



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEM

THÈSE

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité : chimie organique pharmaceutique

Par :

M^{me} NABBOU Nouria

Sur le thème

Défluoruration des eaux de boisson du sud algérien par adsorption et filtration

Soutenue publiquement le

à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr LARABI Lahcene	Professeur	UAB-Tlemcen, Algérie	Président
Mme BELHACHEMI Meriem	Professeur	UTM-Bechar, Algérie	Directrice de thèse
Mr HAREK Yahia	Professeur	UAB-Tlemcen, Algérie	Co-Directeur de thèse
Mr BENDRAOUA Abdelaziz	Professeur	UST-Oran, Algérie	Examineur
Mr MAKHOUKHI Benamar	Professeur	UAB-Tlemcen, Algérie	Examineur
Mr MAZOUZI Abdelhak	Professeur	UTM-Bechar, Algérie	Examineur

*Laboratoire de recherche de Chimie Analytique et d'Electrochimie
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*

Remerciements

Ce travail a été effectué au laboratoire de chimie et sciences de l'environnement (LCSE) à l'université TAHRI Mohammed de Bechar et laboratoire de recherche de chimie analytique et d'électrochimie à l'université Aboubekr BELKAID de Tlemcen

Je tiens à adresser mes sincères remerciements à ma directrice de thèse et directrice de LCSE Madame BELHACHEMI Meriem pour sa disponibilité, son dévouement et de ses conseils judicieux qui m'ont été d'un grand soutien moral et qui m'ont amené à réaliser ce travail.

Mes vifs remerciements vont à mon co-directeur de thèse et directeur du laboratoire de recherche de chimie inorganique et de l'environnement Monsieur HAREK Yahia, qui m'a fait bénéficier de ses conseils. Qu'il trouve ici ma profonde reconnaissance pour son aide et son encouragement qui m'ont aidé à avancer dans ce travail.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur le président de jury d'avoir bien voulu accepter de présider le jury de ma soutenance.

Je voudrais exprimer ma gratitude à l'ensemble des membres du jury de cette thèse qu'ils m'ont fait l'honneur en acceptant d'examiner ce travail.

Je tiens également à remercier Monsieur le directeur de la station de déminéralisation de wilaya de Tindouf, qui m'a aidé à réaliser la partie de traitement des eaux par l'osmose inverse.

J'adresse un merci tout particulier à Monsieur NASRI Bahous, chef du laboratoire ANRH d'Adrar et docteur MOKADEM Ikram pour leur précieuses aides.

Je tiens aussi à remercier tous mes amies et collègues à l'Université de Béchar pour leur soutien amical et scientifique.

Un grand merci tout particulier à Mr DRISS L, Mr MERZOUGUI T, Mr ZAHRAOUI B, Mr BADRI A, enseignants à l'Université de Béchar pour ses précieuses aides et sa gentillesse.

Je tiens enfin à exprimer toute ma gratitude à mes parents dont le soutien a été essentiel tout au long de mes études, et tout particulièrement au cours de ce travail. A toute ma famille en particulier mes frères, ma sœur et mon marie pour leur aide et leurs encouragements de tous les jours.

Résumé

L'objectif de ce travail est l'étude de la défluoruration des eaux de boisson au sud algérien par deux techniques, l'adsorption par l'argile locale de la région de Tabalbala dans la wilaya de Béchar, qui peut être utilisée pour la production de faibles quantités d'eau à l'échelle domestique et la filtration membranaire pour des besoins plus importants (populations urbaines) à l'échelle industriel à l'aide de la membrane d'osmose inverse de la station de déminéralisation dans la ville de Tindouf

Dans un premier temps, nous avons étudié la qualité des eaux souterraines de la wilaya de Tindouf. Les résultats montrent que la concentration des ions fluorure dans les eaux souterraines de cette région varie entre 0,16 et 3,31 mg / L. En plus, Les eaux souterraines sont caractérisées par la présence de trois faciès hydrochimiques (sodique-potassique, chloruré-sodique et bicarbonaté-calcique) selon le diagramme de Piper. La qualité chimique des eaux est médiocre, résultant d'une forte salinité influencée par la lithologie de la nappe, les facteurs climatiques (évaporation), ainsi que les facteurs anthropiques (rejets urbains).

L'argile utilisée a été caractérisée à l'aide des méthodes les plus usuelles d'analyses telles la spectroscopie infrarouge (FTIR), la diffraction des rayons X (DRX), la fluorescence X et les analyses physicochimiques. Les résultats montrent que l'argile de nature kaolin a la composition chimique SiO_2 (53.83%) et Al_2O_3 (39.81%). Le pH_{PZC} , la CEC et la surface spécifique de ce kaolin égalent à 6,4, 8 meq/100g et 10, respectivement.

L'adsorption en batch montre qu'une élimination plus importante du fluorure a été notée dans le pH compris entre 4,5 et 6 dans un temps de contact de 120 min. Les paramètres thermodynamiques (ΔH , ΔS et ΔG) correspondant à l'adsorption des ions fluorures indiquent que le processus est endothermique et spontané. La présence d'ions nitrate et chlorure n'influencent pas l'adsorption du fluorure ; tandis que, les sulfates et les carbonates diminuaient l'adsorption du fluorure par la kaolinite, montrant que ces ions pouvaient entrer en compétition les uns avec les autres. L'étude de la cinétique et les isothermes d'adsorption montre que le modèle cinétique de pseudo-second ordre et l'isotherme de Freundlich décrivaient mieux les données expérimentales.

Dans notre région d'étude, le procédé membranaire de défluoruration utilisé est celui de déminéralisation par l'osmose inverse. A l'aide de ce procédé, on obtient une eau très déminéralisée et cela revient de la sélectivité de membrane d'osmose inverse qu'il s'agit d'un fort taux de rétention pour tous les ions tel que le fluor (98%). L'eau osmosée est nettement en dessous des critères de potabilité d'une eau de consommation humaine sur le plan physico-chimique, une ré-minéralisation est indispensable pour obtenir une eau qui répond au goût agréable des consommateurs toujours en respectant les normes.

Mots clés : fluor, adsorption, osmose inverse, eau souterraine, Tindouf, kaolin

Abstract

The objective of this work is defluoridation study of drinking water in southern Algeria by, two techniques, adsorption by local clay of the Tabalbala region in Béchar provenience, which can be used for the production of small water quantities at the domestic scale and membrane filtration for larger needs (urban populations) at industrial scale using the reverse osmosis membrane in demineralisation station of Tindouf city.

At first, Tindouf groundwater quality was studied. The results show that fluoride ions concentration in groundwater varies between 0.16 and 3.31 mg / L. In addition, groundwater is characterized by the presence of three hydrochemical facies (sodium-potassium, sodium-chloride and bicarbonate-calcium) according to the Piper diagram.

Chemical quality of the water is poor, resulting from high salinity influenced water aquifer lithology, climatic factors (evaporation) and anthropogenic factors (urban discharges).

Clay was characterized by various methods such as infrared spectroscopy (FTIR), the X-ray diffraction (XRD), the X fluorescence and determination of physicochemical analysis pH_{ZCP} , CEC and specific surface. Results show that kaolin clay nature has the chemical composition SiO_2 (53.83%) and Al_2O_3 (39.81%). The pH_{ZCP} , CEC and specific surface area of this kaolin are equal to 6.4, 8 meq / 100g and 10, respectively.

The batch adsorption shows that a greater elimination of fluoride was noted in the pH between 4.5 and 6 in a contact time of 120 min. Thermodynamic parameters (ΔH , ΔS and ΔG) of the fluoride ions indicate that the process is endothermic and proceeds spontaneously. Presence of nitrate and chloride ions did not influence the fluoride adsorption; while sulphates and carbonates decreased fluoride adsorption by kaolinite, showing that these ions could compete with each other. The kinetic and isotherm study shows that the process of fluoride adsorption follow the pseudo-second order model and Freundlich isotherm model.

In study region, defluorination membrane process is reverse osmosis. Demineralising water is obtained at high retention rate for all the ions such as fluorine (98%) in order to better understand reverse osmosis membrane selectivity. The osmosis water is clearly below the criteria of potability of human water consumption on the physicochemical level, a re-mineralization is essential to obtain water respecting the norms.

Keywords : fluoride, adsorption, reverse osmosis, groundwater, Tindouf, kaolinite

ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة إزالة الفلوريد المتواجد بتركيز كبيرة في مياه الشرب بالجنوب الجزائري من خلال تقنيتين ، تقنية الامتزاز على الطين المحلي المتواجد بمنطقة تلبالة في ولاية بشار ، هذه التقنية يمكن استخدامها لإنتاج كميات صغيرة من المياه على النطاق المحلي وتقنية الترشيح بالأغشية لتلبية الاحتياجات الكبيرة (لسكان المدن) على النطاق الصناعي باستخدام غشاء التناضح العكسي المتواجد بمحطة تحلية المياه في مدينة تندوف

في البداية ، قمنا بدراسة نوعية المياه الجوفية لولاية تندوف. أظهرت النتائج أن تركيز أيونات الفلوريد في المياه الجوفية لهذه المنطقة يتراوح بين 0.16 و 3.31 ملغم / لتر . بالإضافة إلى ذلك ، تتميز هذه المياه الجوفية بوجود ثلاث خصائص هيدروكيميائية (الصوديوم -البوتاسيوم، كلوريد- الصوديوم وبيكربونات الكالسيوم) وفقاً لمخطط بايبر (Piper) الجودة الكيميائية للمياه رديئة نتيجة الملوحة العالية التي تؤثر على حقل المياه الجوفية والعوامل المناخية كالتبخر، إضافة الى العوامل البشرية كالتصريفات الحضرية.

قمنا بدراسة فيزيوكيميائية للتعرف على الطين المستعمل وتحديد نوعه من خلال التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FTIR) ، الأشعة السينية (XRD) ، المسح الضوئي، قدرة التبادل الأيوني، معدل الحموضة pH_{pZC} و المساحة النوعية للمركب. أظهرت النتائج أن الطين المستعمل ذو خاصية صلصال kaolinite و الذي يحتوي على التركيب الكيميائي التالي SiO_2 (53.83) % و Al_2O_3 (39.81) %). معدل الحموضة pH_{pZC} ، قدرة التبادل الأيوني و المساحة النوعية للمركب تقدر ب 6.4 ، 8 مكافئ غرام/ 100 غ و 10,6 على التوالي.

تبين لنا من خلال النتائج المحصل عليها ان مدى فعالية الامتزاز للفلوريد بطريقة باتش (الدفعة) تمت في درجة الحموضة بين 4.5 و 6 و في مدة الالتصاق قدرها 120 دقيقة. تشير الخصائص الديناميكية الحرارية (ΔS ، ΔH) و (ΔG) لعملية امتزاز أيونات الفلوريد بواسطة الصلصال إلى أن هذه العملية ماصة للحرارة و عفوية.

لم يؤثر وجود أيونات النترات والكلوريد على امتصاص الفلورايد ؛ في حين أن وجود الكبريتات والكربونات قللت من امتزاز الفلوريد بواسطة الصلصال ، مما يدل على أن هذه الأيونات يمكن أن تتنافس مع بعضها البعض.

توضح دراسة الاليات الحركية و نماذج الامتزاز أن النموذج الحركي من الدرجة الثانية ونموذج Freundlich يصفان البيانات التجريبية بشكل أفضل.

