Adv Coll Int Sci*, 107 (2004) 83.
- [60] N. Xu, W. Xing, J. Shi, Application of turbulence promoters in ceramic membrane bioreactor used for municipal wastewater reclamation, *J Membrane Sci*, 210 (2002) 307-313.
- [61] L.P. Mccaffrey, distribution and causes of high fluoride groundwater in the Western Bushveld area of South Africa, Ph.D. Thesis, University of Cape Town, South Africa, 1998.
- [62] B.D. Turner, P. Binning, S.L.S. Stipp, *Sci. Technol*, 39 (2005) 9561-9568.
- [63] X. Fan, D.J. Parker, M.D. Smith, Adsorption kinetics of fluoride on low cost materials, *Water Res*, 37 (2003) 4929-4937.
- [64] C.L. Yang, R. Dluhy, Electrochemical generation of aluminum sorbent for fluoride adsorption, *J. Hazard. Mater*, 94 (2002) 239-252.

- [65] S.K. Nath, R.K. Dutta, Enhancement of Limestone Defluoridation of Water by Acetic and Citric Acids in Fixed Bed Reactor, *Clean-Soil. Air. Water*, 38 (2010) 614-622.
- [66] E.J. Reardon, Y. Wang, A limestone reactor for fluoride removal from wastewater, *J. Environ. Sci. Technol*, 34 (2000) 3247-3253.
- [67] M.G. Sujana, R.S. Thakir, S.B. Rao, Removal of Fluoride from Aqueous Solution by Using Alum Sludge, *J. Colloid Interface Sci*, 206 (1998) 94-101.
- [68] A. Ben Nasr, K. Walha, C. Charcosset, R. Ben Amar, Removal of fluoride ions using cuttlefish bones, *J. Fluorine Chem.* 132 (2011) 57-62.
- [69] I.B. Solangi, S. Memon, M.I. Bhanger, Removal of fluoride from aqueous environment by modified amberlite resin, *Hazard Mater*, 171 (2009) 815-819.
- [70] R. Mehrotra, B.S. Kapoor, B. Nayaran, *Ind. J. Environ. Health*, 41, 1 (2003) 53-58.
- [71] V. Gopal, K.P. Elango, Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of fluoride onto plaster of Paris, *Hazard Mater*, 141 (2007) 98-105.
- [72] V. Aravind, K.P. Elango, *Ind. J. Chem. Technol*, 13 (2006) 476-483.
- [73] M. Karthikeyan, K.K. Satheeshkumar, K.P. Elango, Removal of fluoride ions from aqueous solution by conducting polypyrrole, 141 (2009) 300-305
- [74] L. Paugam, C.K. Diawara, J.P. Schlumpf, P. Jaouen P., F. Quéméneur, Transfer of monovalent anions and nitrates especially through nanofiltration membranes in brackish water conditions, *Sep. Pur. Technol*, 40 (2004) 237-242.
- [75] F.G. Donnan, Theory of membrane equilibria and membrane potentials in the presence of non-dialysing electrolytes: A contribution to physical-chemical physiology, *J. Memb. Sci*, 100 (1995) 45-55.
- [76] K. Linde, A.S. Jonson, Nanofiltration of salt solutions and landfill leachate, *Desalination*, 103 (1995) 223-232.
- [77] B.W. Bowen, A.W. Mohammad, A theoretical basis for specifying nanofiltration membranes - Dye/salt/water streams, *Desalination*, 117 (1998) 257-264.
- [78] WHO : World Health Organization, Fluoride in Drinking Water, WHO Guideline for drinking water quality, 3rd ed, (2008), 375-377.
- [79] L. Antropov, *Electrochimie Theorique*, Mir, Moscow, 1975.

ANNEXE

DEFINITION DES TERMES MEDICAUX

Périkymaties de dent: Lignes onduleuses à la surface de l'émail, consécutives aux changements continus des bombés de la dent et des sillons. Elles sont parallèles à la jonction cémento-dentinaire.

Leur fréquence va en diminuant vers le bord libre; de 30 à 40 par millimètre dans la partie cervicale à 10 par millimètre dans la partie incisale.

Hypoplasie de l'émail: Le terme «hypoplasie de l'émail» se réfère à un problème dentaire dans laquelle une ou plusieurs dents souffrent de la formation de l'émail pauvre. L'émail est la partie blanche de la dent qui cache la couronne de la dent. Dans cette condition, le plus souvent l'émail n'est pas totalement absent.

Hypominéralisation de l'émail: il s'agit d'un défaut de structure de l'émail. Les dents touchées présentent une opacité isolée, dont la teinte va du blanc/ crème au jaune/marron. Exceptionnelle dans les années 1970, cette anomalie concernerait désormais 15 % des enfants de 5-7 ans, selon le Dr Jean-Patrick Druo, président de la Société française d'odontologie pédiatrique. Une prévalence qui est en augmentation et qui peut dépasser 40 % au Brésil. L'hyperminéralisation touche surtout les premières molaires permanentes et les incisives. Sa prise en charge doit être précoce car une hypominéralisation provoque une hypersensibilité dentaire, favorise le développement de la carie et rend plus difficiles l'anesthésie et donc les soins dentaires. La sévérité de l'atteinte varie d'un enfant à l'autre, d'une dent à l'autre. Celle-ci peut se limiter à quelques tâches, mais l'émail peut aussi être presque inexistant et la dent avoir tendance à s'effriter. D'une façon générale, plus les molaires sont atteintes, plus le risque carieux est important.