في منطقة تندوف، قمنا بدراسة إزالة الفلوريد عن طريق تقنية التناضح العكسي المستعملة في محطة تحلية المياه. النتائج أظهرت ان الماء المتحصل عليه خال من المعادن و خاصة الفلوريد بنسبة (98%) وهذا يدل على انتقائية غشاء التناضح العكسي. من الواضح أن ماء التناضح يخضع الى معايير قابلية الماء للاستهلاك البشري على المستوى الفيزيائي الكيميائي ، لذلك إعادة تمعدن هذا الماء ضرورية للحصول على ماء يستجيب للطعم اللطيف للمستهلكين وفق المعايير المطلوبة

الكلمات المفتاحية : الفلوريد، الامتزاز ، التناضح العكسي، المياه الجوفية ، تندوف، صلصال

Liste des abréviations

ANRH : Agence Nationale des Ressources Hydrauliques

Ordo.SUP : nappe Ordovicien supérieur

T.CON : nappe Tertiaire Continental (Hamada)

V.SUP : nappe Viséen Supérieur

W.TER : nappe Westphalien-Tertiaire

EC : conductivité électrique

OMS : Organisation Mondiale de la Santé

ΔG^0 : Energie libre de Gibbs.

ΔH^0 : Enthalpie.

ΔS^0 : Entropie.

q_e : Quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant (mg/g).

q_t : quantité de soluté adsorbé au temps t.

C_o : concentration initiale du fluor.

C_e : concentration d'équilibre du fluor dans la phase aqueuse.

t : temps (h : heure ou mn : minute ou s : seconde)

T : température

Liste des figures

Fig.1 Fluorose dentaire	14
Fig.2 Fluorose osseuse	15
Fig. 3 Schéma de principe de la filtration frontale	21
Fig. 4 Schéma de principe de la filtration tangentielle	22
Fig. 5 Schéma d'une membrane de type spirale	24
Fig. 6 Notion de retentât et de dialysat	26
Fig.7 schéma de principe d'un électrodialyseur	27
Fig. 8 Etape de transfert de masse pour l'adsorption sur un solide poreux	31
Fig. 9 Classification des différents types d'isothermes d'adsorption	32
Fig.10 représentation des couches tétraédrique et octaèdre	38
Fig. 11 Représentation schématique de la structure de la kaolinite TO	40
Fig. 12 représentation schématique de la structure d'une argile de type TOT	40
Fig. 13 Représentation schématique de la structure des argiles de type TOTO	41
Fig. 14 Agencement des tétraèdres et des octaèdres en feuillet 1 :1	42
Fig. 15 Situation géographique de wilaya de Tindouf	44
Fig. 16 Coupe du bassin de Tindouf	45
Fig. 17 Localisation de l'argile naturelle	58
Fig. 18 Schéma de la station de déminéralisation de Tindouf	72
Fig.19 Répartition de la température en °C dans les eaux des forages analysés de Tindouf	76
Fig.20 Répartition du pH et conductivité électrique en ms/cm dans les eaux des forages analysés de Tindouf	77
Fig.21 Répartition du sodium et bicarbonate en mg/l dans les eaux des forages analysés de Tindouf	78
Fig.22 Répartition du calcium et magnésium en mg/l dans les eaux des forages analysés de Tindouf	80
Fig.23 Répartition de la dureté totale en °F et de nitrate en mg/l dans les eaux des forages analysés de Tindouf	81
Fig.24 Répartition de potassium en mg/l et de titre alcalimétrique complet en °F dans les eaux des forages analysés de Tindouf	82
Fig.25 Répartition du chlorure et sulfate en mg/l dans les eaux des forages analysés de Tindouf	84
Fig.26 Répartition de nitrite en mg/l dans les eaux des forages analysés de Tindouf	85
Fig.27 Répartition de fluor en mg/l dans les eaux des forages analysés de Tindouf	86
Fig. 28 Carte de teneur en fluor de la région de Tindouf	87
Fig. 29 Diagramme de Piper	88
Fig. 30 Digramme de diffraction des rayons X de l'argile de Tabelbala	93
Fig. 31 Spectres IRTF de l'argile de Tabelbala	94
Fig. 32 Diagramme de détermination de pH_{pZC} de l'argile de Tabelbala	95
Fig. 33 Effet de temps de contact de l'adsorption de fluor par la kaolinite naturelle	98
Fig. 34 Effet de pH sur l'adsorption de fluor par le kaolin naturel	99
Fig. 35 la variation du pourcentage et la quantité absorbée d'élimination du fluor dans la solution en fonction de la masse de la kaolinite naturelle	101

Fig. 36 Effet de la température sur l'adsorption de fluor par le kaolin naturel	102
Fig.37 Représentation de la variation du Log (a_{qe}/C_e) en fonction de ($1/T$) pour l'adsorption de fluor par le kaolin naturel	103
Fig.38 Effet de la présence des autres ions sur l'adsorption de fluor par le kaolin naturel	105
Fig.39 Isothermes de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption de fluor par le kaolin naturel	106
Fig. 40 Modélisation Pseudo premier ordre de la cinétique d'adsorption du fluor par le kaolin naturel	108
Fig. 41 Modélisation Pseudo second ordre de la cinétique d'adsorption du fluor par le kaolin naturel	109
Fig. 42 Photo de la pompe de gavage	110
Fig. 43 Photo des filtres à sable	111
Fig. 44 Photo de la pompe injection d'antitartre (anti scalant)	112
Fig. 45 Photo des filtres a cartouche	113
Fig. 46 Photo de pompe haute pression	113
Fig. 47 Photo d'une membrane d'osmose inverse	114
Fig. 48 Photo d'un étage d'osmose inverse	114
Fig. 49 Teneur en fluor après les différents équipements de la station du Tindouf	116

Liste de tableaux

Tableau 1: Propriétés physico-chimiques du fluor	4
Tableau 2: Solubilité de quelques composés fluorés dans l'eau	5
Tableau 3 : Teneurs en fluor (ppm) de divers végétaux cultivés dans les régions d'El Oued	8
Tableau 4: Normes de la teneur en ions fluorures dans les eaux de consommation humaine en fonction de la température moyenne annuelle de l'eau	11
Tableau 5 : Teneur en fluor dans l'organisme humain (Kessabi et Hamliri, 1983)	13
Tableau 6 : Pourcentage d'habitants atteints de fluorose dentaire au Sud Algérien	16
Tableau 7 : Différence entre adsorption chimique et adsorption physique	30
Tableau 8: Classification des minéraux argileux selon la proportion et la composition des couches T et O	39
Tableau 9: caractéristiques géologiques des points d'eau sélectionnés	52
Tableau 10: les caractéristiques de la station	70
Tableau 11: Capacité de traitement et taux de conversion	70
Table 12: paramètres physico-chimiques des échantillons étudiés, normes OMS (2011) et normes algériennes (1992)	87
Tableau 13: Matrice de corrélation des éléments chimiques des eaux de la nappe Viséen supérieur	89
Tableau 14: Matrice de corrélation des éléments chimiques des eaux de la nappe ordoviséen supérieur	90
Tableau 15: Matrice de corrélation des éléments chimiques des eaux de la nappe Tertiaire Continental (Hamada)	91
Tableau 16 : Résultat de FX de la composition chimique de l'argile de Tabelbala	95
Tableau 17 : propriétés physico-chimiques de l'argile de Tabelbala	96
Tableau 18 : paramètres thermodynamiques de l'adsorption de fluor par le kaolin	104
Tableau 19 : Constantes des isothermes de Freundlich et Langmuir pour l'adsorption du F ⁻ sur la kaolinite de Tabelbala	106
Tableau 20 : la constante et la capacité d'isotherme de Freundlich pour l'adsorption de fluor sur différents adsorbants	107
Tableau 21 : Paramètres calculés selon le modèle du premier ordre, modèle du second ordre de l'adsorption de fluor par le kaolin de Tabelbala	109
Tableau 22: teneur en fluor des différents équipements de la station de déminéralisation	116

Table de matière

Remerciement	
Liste des tableaux	
Liste des figures	
Publications	
Listes des acronymes et abréviations	
Résumé	
Abstract	
Introduction générale	1
Etude bibliographique	
Chapitre I: Le fluor	
I Introduction	3
II Le fluor	4
II.1 Caractéristiques physico- chimiques du fluor	4
II.2 Sources naturelles de fluor	5
II.2.1 Dans les roches et les sols	5
II.2.2 Dans l'air	6
II.2.3 Dans l'eau	6
II.2.4 Dans les produits alimentaires	8
II.3 Chimie de fluor dans l'eau	9
II.3.1 Dans l'eau souterraine	9
II.3.2 Dans l'eau de surface	9
II.3.3 Dans l'eau de mer	9
II.4 Fluor et santé	10
II.4.1 Normes et recommandations	10
II.4.2 Métabolisme : absorption, distribution et excrétion	12
II.4.2.1 Absorption	12
II.4.2.2 Distribution	12
II.4.2.3 Excrétion	13
II.5 La fluorose	13
II.5.1 La fluorose dentaire	13
II.5.2 Fluorose osseuse	15
II.5.3 Fluorose endémique en Algérie	15
III Conclusion	16
Chapitre II: Techniques de défluoruration de l'eau de boisson	
I Introduction	17
II les techniques de défluoruration de l'eau de boisson	17
II.1 Coagulation-floculation	17
II.2 Précipitation des hydroxydes métalliques	18
II.3 Echange d'ions	19
II.4 Filtration membranaire	20
II.4.1 Types de filtration	20
II.4.1.1 Filtration frontale	21
II.4.1.1 Filtration tangentielle	21
II.4.2 Caractérisation des membranes	22
II.4.2.1 Perméabilité	22

II.4.2.2 La sélectivité	22
II.4.2.3 Taux de conversion	23
II.4.2.4 Seuil de coupure	23
II.4.2.5 Facteur de réduction volumique (FRV)	23
II.4.3 Phénomènes limitant la filtration membranaire	25
II.4.3.1 L'adsorption	25
II.4.3.2 Le colmatage	25
II.4.4 Dialyse	26
II.4.5 Electrodialyse	26
II.4.6 L'osmose inverse	27
II.4.7 la nanofiltration	28
II.5 L'adsorption	28
II.5.1 Physisorption et chimisorption	29
II.5.2 Type des isothermes d'adsorptions	31
II.5.3 Facteurs influençant le processus d'adsorption	33
II.5.3.1 Influence de la structure des adsorbants	33
II.5.3.2 Influence de l'adsorbat	33
II.5.3.3 Influence du pH	34
II.5.4 Les adsorbants	34
II.5.4.1 Les alumines	34
II.5.4.2 Les gels de silice	35
II.5.4.3 Les zéolithes	35
II.5.4.4 Les charbons actifs	36
II.5.4.5 Les argiles activées	36
II.5.4.5.1 Structure minéralogique des argiles	36
a) La couche du tétraèdre de silice	37
b) La couche d'octaèdre d'aluminium ou éventuellement de magnésium.	37
II.5.4.5.2 Classification des minéraux argileux	38
a) Minéraux de type TO	39
b) Minéraux de type TOT	40
c) Minéraux type TOTO	41
II.5.4.5.2 Le kaolin	41
III Conclusion	43

Chapitre III : Matériels et Méthodes

Partie A : Caractérisation hydrochimiques des eaux souterraines de la région sud-ouest algérienne (Tindouf) – le cas de l'excès du fluor	44
I la zone d'étude	44
I.1 Situation physico-géographiques	44
I.2 Aperçu géologique	45
I.2.1 Précambrien	46
I.2.2 Paléozoïque	46
I.2.2.1 Infracambrien	46
I.2.2.2 Cambrien	46
I.2.2.3 Ordovicien	46
I.2.2.4 Gothlandien (Sebkha de Mabbes)	46
I.2.2.5 Devonien	47
I.2.2.5.1 Dévonien inférieur	47
I.2.2.5.2 Dévonien moyen	47
I.2.2.5.3 Dévonien supérieur	47
I.2.2.6 Carbonifère	48

I.2.2.6.1 Carbonifère inférieur	48
a) Tournaisien (formation de Kerb Slougua)	48
b) Viséen inférieur (formation de Kerb Es Sefiat)	48
c) Viséen supérieur (formation de Ain El Berka)	48
I.2.2.6.2 Carbonifère supérieur (continental)	48
a) Namurien (série de Djebel Reouina)	48
b) Westphalien (grés d'Ouadène)	49
I.2.3 Tertiaire (série hamadienne)	49
I.2.4 Quaternaire	49
I.3 Hydrogéologie	49
I.3.1 La nappe du Tertiaire continental (la Hamada)	49
I.3.2 La nappe du complexe Westphalien - Tertiaire	50
I.3.3 La nappe du Viséen supérieur (Carbonifère inférieur)	50
I.3.4 La nappe du Dévonien inférieur	50
I.3.5 La nappe du Cambro-Ordovicien	50
I.3.6 La nappe de l'Infracambrien	50
I.4 Ressources en eau souterraines	50
II Echantillonnage	52
III Méthode de prélèvement	53
IV Méthodes de mesures des paramètres physico-chimiques	54
IV.1 Au Terrain	54
IV.1.1 Mesure de la température et du pH	54
IV.1.1 Mesure de la conductivité électrique	54
IV.2 Au Laboratoire	54
IV.2.1 Dosage de la dureté totale, calcique et magnésienne des eaux	54
IV.2.2 Dosage du sodium (Na^+) et du potassium (K^+)	55
IV.2.3 Dosage des sulfates (SO_4^{2-})	55
IV.2.4 Dosage des chlorures (Cl^-)	56
IV.2.5 Dosage des nitrates (NO_3^-)	56
IV.2.6 Dosage des nitrites (NO_2^-)	57
IV.2.7 Dosage du fluor	57
IV.2.7.1 Méthode à l'alizarine et au nitrate de lanthane	57
IV.2.7.2 Méthode par chromatographie en phase ionique type	57
Partie B : Caractérisation de l'argile locale de Tabelbala la région de Bechar	58
I Echantillonnage	58
II Techniques de caractérisations	58
II.1 Diffraction des rayons X (DRX)	59
II.2 Spectrométrie de fluorescence X	60
II.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	60
II.4 pH au point de zéro charge (pH_{PZC})	61
II.5 Capacité d'échange cationique	62
II.5.1 Détermination du pourcentage du poids sec	62
II.5.2 Détermination de la capacité d'échange cationique	63
II.6 Surface spécifique	64
Partie C : l'adsorption des ions fluorure sur l'argile locale de Tabelbala la région de Bechar	65
I L'étude de l'adsorption en batch	65
I.1 Calcul des quantités adsorbées	65
I.2 Effet de temps de contact (la cinétique d'adsorption)	65
I.3 Effet de la masse d'argile naturelle	66

I.4 Effet du pH sur l'adsorption des fluorures	66
I.5 Effet de la température sur l'adsorption	66
I.6 Effet de la concentration initiale des ions fluorures	66
I.7 Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption	67
I.7.1 Modèle de Freundlich	67
I.7.2 Modèle de Langmuir	67
I.8 Modélisation des cinétiques d'adsorption	68
I.8.1 Modèle pseudo-premier ordre	68
I.8.2 Modèle pseudo-second ordre	69
Partie D: Etude de défluoruration des eaux de boisson de Tindouf par la filtration membranaire (osmose inverse dans la station de déminéralisation)	70
I Description de la station	70
II Description des différents étapes de processus.	70
II.1 Arrivée eau Brute	70
II.2 Capacité de traitement	70
III Description du traitement	71
III.1 Composition de la chaine de traitement	71
IV Echantillonnage	73
V Le prélèvement	73
V.1 Caractéristique de l'échantillon	73
V.2 Matériels de l'échantillonnage	74
V.3 Mode de prélèvement	74
Chapitre IV: Résultats et discussions	
Partie A : caractérisation hydrochimiques des eaux souterraines de la région sud-ouest algérienne (Tindouf) – le cas de l'excès du fluor.	75
I Paramètres physico-chimiques	75
I.1 Température	75
I.2 pH	76
I.3 Conductivité	76
I.4 Sodium (Na^+)	77
I.5 Carbonate (CO_3^{2-}) et Bicarbonate (HCO_3^-)	78
I.6 Calcium (Ca^{+2})	78
I.7 Magnésium (Mg^{+2})	79
I.8 Dureté totale (titre hydrotimétrique TH)	80
I.9 Nitrate NO_3^-	80
I.10 Potassium (K^+)	82
I.11 Le Titre Alcalin Complet TAC	82
I.12 Sulfates (SO_4^{2-})	83
I.13 Chlorures (Cl^-)	83
I.14 Nitrite (NO_2^-)	84
I.15 Fluor (F^-)	85
II Représentation graphique des faciès hydro-chimiques	87
III Matrice de corrélation	89
III.1 Cas de la nappe Viséen supérieur	89
III.2 Cas de la nappe Ordovicien supérieur	90
III.3 Cas de la nappe Tertiaire Continental (Hamada)	90
Partie B : Caractérisation de l'argile locale de Tabelbala la région de Bechar	92
I Caractérisation physico- chimique de l'argile étudiée	92
I.1 Analyse par la diffraction des rayons X (DRX)	92
I.2 Analyse par spectroscopie Infrarouge Transfert de Fournier (IRTF)	93

I.3 Analyse par Fluorescence X (FX)	94
II Propriétés physico-chimiques des argiles	95
II.1 Détermination du pH au point zéro charge (pHPZC)	95
II.2 Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC)	96
II.3 Détermination de la surface spécifique	96
Partie C : l'adsorption des ions fluorure sur l'argile locale de Tabelbala la région de Bechar	97
I L'étude de l'adsorption en batch	97
I.1 L'effet de temps de contact (cinétique de l'adsorption)	97
I.2 Effet de pH	98
I.3 Effet de masse de kaolin naturel de Tabelbala	100
I.4 Effet de la température	102
I.4.1 L'étude thermodynamique	102
I.5 L'effet de la présence des autres ions sur l'adsorption	104
I.6 Modélisation des isothermes d'adsorption	105
I.7 Modélisation cinétique	108
I.7.1 Le modèle pseudo-premier ordre	108
I.7.2 Le Modèle Pseudo-second ordre	108
Partie D: Etude de défluoruration des eaux de boisson de Tindouf par la filtration membranaire (osmose inverse dans la station de demineralisation)	110
I Etapes de traitement	110
I.1 Pré chloration	110
I.2 Filtration sur sable	110
I.2.1 Pompe de Gavage	110
I.2.2 Filtres à sable	111
I.2.3 Lavage des filtres	111
I.2.3.1 Brassage avec de l'air	111
I.2.3.2 Lavage avec de l'eau	111
I.3 Acidification	112
I.4 Dosage du séquestrant	112
I.5) Filtration sur cartouche	112
I.6 Pompage Haute pression	113
I.7 Filtration membranaire (osmose inverse)	113
I.7.1 Unité d'osmose inverse	113
I.7.1.1 Le premier Etage	113
I.7.1.2 Deuxième Etage	114
I.7.2 Station de rinçage	115
I.7.3 Station de nettoyage chimique	115
I.8 Eau traité de consommation (le mélange)	115
I.9 désinfection	115
II Résultats des analyses des échantillons	115
Conclusion générale et perspective	118
Références bibliographiques	121
Annexes	

Introduction générale

L'eau est la vie pour tous les êtres vivants, elle couvre les trois quart (3/4) de la surface terrestre, et environ les deux tiers (2/3) du corps humain (Pandey et Tiwari, 2009 ; Benrabah et al., 2016).

Les origines des eaux de consommation sont multiples telles que les eaux de surface et les eaux souterraines. Ces dernières sont considérées comme la seule ressource dans la plus plupart des pays dans le monde. Le Maroc, l'Algérie et le Sénégal, sont confrontés à un excès de fluorure dans l'eau potable (Mameri et al., 1998)

Le fluor est un élément chimique indispensable et bénéfique pour l'organisme humain, à de faibles concentrations, mais toxique à plus fortes doses. A partir de 0,5 mg/l, en ions fluorure, l'eau joue un rôle prophylactique, mais dès 0,8 mg/l, le risque de fluorose, dentaire et squelettique, débute et devient fort au-dessus de 1,5 mg/l (OMS, 2002)

Dans Sahara algérienne, plusieurs enquêtes épidémiologiques ont mis en évidence l'existence d'un problème de fluorose endémique qui se traduit par des déformations dentaires et osseuses. Les anomalies dentaires s'observent pour des concentrations hydriques supérieures à 2 mg/l, alors que les lésions osseuses sont notées à partir d'un taux variant entre 4 et 8 mg/l. La cause essentielle de cette affection est attribuée à l'ingestion, pendant un temps relativement long, des eaux de boisson fortement fluorées (Achour, 1990 ; Youcef et Achour 2001).

Plusieurs techniques ont été utilisées pour l'élimination des ions fluorures de l'eau potable comme l'adsorption, la coagulation-floculation, la précipitation, l'échange d'ions et la séparation membranaire (Mohapatra et al., 2009). Aujourd'hui, les besoins des populations concernés sont de deux ordres:

- À l'échelle domestique, par la mise en œuvre des systèmes rustiques d'adsorption employant des matériaux locaux 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 l'osmose inverse s'avère à l'heure actuelle être le seul traitement efficace pour réaliser une défluoruration sélective des eaux saumâtres hyperfluorées.

L'objectif de ce travail est de connaître la teneur de fluor dans les eaux de la région Tindouf et la possibilité de les défluorurer. Les traitements des eaux ont été réalisés par deux techniques l'adsorption par un matériau local et la filtration membranaire. Ce document s'articule autour de quatre chapitres principaux:

Le chapitre I et II sont consacré à une étude bibliographique sur le fluor et les différents procédés de défluoruration de l'eau potable.

Le chapitre III est consacré aux méthodes expérimentales ainsi aux techniques d'analyses utilisées. Ce chapitre est divisé en quatre parties

La partie A sur la caractérisation physico-chimique des eaux souterraine de la wilaya de Tindouf -le cas en excès de fluor.

La partie B sur la caractérisation de matériau argileux local de la région de Tabelbala de wilaya de Bechar utilisé dans la défluoruration.

La partie C sur l'optimisation de la technique d'adsorption pour la défluoruration des eaux par l'argile locale

La partie D sur l'étude de la défluoruration des eaux de forages de wilaya de Tindouf par l'osmose inverse équipée dans la station de déminéralisation dans cette région.

Le chapitre VI est consacré à la présentation des résultats obtenus et leurs interprétations.

Enfin, une conclusion générale est donnée avec des perspectives.

I Introduction

Le fluor (du latin fluere signifiant flux ou fondant) est d'abord mentionné au XVI^e siècle par Basile Valentin sous le nom de Fluor puis décrit par Georgius Agricola en 1530, sous sa forme de fluorine, comme une substance utilisée pour promouvoir la fusion des métaux ou des minéraux Maxime (Whitford., 1989). Le fluor est le treizième élément en abondance de la croûte terrestre (Pontie et al., 2006; Taylor, 1964; Wedepohl, 1974), soit 0,027 à 0,032% de l'écorce terrestre (Fleischer, 1953; Pedro et Delmos, 1970)

Le fluor est un métalloïde de la famille des halogènes. Il est le plus électronégatif de cette famille, ce qui lui confère une réactivité chimique telle qu'on ne le rencontre jamais à l'état libre dans la nature mais sous la forme d'ions fluorures. Comme tout oligo-élément, le fluor est nécessaire et bénéfique pour l'organisme humain à de faible concentration, mais toxique à plus fortes doses (Maxime et al., 2006; WHO., 2006).

II Le fluor

II.1 caractéristiques physico- chimiques du fluor

Le fluor est le premier élément de la famille des halogènes de symbole F, dans la classification de Mendeleïev. Comme pour les halogènes la molécule de fluor est diatomique F₂ (Nekrassov, 1969). Par sa grande réactivité (plus électronégatif) et de l'absence d'un électron sur une orbitale proche du noyau, lui procurant un niveau énergétique élevé et des propriétés chimique et biologiques très remarquables. Il oxyde tous les métaux sauf l'or, le platine et l'iridium (Rodier et Coll., 2005).

À cause de sa forte réactivité, le fluor n'est pas présent à l'état élémentaire dans la nature. On le trouve rarement sous sa forme de gaz verdâtre très toxique et plutôt sous forme de fluorures inorganiques (F), qui existe à l'état libre ou lié à des matrices minérales, ou dans des liaisons covalentes dans des composés inorganiques comme dans le fluorure d'hydrogène ou sous forme de fluorures organiques (Whitford, 1989).

Le fluor est un élément isotopique, le plus stable naturellement est le ¹⁹F et le plus radioactif est le ¹⁸F avec une demie vie de 109 min et 48,5 sec. Les autres

radioactifs isotopes ont une vie courte, avec demi-vie variée de quelques secondes à quelques minutes. Le fluor a besoin de gagner un électron pour former l'ion fluorure (F^-) qui a la même structure que le néon ($Z = 10$). La stéréochimie de l'ion fluorure ressemble à celui de O^{2-} et OH^- et les rayons ioniques sont similaires (F^- 133 pm; O^{2-} et OH^- 140 pm; rayon atomique de fluor est 0.71 pm) (Environnement Canada, 2001). D'autres propriétés physico-chimiques de fluor sont données dans le Tableau 1.

Tableau 1: Propriétés physico-chimiques du fluor (Environnement Canada, 2001).

Propriété physicochimique de F	valeur	Unité
Etat physique (à 25 °C)	gaz	
Etat alimentaire	F, gaz	
Masse molaire	18,9984032	g/mole
Nombre atomique	9	
Pois spécifique	1,5127 à 188,13	C (liq)
Densité	1,696	kJ/mole
Point d'ébullition	-188,23	
Point de fusion	-219,61	
Electronégativité	4,0	
Affinité électronique	332,6	kJ/A mole
Energie d'ionisation	1686.6	kJ/mole
Rayon atomique (F^-)	0,71	pm
Rayon ionique (F^-)	133	pm
Indice de réfraction	1,000195	
Chaleur latente de l'évaporation	$1,67 \cdot 10^5$ j/Kg = 30.8 cal/g	J/kg ou cal/g
Couleur	Jaune pâle, jaune verdâtre	
Odeur	Fort, intense, étouffer	
Seuil d'odeur	0,035	$\mu g F^-/g$
Toxicité par inhalation	1	$\mu g F^-/g$ (seuil limite)
Limite de l'inhalation de courte durée	0,5	$\mu g F^-/g$ par min
Pression critique	55	atm
E ($1/2F/F^-$)	2,866	V
Configuration électronique Z	$1s^2 2s^2 2p^5$ ou $[He] (2s)^2 (2p)^5$	
Structure électronique	$(K)^2(L)^7$	
Structure cristalline	Cubique	

L'ion fluorure est particulièrement stable, il n'est pas oxydable dans les milieux aquatiques. Ils donnent de nombreux complexes et des composés insolubles. Parmi les ions courants, c'est le zirconium et l'aluminium, alizarine, lanthane qui donnent les complexes les plus stables (Smith et Martell, 1976). Ces propriétés pourront être mises à profit pour les traitements chimiques des fluorures ainsi pour l'adsorption sur

alumine. Les fluorures donnent des composés insolubles avec les ions alcalino-terreux en particulier avec le calcium (Mar Diop et Rumeau, 1993). Les produits de solubilité de ces composés sont portés dans le Tableau 2.

Tableau 2: Solubilité de quelques composés fluorés dans l'eau (Mar Diop et Rumeau, 1993).

Composé	MgF ₂	CaF ₂	CrF ₂	BaF ₂	LiF	NaF	BeF ₂	RbF	KF	CsF
Solubilité (mole/l)	1,9.10 ⁻⁴	3,1.10 ⁻⁴	9,3.10 ⁻⁴	1,2.10 ⁻²	0.05	1	5,5	12	17	24

L'ion fluorure possède des propriétés basiques faibles, il est capable de fixer un proton pour donner l'acide fluorhydrique de pKa 3,17 à force ionique nulle. En milieu concentré et acide, il s'associe à l'acide fluorhydrique pour donner un complexe peu stable HF₂. Présentant les proportions de chaque espèce fluorurée en fonction du pH, permet d'affirmer que le fluor sera sous forme basique ionisée (F⁻) dans la plupart des eaux naturelles ayant souvent un pH entre 6 et 8,5 (Raop, 1988).

II.2 Sources naturelles de fluor

On trouve les ions fluorure dans de nombreux sites:

II.2.1 Dans les roches et les sols

Le fluor présent dans les roches et dans les sols peut appartenir à des minéraux variés; fluorine(CaF₂), fluorapatite (Ca₁₀(PO₄)₆F₂), cryolite (Na₃ AlF₆), amphiboles (Ca,Na,K)₀₋₁(Ca,Fe,Li,Mg,Mn,Na)₂(Al,Cr,Fe,Mg,Mn,Ti)₅ (Al,Si,Ti)₈O₂₂(OH,F,Cl)₂ et micas (K,Na,Ca,Ba)(Al,Cr,Fe,Li,Mg,Mn,V,Zn)₂₋₃ (Al,Be,Fe,Si)₄O₁₀(OH,F)₂ et certains constituants des pegmatites, par exemple la topaze (Al₂(F,OH)SiO₄) et la tourmaline. Le fluor le plus fréquent est la fluorine ou spath fluor (CaF₂), qui renferme jusqu'à 49% de fluor (OMS, 1992).

Auprès (OMS), dans les roches plutoniques, on a signalé des teneurs allant de 20 à 4000 ppm, dans le granite prévenant de dévers régions de l'Etat-Unis de 20 à 2300, dans les roches volcaniques et hypoabyssales les teneurs en fluor allant de 80 à 2500 ppm (OMS, 1992; Symonds et al., 1988).

L'utilisation intensive des engrais phosphatés (fluor-apatite), d'insecticides ou d'herbicides, contenant des fluorures, en tant que constituant essentiel ou sous forme d'impuretés (cryolite, fluorosilicate de baryum), induit généralement une pollution des sols traités (Martinez-Mier et al., 2005).

II.2.2 Dans l'air

Cependant, l'air est en général responsable seulement d'une petite fraction d'exposition totale de fluorure. Dans des secteurs non-industriels, la concentration en fluorure en air est en général tout à fait basse ($0.05-1.90 \text{ g. m}^{-3}$) de fluorures (OMS, 1992).

L'atmosphère contient fréquemment des fluorures d'origine divers: poussières arrachées à des sols fluorés, fumées industrielles, feux de charbon dans les zones habitées et émanation de gaz dans les régions d'activité volcanique (Martinez-Mier et al., 2005).

Les émissions gazeuses telles que, le HF ou le SiF_4 et les particules détachées des sols sont entraînées dans l'atmosphère par les vents ambiants.

Les opérations particulières susceptibles d'introduire des poussières fluorées dans l'atmosphère sont le broyage, la calcination, le soudage, la fusion des minéraux contenant du fluor et le traitement électrochimique pour la fabrication de l'aluminium. La teneur en fluorure des précipitations dépende, de la nature et de degré de liberté des polluants atmosphériques qu'elles contiennent (Pontie et al., 2006).

II.2.3 Dans l'eau

En dehors des contaminations anthropiques, les sources naturelles ont, pour la plupart, une origine géologique (Piekos R et Paslawska S, 1998). C'est le cas des eaux souterraines des réservoirs de granite, de gneiss, de certains bassins sédimentaires ainsi, que des eaux géothermales qui concentrent de fortes teneurs en ions fluorures. Dans les roches métamorphiques et magmatiques acides, les concentrations en fluor, restent comprises entre 0,2 et 0,7 mg/l (Mar Diop et al., 1993).

Ces minéraux étant peu solubles dans l'eau, et c'est pourquoi que la concentration en ions fluorure dans les eaux de surface est faible (Pontie et al., 2006).

Cependant, la capacité chimique de l'eau à solubiliser le fluor (O.M.S., 1972; Raop, 1988) et les caractéristiques physico-chimiques de certains sels et des nappes d'eau (températures élevées par exemple), en contact de ces roches favorisent leurs dissolutions (Pontie et al., 2006).

Le fluorure se retrouve dans toutes les eaux naturelles à quelque concentration. Eau de mer typiquement Contient environ 1 mg L^{-1} tandis que les rivières et les lacs présentent généralement des concentrations de moins de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$. Dans les eaux souterraines, cependant, les faibles ou fortes concentrations de fluorure peuvent se produire, en fonction de la nature des roches et l'apparition de fluorure de minéraux, les eaux riches en fluor peuvent se rencontrer dans les trois grands types de terrain que sont les bassins sédimentaires, les zones de socle cristallins et les régions volcaniques (Achour, 1990 ; Gupta et al., 2009).

La teneur en fluor de précipitations dépend pour beaucoup de la nature et de degré de liberté des polluants atmosphériques qu'elles contiennent Par ailleurs, dans les eaux superficielles et souterraines cette teneur dépend de facteur plus nombreux, dont le principal est le degré de liberté et la solubilité des minéraux fluorés sont avec lesquels elles sont en contact (Valenzuela-Va et al., 2006).

La plus part des minéraux fluoré sont peu soluble et cette solubilité peut dépendre de celle des roches auxquelles ils appartiennent. Outre la présence et la solubilité de composés fluorés, d'autres facteurs jouent un rôle important dans la détermination de la teneur en fluor d'eaux superficielles ou souterraines données. On peut citer :

- La porosité des roches et des sols où l'eau circule et la vitesse de cette circulation.
- La température à laquelle a lieu l'interaction entre les eaux et les roches.
- La concentration de l'eau en ion H^+ et Ca^{2+} . La teneur en fluor est généralement plus élevée dans les eaux alcalines, ainsi que dans les eaux plus chaudes que la normale (Meenakshi et al., 2006).

L'hydrodynamique du système aquifère joue quant à lui un rôle important par le temps de contact entre l'eau et les roches. Ainsi, lorsque le flux des eaux

souterraines est relativement lent, une nette augmentation des teneurs en Substance Totale Dissoute (TDS) et en fluor est observée (Srimurali et al., 1998).

Le rôle du climat est donc ici très important. Les faibles précipitations des régions arides entraînent généralement des temps de transfert de l'eau souterraine plus longs que dans les zones humides. Les temps de contact eau/roche plus long provoquent alors un enrichissement de l'eau en substances minérales (Tahaikt et al., 2007).

II.2.4 Dans les produits alimentaires

Le fluor est présent dans les roches, les sols, l'eau, les plantes et les animaux. Cet élément se trouve naturellement dans presque tous les aliments qui constituent la ration alimentaire de l'être humain. Parmi ceux-ci se trouvent plusieurs aliments riches en sels fluorés tels que les dattes (14 à 23 mg F⁻/Kg) et le thé (50 à 125 mg F⁻/Kg). Ces aliments sont largement consommés dans le sud algérien. Le Tableau 3 et regroupe le taux en fluor dans quelques aliments consommés dans la région d'El Oued (Algérie) (Achour, 1990).

Tableau 3 : Teneurs en fluor (ppm) de divers végétaux cultivés dans les régions d'El Oued (Achour, 1990)

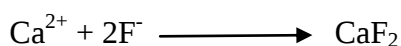
Produit	Navet	poivron	carotte	Pastèque	Pomme de terre	Tomate	Datte	Tabac-feuille
Teneurs en fluorures mg/kg	4.2	6.1	5.0	12.0	14.3	9.0	5.8	31.0

Récemment, après avoir mené une enquête sur la consommation humaine dans la région d'Ouargla affirme que la ration alimentaire moyenne journalière en fluor (Eau, thé, dattes et autres) de la population est de l'ordre de 4,11 mg/j. La quantité ingérée par l'eau constitue la principale source des fluorures soit 46,11% de la dose journalière moyenne (Youcef et Achour, 2001).

II.3 Chimie de fluor dans l'eau

II.3.1 Dans l'eau souterraine

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



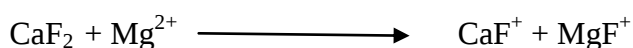
La teneur en calcium, l'équilibre des eaux en calcite (CaCO_3), gypse ($\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$) et la formation de complexes calciques (CaSO_4 , CaHCO_3^+ , CaCO_3), sont des facteurs importants pour le déplacement de cet équilibre (Pontie et al., 2006). Une forte corrélation négative entre Ca^{2+} et F^- dans les eaux souterraines contient Ca^{2+} en excédent tient compte de l'effet des ions communs (Valenzuela-Va et al., 2006).

II.3.2 Dans l'eau de surface

Dans les eaux naturelles de surface, la présence de fluorures, est surtout liée aux rejets des unités de production d'acide phosphorique, d'engrais phosphatés et de la fabrication d'aluminium. Les eaux de mer contiennent environ 1 mg/l, tandis que les rivières et les lacs, présentent généralement des teneurs inférieures à 0,5 mg/l (Pontie et al., 2006).

II.3.3 Dans l'eau de mer

Dans le cas des eaux de mer, les rejets d'acide fluorhydrique le long du littoral sont rapidement nocifs pour le milieu marin environnant, le pouvoir tampon de l'eau de mer n'étant pas illimité. Dans l'eau de mer, la solubilité totale en fluorine est essentiellement due au complexe formé avec les ions magnésium MgF^+ . Si l'on rejette du fluorure de calcium, il se dissout partiellement suivant l'équilibre suivant (Chavassieux et Meunier, 1995).



Le fluor est un oligo-élément présent dans l'organisme en très faibles quantités où il intervient en tant que co-facteur dans certains processus enzymatiques. Les fluorures s'accumulent en quantité aisément mesurable dans les tissus calcifiés; les tissus mous en contiennent aussi, mais à l'état de traces difficilement dosables (OMS, 1972).

II.4 Fluor et santé

La consommation des eaux excessivement fluorées peut se manifester par des effets négatifs sur la santé des populations qui sont exposées à ces eaux. La teneur en fluor dans l'eau de boisson doit donc répondre à des normes bien précises.

II.4.1 Normes et recommandations

Le fluor est un oligo-élément nécessaire et bénéfique pour l'organisme humain à de faibles concentrations, mais toxique à plus fortes doses. En effet, à partir de 0,5 mg/L en ions fluorure, une eau joue un rôle prophylactique, mais le risque de fluorose débute et devient fort au dessus de 1,5 mg/L (Kessabi et Hamliri, 1983)

Une relation entre la concentration de fluor dans l'eau et le risque de fluorose a été faite, ainsi entre 0,5 et 1,5 mg/L, la bonne santé dentaire est favorisée; entre 1,5 et 4 mg/L, il y a un risque de fluorose dentaire; entre 4 et 10 mg/L, la fluorose concerne les dents et/ou les os; et au-delà de 10 mg/L un stade avancé de fluorose (crippling fluorosis) est atteint (Haikel et al., 1986). Au Sénégal, comme dans de nombreux autres pays du monde, les études montrent qu'à partir de 2 mg/L, tous les enfants sont atteints et que 60 % d'entre eux ont des fluoroses graves pour des teneurs voisines de 4 mg/L (Kessabi, Hamliri, 1983)

En raison des conséquences néfastes de l'excès de fluor dans l'eau de boisson, l'organisation mondiale de la santé (OMS) recommande la valeur guide de 1,5 mg/L et précise que les normes spécifiques à chaque pays devraient tenir compte des conditions climatiques, de la quantité d'eau consommée ainsi que des autres apports éventuels (Tableau 4). Cette différence correspond au fait que de façon générale la consommation d'eau pour un individu donné augmente avec la température (OMS, 1985)

Tableau 4: Normes de la teneur en ions fluorures dans les eaux de consommation humaine en fonction de la température moyenne annuelle de l'eau (OMS, 1985).

Température moyenne annuelle de l'eau à partir des maximums diurnes	Teneur optimale de fluorure en (mg/l)	Teneur maximale de fluorure en (mg/l)	Teneur limite de fluorure en (mg/l)
---	---------------------------------------	---------------------------------------	-------------------------------------

quotidienne (°C)			
10	01	1,074	1,64
10,55	0,956	1,024	1,548
11,11	0,916	0,979	1,465
11,67	0,888	0,94	1,393
12,22	0,848	0,905	1,329
12,78	0,821	0,873	1,27
13,33	0,796	0,844	1,218
13,89	0,773	0,819	1,17
14,45	0,753	0,795	1,127
15	0,733	0,774	1,088
15,55	0,714	0,752	1,048
16,11	0,698	0,734	1,015
16,67	0,682	0,716	0,983
17,22	0,667	0,7	0,953
17,78	0,654	0,685	0,925
18,33	0,64	0,67	0,897
18,89	0,629	0,657	0,874
19,45	0,618	0,644	0,85
20	0,6	0,632	0,828
21,11	0,587	0,61	/
21,66 à 27,77	/	/	0,8
28,33 à 32,22	/	/	0,7

Ainsi, une teneur optimale en fluor dans l'eau de boisson comprise entre 0,5 et 0,65 mg/L a été trouvée dans une région endémique du sud de l'Inde (Raymond, 1997).

En Algérie la concentration maximale admissible en fluorures dans les eaux potable est de 2 mg/l en 20 C° et le niveau guide est 0.3 mg/l. Ces normes ont été établies en tenant compte de la température moyenne de l'eau et de l'air (Norme Algérienne, 1992)).

II.4.2 Métabolisme : absorption, distribution et excrétion

Le fluor est un oligoélément présent dans l'organisme en très faibles quantités où il intervient en tant que cofacteur dans certaines enzymatiques (Aroua, 1981). Les fluorures s'accumulent en quantité aisément mesurables dans les tissus calcifiés ; les tissus mous en contiennent aussi, mais à l'état de traces difficilement dosables (OMS, 1992)

II.4.2.1 Absorption

Le fluor est essentiellement absorbé au niveau gastro-intestinal sous forme d'acide hydrofluorique, environ 75 à 90% de la quantité ingérée est rapidement absorbée, le pic plasmatique survenant 30 à 60 minutes après l'ingestion (Aroua, 1981) Environ 40% est absorbé au niveau de l'estomac sous forme HF. Le haut pH d'estomac diminue l'absorption par la diminution de la concentration d'HF. Le fluor qui n'est pas absorbé dans l'estomac est absorbé dans l'intestin et il n'est pas affecté par le pH sur le présent site. Par rapport à la quantité de fluorure ingérée, les fortes concentrations de cations qui forment des complexes insolubles avec les fluorures (par exemple : le calcium, le magnésium et l'aluminium) peuvent sensiblement réduire l'absorption gastro-intestinal. L'inhalation de gaz, d'émanation et de poussière fluoré est suivie d'une absorption rapide au niveau des voies respiratoires (William et al., 2001)

II.4.2.2 Distribution

Le fluor facilement distribue dans tous les corps avec environ de 99% des ions fluorures absorbés sont fixés par les tissus calcifiés que sont les os et les dents. Ceci est la conséquence de leur forte réactivité avec l'apatite -phosphate de calcium complexe- qui est le composant minéral des os et des dents. Dans le sang le fluor circule principalement sous forme ionique avant de se fixer au niveau de tissus minéralisés (OMS, 1994; OMS, 1972).

Chez les nourrissons, environ 80% à 90 % de fluorure absorbé est conservée, mais chez les adultes, ce niveau tombe à environ 60%. Il ne résulte que du fluor retenu par l'organisme se fixe principalement dans les os et les dents et très secondairement dans les tissus mous. Les teneurs normales en fluor dans divers tissus de l'organisme, sont données dans le Tableau 5 (Akiniwa, 1997)

Tableau 5 : Teneur en fluor dans l'organisme humain (Kessabi et Hamliri, 1983)

Teneur en fluor (ppm de matière sèche)	Tissus
400 - 1200	squelette
500 - 800	dents
0,7 - 3	organes
0,2 – 0,3	sang
2 - 8	urine

II.4.2.3 Excrétion

Environ 10 à 25% de l'apport quotidien en fluorures ne sont pas absorbés et sont excrétés. L'élimination des fluorures absorbés est essentiellement urinaire. La clairance rénale des fluorures chez un adulte jeune ou d'âge moyen en bonne santé est environ de 35 ml par minute. Il semble qu'une diurèse importante ou un pH alcalin de l'urine augmentent cette excrétion (Laatar et al., 2003).

II.5 La fluorose

Les conséquences immédiates de la consommation régulière d'une eau dont la teneur en fluor est excessive sont la fluorose dentaire et la fluorose osseuse (Kamel, 1972).

II.5.1 La fluorose dentaire

Selon un rapport de l'UNICEF (fond des nations unis pour l'enfance), la fluorose est endémique dans au moins 25 pays à travers le monde. La fluorose dentaire a été décrite dans de nombreux pays du monde entier : au Maroc, au Kenya, en Tanzanie, au Sénégal, en Inde, en Europe, aux États-Unis particulièrement dans les pays où les populations s'alimentent en eau dont la teneur en fluor est relativement élevée (Mameri et al., 1998)

C'est une lésion dyschromique et structurale des tissus durs de la dent consécutive à une ingestion chronique de fluor supérieure à la dose optimale comprise entre 0,5 et 1,5 mg/l pendant la période de la minéralisation des dents, qui débute dans la troisième mois de vie in utero et se termine vers 12 ans environ. Elle se caractérise

par un aspect tacheté de l'émail dentaire. L'accumulation et la méconnaissance des sources d'apport de fluor sont à l'origine de la plupart des cas de fluorose dentaire. La sévérité des lésions dépend de la durée d'exposition, de la dose ingérée et de la susceptibilité individuelle (Cutress, 1990).

L'émail peut être tacheté en brun ou en blanc avec des stries, des bandes ou encore présenter l'aspect caractéristique de dents « crayeuses ». Sous les formes les plus bénignes, seule la couche superficielle de l'émail est touchée et des lignes blanches diffuses apparaissent sur la dent (Edier et al., 2001). Lorsque la sévérité augmente, les couches les plus profondes sont touchées et la porosité devient importante, ce qui donne aux dents un aspect blanc crayeux (Dean, 1942). La tâche des dents est l'un des symptômes le plus facilement reconnaissable (figure 1) (Arbab, 2005).

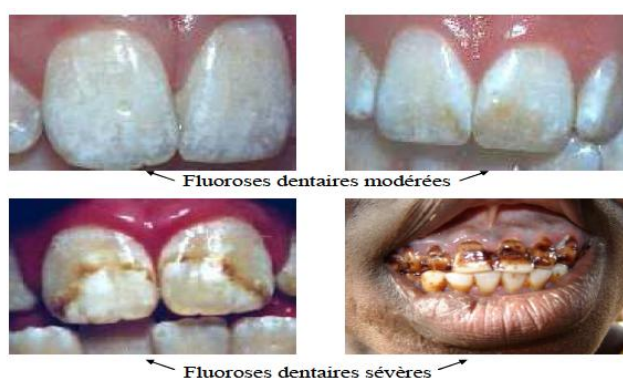


Fig.1 Fluorose dentaire (Arbab, 2005).

La prévalence, le métabolisme et les risques du développement de la fluorose dentaire ont été développés par certains auteurs (Dean, 1986; Cutress, 1990; David, 1999).

En général, les formes légères de fluorose dentaire n'altèrent pas la fonction dentaire et sont considérées comme des problèmes de nature esthétique plutôt que de santé (Dean, 1986).

II.5.2 Fluorose osseuse :

La fluorose osseuse, résulte d'une intoxication prolongée par de fortes quantités de fluor. Elle est cliniquement latente et se découvre par radiologie. Les principaux signes cliniques sont les douleurs osseuses périphériques, souvent,

masquées par les douleurs neuropathiques, et les déformations osseuses des os longs avec une augmentation du risque de fracture par fragilité osseuse. Une fluorose osseuse se traduisant par une déformation du squelette, l'ostéopéotrose (Figure 2). C'est une maladie grave, caractérisée par une masse osseuse basse et des altérations des os, c'est-à-dire la décalcification du tissu osseux ou l'os devient poreux, léger, friable et cassant (Meunier et al., 1989; OMS, 1994; Cree et al., 2003; Kanis et al., 2004). Les symptômes les plus sévères tendent à toucher la colonne vertébrale dans les parties inférieures et portantes du corps (Gruber et Baylink, 1991).

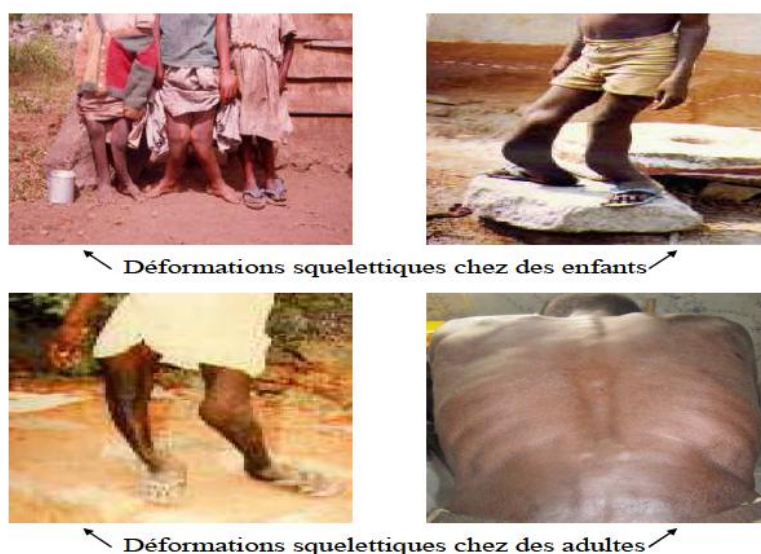


Fig.2 Fluorose osseuse (Gruber et Baylink, 1991)

II.5.3 Fluorose endémique en Algérie

Malgré le peu de publications, certains travaux (Achour et Yousef, 2001; Messaïtfa, 2008; Belmabdi et Messaïtfa, 2011; Belmabdi et Messaïtfa, 2014), confirme qu'un pourcentage, non négligeable, d'habitants du sud algérien, sont atteint par la fluorose dentaire. Pinet et al. (1961), a entrepris une enquête dans la région du Souf on montrant que pratiquement toute la population était atteinte de fluorose dentaire à degrés divers. Selon Poey et al. (1976), l'intoxication fluorée chronique dans la région du Souf (eau de boisson contenant 3 à 5 mg/l de fluor), provoque des modifications du bilan biologique. Ils attribuent cette intoxication fluorée à l'eau de boisson et à la consommation abondante de certains aliments riches en fluor,

notamment les dattes et le thé. En 1980, une enquête menée par l'INSP (Institut National de Santé Publique), dont quelques résultats apparaissent au Tableau 6.

Tableau 6 : Pourcentage d'habitants atteints de fluorose dentaire au Sud Algérien

Localité	Pourcentage (%)
Ghardaia	1,3
Laghouat	3,2
Touggourt	18
EL-Oued (ville)	20
Djamaa	36
Ouargla	44

III Conclusion

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.

L'élimination du fluorure a pour objectif de traiter l'eau contaminée de manière à ramener la concentration en fluorure à des limites acceptables.

Plusieurs procédés sont utilisés pour éliminer l'excès de fluor dans l'eau. Ces techniques sont citées dans le deuxième chapitre

I. Introduction

Bien qu'un certain nombre de pays aient des eaux présentant des teneurs en fluorures supérieures aux normes préconisées. Les procédés de défluoruration des eaux de boisson n'ont connu à ce jour que très peu réalisation à grande échelle en raison de leur coût d'exploitation élevée. Cependant, face à la raréfaction des ressources en eaux alimentaires de bonne qualité, le traitement des eaux fluorées deviendra de plus en plus une nécessité dans les années à venir. Par ailleurs, pour un grand de localités, les eaux riches en fluorures constituent la seule possibilité d'approvisionnement en eau.

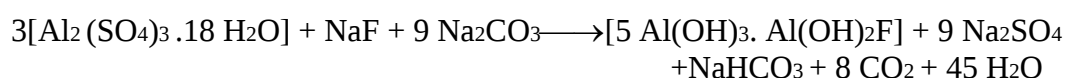
II les techniques de défluoruration de l'eau du boisson

Les principales méthodes d'élimination des ions fluorures dans l'eau de boisson sont citées comme suite :

II.1 Coagulation-floculation

La coagulation-floculation est un procédé permettant, en deux temps. Dans un premier temps, la coagulation, par un ajout de sels métalliques (généralement de fer ou d'aluminium), permet de supprimer les répulsions intercolloïdales : les cations métalliques (Al^{3+} et Fe^{3+}) se lient aux colloïdes et les neutralisent. Les particules colloïdales peuvent désormais se rencontrer. Dans un second temps, la floculation par ajout de floculant, (généralement un polymère organique ou naturel) permet une agglomération des particules colloïdales. Par la suite, cet agglomérat de colloïdes appelé floc dispose d'une masse suffisante pour pouvoir se décanner (Razbe et al., 2013).

L'affinité du fluor pour l'alumine peut être utilisée de façon avantageuse lors d'une clarification utilisant du sulfate d'alumine comme coagulant. Cependant, les quantités de réactif mises en jeu (entre 50 et 150 g par g de F^- à éliminer) étant très importantes, cette technique n'est utilisée que dans des cas d'eaux à faible teneur en ions fluorures (Bulusu et al., 1979).

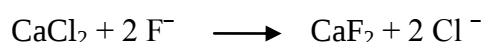
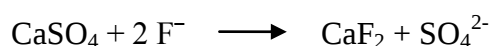
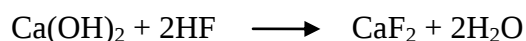


Parmi les techniques de coagulation - floculation, la plus reconnue est la technique Nalgonda, basée sur la fixation des fluorures sur des floes d'hydroxyde d'aluminium. Cette méthode est utilisée couramment dans de nombreux pays, par exemple. Inde, Kenya, Sénégal et Tanzanie (Nawlakhe et al. (1975) ; Dahi et al. (1996)).

Ce procédé n'élimine qu'une petite quantité du fluorure (18 à 33%) sous forme de précipités et convertit une plus grande partie du fluorure ionique (67 à 82%) en ions solubles du complexe Al_3-F qui sont eux-mêmes toxiques (Apparao et Kartikeyan, 1986). La concentration de l'ion SO_4^{2-} du coagulant sulfate d'aluminium atteint des teneurs élevées et dépasse parfois la concentration maximale admissible de 400 mg/L. L'aluminium résiduel est supérieur à 200 ppb dans l'eau traitée, est à l'origine de la démence et affecte également les systèmes musculo-squelettiques, respiratoires et cardiovasculaires (Nayak, 2002).

II.2 Précipitation des hydroxydes métalliques

Relativement simple à mettre en œuvre, cette méthode de traitement est généralement appliquée aux effluents fortement chargés en polluants métalliques. Ceux-ci sont généralement précipités sous forme d'hydroxydes, par augmentation du pH. Selon les procédés employés, la précipitation a lieu sous forme d'hydroxydes, par ajout de $Ca(OH)_2$, de carbonates, par ajout de $CaCO_3$ ou de $MgCO_3$, ou, plus rarement, sous forme de sulfures (Turner et al., 2005). Les ions fluorures sont précipités sous forme d'un produit insoluble CaF_2 (fluorine) dans l'eau. Les réactions mises en jeu sont les suivantes :



Compte tenu de la faible insolubilité des fluorures, il est difficile d'effectuer des traitements par précipitation de fluorure insoluble pour le traitement des eaux potables. Toutefois, le traitement à la chaux $[Ca(OH)_2]$ peut être utilisé pour traiter

des effluents industriels contenant de l'acide fluorhydrique (HF) (Simonsson, 1979 ; Glover et Sippel., 1962)

Il est à noter que pour la limite en F^- de 1mg/L à 20°C, cela correspond à une concentration en calcium de 5.10^{-5} mole/l. pour obtenir cette valeur, il faudrait une concentration en calcium libre supérieure à 0,045 mol/l (soit 1,8g/l). Pour un sujet consommant 1,5 l d'eau quotidiennement, cela correspondrait à une ingestion de 2,7 g de calcium par jour. Cette teneur est à ajouter aux 800 mg de normal, soit alors 3,5 g de calcium ingérés quotidiennement. On peut se demander si une ingestion de ces ordres peut avoir des effets toxiques sur l'organisme (Reardon et Wang, 2000).

Lorsque l'on s'intéresse au métabolisme du calcium dans l'organisme, on apprend que pour un sujet adulte mâle de 70 Kg, son organisme contient 1,2 kg de calcium réparti à 99% dans le squelette. Au niveau des mécanismes d'assimilation du calcium par l'organisme, on sait que celui-ci peut s'adapter à des teneurs faibles (inférieures aux 800 mg ingérés quotidiennement, aliments + eau) en utilisant une proportion plus élevée du calcium ingéré. On sait aussi que la majeure partie du calcium non utilisé par l'organisme est éliminée dans les urines. On peut alors supposer que l'organisme mette en jeu ses systèmes d'élimination dans le cas d'une hypercalcémie (Saha, 1993).

II.3 Echange d'ions

L'échange d'ions est un procédé qui utilise des résines ioniques. Il s'agit des matières granulaire, insolubles, comportant dans leur structure moléculaire des radicaux acides (-H) ou basiques (-OH), susceptible de permuter, sans modification apparente de leurs aspect physique et sans altération ou solubilisation. Les résines échangeurs d'ions, possèdent des anions ou des cations mobiles, susceptible d'être échangés réversiblement avec des anions de même nature. Pour défluorurer une eau, on la fait passer sur un échangeur anionique, fortement basique. On d'écrit la réaction qui a lieu sur la résine par l'équation suivante :



Où ;

R : représente un site échangeur sur la résine ;

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

Les résines actuelles sont malheureusement souvent peu spécifiques ; on fixera mieux les ions monovalents OH^- , Cl^- , HCO_3^- et les ions divalents SO_4^{2-} que les ions F^- (Pontié et al., 2006 ; Chikuma et Nishimura (1990) ; Ku et al. (2002)). Luo et Inoue (2004) ont comparé les capacités d'élimination de fluorure par la résine chargée d'une gamme de cations métalliques trivalents. La capacité d'élimination des ions fluorure pour différentes résines chargées de métaux (III) était de l'ordre $La(III) > Ce(III) > Y(III) > Fe(III) > Al(III)$. À un pH de 4 à 7, cette résine, modifiée au lanthane (III), était capable de réduire la concentration de fluorure en dessous de la norme 1,5 mg/L recommandée par l'OMS (Chikuma et al., 1987 ; Chikuma et Nishimura, 1990 ; Castel et al., 2000)

II.4 Filtration membranaire

La filtration membranaire est une technique de filtration basée sur l'application d'une différence de pression (ou de potentiel électrique) de part et d'autre d'une membrane dont les propriétés sont spécifiques. Elle permet de séparer des substances contenues dans l'eau ; le spectre de ces substances va des particules solides jusqu'aux molécules. La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse (Deegan et al., 2011).

La séparation se fait en fonction des tailles moléculaires des composés mais aussi de leur forme, leur structure, leur polarisabilité, leur solubilité, de la présence de co-solutés, du matériau et de la configuration de la membrane, des paramètres opératoires, des phénomènes de colmatage, etc. (Cardot, 1999).

II.4.1 Types de filtration

Dans les procédés de séparation membranaire, il existe deux modes de filtration : une filtration frontale et une filtration tangentielle.

II.4.1.1 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. 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 (fig. 3). La filtration frontale est utilisée dans une moindre mesure à l'échelle industrielle avec les systèmes à fibres creuses (Brinker et Scherrer, 1990)

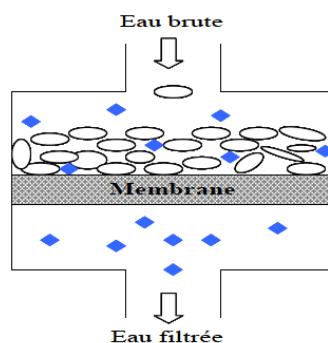


Fig. 3 Schéma de principe de la filtration frontale (Brinker et Scherrer, 1990).

II.4.1.1 Filtration tangentielle

La filtration tangentielle est une filtration dynamique adaptée au fonctionnement en continu. 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 fig. 4 (Debsikdar, 1985 ; Pierre, 1992).

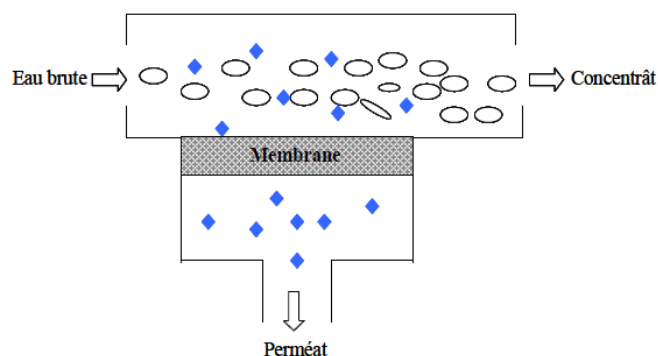


Fig. 4 Schéma de principe de la filtration tangentielle

II.4.2 Caractérisation des membranes

II.4.2.1 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:

$$WP = V_p / (t \cdot A \cdot P) = J / P \quad (1)$$

Où A représente la surface de la membrane (m^2), 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:

$$\text{Taux de colmatage} = (1 - WP_a) / WP_b \quad (2)$$

Où WP_a et WP_b sont les perméabilités respectivement après et avant les essais exprimées en ($l/h \cdot m^2 \cdot bar$) (Seadar et Heneley, 2005).

II.4.2.2 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:

$$TR = 1 - (C_p / C_0) \quad (3)$$

Avec :

- C_0 = concentration de l'espèce à retenir dans la solution initiale
- C_p = concentration de la même espèce dans le perméat (Maheswari et Hoelzel, 2002).

II.4.2.3 Taux de conversion:

Lors d'une filtration tangentielle, on définit un débit d'alimentation Q_0 , un débit de perméat Q_p et un débit de concentrat Q_c . Le taux de conversion Y est défini par:

$$Y = Q_p / Q_0 \quad (4)$$

II.4.2.4 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 (Debsikdar, 1985 ; Pierre, 1992).

II.4.2.5 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).

$$FRV = V_i / V_c \quad (5)$$

- V_i : Volume initial de solution à traiter.
- V_c : Volume final de concentrat (Pierre, 1992).

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. Il existe quatre générations:

- Membranes de 1ère génération: elles sont de type organique à base d'acétate de cellulose.
- Membranes de 2ème génération: de type organique à base de polymère de synthèse.
- Membranes de 3ème génération : de type minéral en carbone et oxyde d'aluminium.
- Membranes de 4ème génération : obtenue par greffage de couche organique sur des membranes minérales (Maurel, 1993).

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 5 (Pinard, 1999).

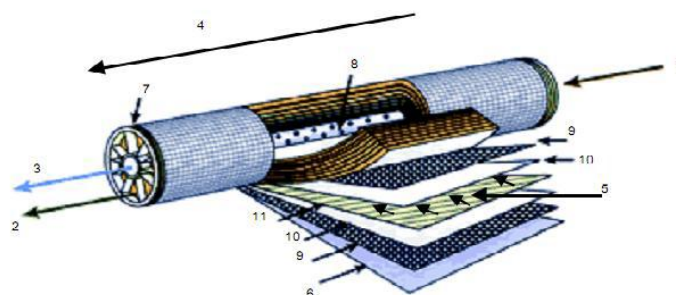


Fig. 5 Schéma d'une membrane de type spirale (Pinard, 1999)

II.4.3 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.

II.4.3.1 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 (Pontalier, 1997).

II.4.3.2 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. Le colmatage se produit par l'adsorption, formation d'un gâteau, blocage des pores ou bouchage des pores (Aptel et al., 2002).

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 (Chen et al., 2004) ainsi l'ajout des procédés de rinçage et de nettoyage des membranes.

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

II.4.4 Dialyse

Le terme dialyse désigne la diffusion d'un soluté à travers une membrane sélectivement perméable, tout en étant imperméable au solvant. La dialyse est donc un procédé de séparation membranaire dont le moteur est la différence de concentration des constituants dissous de part et d'autre de la membrane (Figure 6). Les solutés migrent pour égaliser les potentiels chimiques de part et d'autre de la membrane (Hichour et al., 2000 ; Garmes et al., 2002).

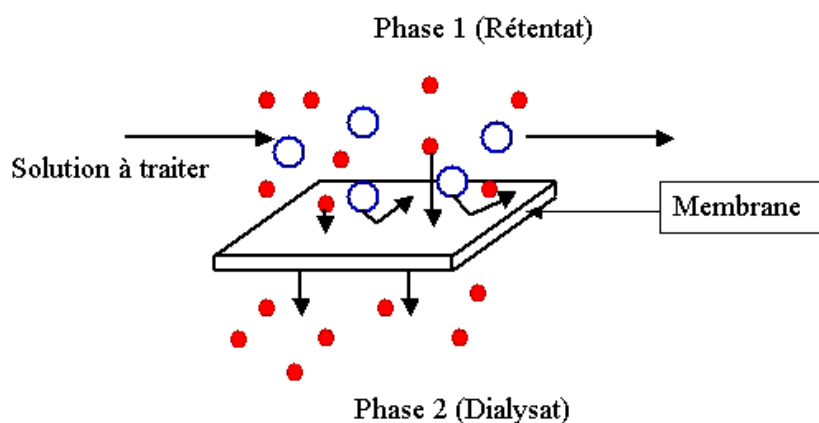


Fig. 6 Notion de rétention et de dialysat (Garmes et al., 2002)

II.4.5 Electrodialyse

C'est une technique séparative à un transfert sélectif des ions à travers des membranes à perméabilité sélective pour les ions (Figure 7). Ainsi, seuls les anions peuvent traverser une membrane anionique (C), et seuls les cations peuvent traverser une membrane cationique (A). 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. On obtient alors d'un côté une saumure sur concentrée et de l'autre une eau douce (Durmaz et al., 2005 ; Tor, 2007).

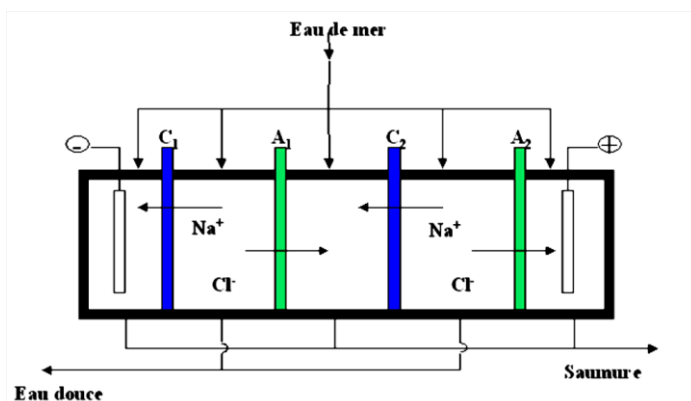


Fig.7 schéma de principe d'un électrodialyseur (Durmaz et al., 2005)

Cette technique membranaire a été utilisée dès les années 60; elle est surtout intéressante pour la défluoruration et la dessalement des eaux souterraines et saumâtre (Annouar et al., 2004 ; Sahli et al., 2007 ; Kabay et al., 2008 ; Lahnid et al., 2008). Cependant, le coût énergétique de l'électrodialyse est directement fonction de la quantité de sel à éliminer.

II.4.6 L'osmose inverse

L'osmose inverse est un processus physique dans lequel les anions sont éliminés en appliquant une pression sur l'eau d'alimentation pour la diriger à travers la membrane semi-perméable. L'osmose inverse fonctionne à une pression plus élevée avec un rejet plus important des solides dissous. La membrane rejette les ions en tenant compte de la taille et de la charge électrique. Le processus de membrane d'osmose inverse est l'inverse de l'osmose naturelle, conséquence de l'application d'une pression hydraulique sur le côté de concentration élevée de la solution. Il force le filtre à travers la membrane à contrer le gradient de pression dans la solution de concentration inférieure (Gedam et al., 2012 ; Wimalawansa, 2013).

Dans l'osmose inverse, à l'aide d'une pompe mécanique, la pression est appliquée à une solution via un côté de la membrane semi-perméable pour surmonter la pression osmotique inaliénable. L'osmose inverse produit une eau d'une très grande pureté Certaines applications de l'osmose inverse à la purification de l'eau ont été discutées par Schneiter et Middlebrooks (1983), Fu et al. (1995) et Arora et al. (2004).

Ndiaye et al., 2005 ont étudié l'élimination du fluorure des effluents à l'aide de la technique d'osmose inverse. Il a été observé que le rejet d'ion fluorure était généralement supérieur à 98%, étant donné que la membrane de l'osmose inverse était complètement régénérée après chaque série d'expériences.

Diawara et al., 2011 ont utilisé l'osmose inverse à basse pression pour éliminer le fluorure et la salinité des eaux souterraines saumâtres du village sénégalais où 97 à 98,9% des fluorures sont rejetés.

L'étude de Gedam et al., 2012 a révélé que 95 à 98% du fluorure était éliminés dans les eaux souterraines du Moradgaon village de Chandrapur, à l'aide d'une membrane d'osmose inverse polyamide.

II.4.7 la nanofiltration

La nanofiltration (NF) est l'innovation la plus récente parmi tous les procédés membranaires utilisés pour la défluoruration de l'eau. NF a des pores un peu plus gros que ceux utilisés pour l'osmose inverse et offre une résistance inférieure à l'entrée de solvant et de soluté. En conséquence, les pressions nécessaires sont beaucoup plus faibles, les conditions préalables en matière d'énergie sont moindres, l'élimination du soluté est nettement moins surveillée et le débit plus rapide (Diawara, 2008; Hu et Dickson, 2006; Bason et al., 2006; Szymczyk et Fievet, 2005; Szymczyk et al., 2006; Lefebvre et al., 2004; Lefebvre et Palmeri, 2005; Paugam et al., 2004)

La membrane de nanofiltration élimine essentiellement les plus gros solides dissous lorsque le contraste est inversé, ce qui rend le processus plus prudent. Néanmoins, la perméabilité de la membrane de nanofiltration est supérieure à celle de la membrane d'osmose inverse, ce qui rend la performance de NF en dessalement meilleure pour certaines eaux saumâtres (Cervera et al., 2003; Palmeri et al., 1999).

II.5 L'adsorption

L'adsorption est un phénomène physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans un liquide ou un gaz se fixent à la surface d'un solide au niveau d'un site actif (Van Bemmelen, 1888).

II.5.1 Physisorption et chimisorption

La physisorption et la chimisorption diffèrent par le type de forces qui retiennent les molécules adsorbées à la surface du solide. L'adsorption physique est un phénomène spontané (Avgul, 1970), toujours exothermique; le déplacement de l'équilibre (dans le sens de l'adsorption) est favorisé aux basses températures. Les forces d'interaction mises en jeu sont de l'ordre de 30 à 40 kJ/mol; ce sont des forces de types Van der Waals, des forces polaires résultant d'un champ électrique à la surface de l'adsorbant ou des liaisons hydrogène dues à la présence de certains groupements à la surface (Tableau 7). L'adsorption chimique est généralement un phénomène activé passe d'abord par un maximum ce qui implique une énergie d'activation. La chimisorption est en réalité c'est une réaction chimique. Les molécules adsorbées chimiquement sont fortement liées au solide par des forces d'interaction variant entre 80 et 800 kJ/mol. (Wong et al., 2004 ; Weber et al., 1963)

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes (figure 8), intervenant chacune dans l'expression de la vitesse totale :

- Transfert dans la solution: le transfert du coeur du fluide vers la couche limite liquide entourant le matériau poreux.
- Diffusion extragranulaire: la diffusion de la molécule à travers cette couche limite pour atteindre la surface de l'adsorbant.
- Diffusion intragranulaire: la diffusion au coeur de la porosité, soit par un mécanisme de diffusion poreuse, soit par un mécanisme de diffusion superficielle.
- Réaction de surface: l'adsorption sur le site actif qui est considérée comme une étape instantanée (Karaga, 2007).

Tableau 7 : Différence entre adsorption chimique et adsorption physique.

	Adsorption chimique	Adsorption physique
Nature des interactions	Liaison forte (grande affinité adsorbat/adsorbant)	Liaisons faibles force de VAN DER WAALS
Quantité adsorbée	Déterminée par le nombre de sites de la surface (monocouche au minimum)	Possibilité de superposition de plusieurs couches d'atomes adsorbés
Caractère de la surface	Homogène : les sites ne sont pas équivalents de point de vue énergétique	Plus ou moins homogène
Caractéristique de phénomène	Spécifique	Non spécifique
Chaleur d'adsorption	Ne passe pas 50KJ/mol	De 100 à 1000 KJ/mol
Vitesse d'adsorption	Limitée	Très marquée
Mobilité des espèces adsorbées	Limitée	Très grande
Influence de l'élévation de la température	Faible et parfois favorable suite à l'activation de la surface	Diminue avec l'augmentation de la température

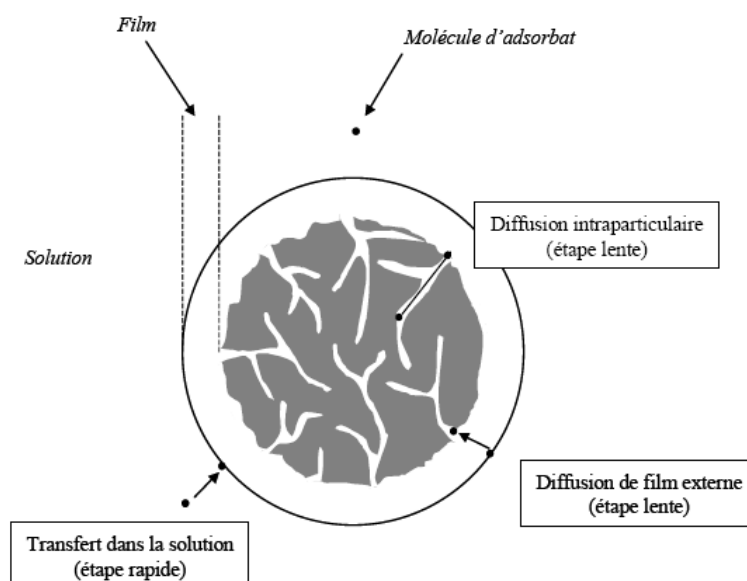


Fig. 8 Etape de transfert de masse pour l'adsorption sur un solide poreux (Karaga, 2007)

Chacune de ces étapes peut être limitante et contrôler la cinétique globale d'adsorption et plusieurs de ces étapes peuvent également intervenir simultanément.

II.5.2 Type des isothermes d'adsorptions

Brunauer et al. (1940) ont classé les isothermes de physisorption en 5 catégories (Figure 9) :

Type I : C'est une courbe de Langmuir (logarithmique) simple et complète. L'isotherme de ce type est caractérisée par l'existence d'une asymptote horizontale traduisant une saturation de l'adsorbant, malgré l'augmentation de la pression. Cette isotherme est obtenue avec des adsorbants possédant uniquement des micropores qui se remplissent à des pressions d'autant plus basses que leur largeur est faible.

Type II : L'isotherme d'adsorption de ce type est caractérisée par une augmentation très progressive de la quantité adsorbée en fonction de la pression relative d'équilibre. Cette isotherme est obtenue avec des adsorbants non poreux ou macroporeux à la surface desquels la couche adsorbée s'épaissit progressivement. On dit que cette isotherme d'adsorption est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire. Le point B (point d'inflexion) arrive habituellement aux alentours du remplissage

complet de la première monocouche adsorbée, et, avec l'augmentation de la pression relative, les couches suivantes sont remplies jusqu'à ce que, à saturation, le nombre de couches soit infini.

Type III : Ces isothermes sont caractérisées principalement par des chaleurs d'adsorption égales ou inférieures à la chaleur de liquéfaction de l'adsorbat. Cette isotherme est typique d'un adsorbant non poreux ou macroporeux. Cette isotherme implique des interactions faibles entre adsorbant et adsorbat. C'est le cas de l'adsorption de l'eau sur des surfaces hydrophobes comme le graphite.

Type IV : Comme pour le type II. L'inflexion du type IV arrive généralement près de la fin de la première monocouche. L'isotherme d'adsorption du type IV a la même allure que l'isotherme d'adsorption du type II pour les pressions relatives les plus basses (inférieures à 0,42 dans le cas de l'adsorption de l'azote à 77K). Pour les pressions relatives les plus élevées, elle est caractérisée par un palier de saturation dont la longueur est très variable (parfois réduit à un point d'inflexion). Cette isotherme d'adsorption est obtenue avec des adsorbants mésoporeux dans lesquels se produit une condensation capillaire.

Type V : Les isothermes de type V résultent d'un faible potentiel d'interaction adsorbat-adsorbant semblable aux isothermes de type III. Cependant, les isothermes de type V sont aussi associées aux pores dans la même gamme que ceux du type IV.

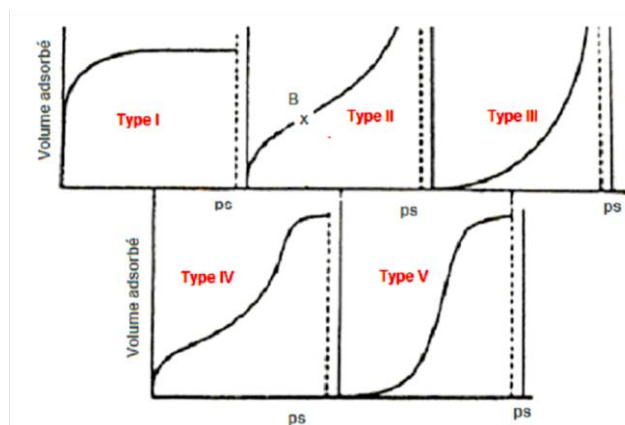


Fig. 9 Classification des différents types d'isothermes d'adsorption selon Brunauer et al. (1940)

II.5.3 Facteurs influençant le processus d'adsorption

Le processus d'adsorption dépend de plusieurs paramètres qui peuvent influencer la capacité et la cinétique de la rétention d'un soluté sur un adsorbant. Il s'agit des paramètres suivants :

II.5.3.1 Influence de la structure des adsorbants

La structure et la nature des adsorbants jouent un rôle important pour le piégeage des différents composés organique et inorganique présent dans les eaux. La taille des particules, la surface spécifique et la porosité sont les principales propriétés qui affectent l'affinité d'un adsorbant vis-à-vis du soluté.

Parmi les adsorbants naturels qui ont fait l'objet de nombreuses études d'adsorption, on trouve les argiles. La taille de leur particule fine, leur structure en feuillet et leur grande surface spécifique sont les principales propriétés qui leur confèrent une importante capacité d'adsorption. Les zéolites sont aussi parmi les adsorbants naturels qui sont caractérisés par une grande capacité de rétention qui est due essentiellement à leurs structures fibreuses et à leurs surfaces spécifiques importante.

Les adsorbants industriels font aussi partie des solides qui possèdent des propriétés considérables d'adsorption ; notamment le charbon actif qui est caractérisé par une surface spécifique importante et par une très forte microporosité. D'autres adsorbants comme les hydroxydes métalliques ont aussi une grande surface spécifique. Cette catégorie de solides sont essentiellement utilisés pour adsorber les métaux lourds vu l'affinité qu'ils ont envers ces éléments (Hall et al., 1966).

II.5.3.2 Influence de l'adsorbat

Les propriétés physico-chimiques de l'adsorbat sont déterminantes et jouent un rôle primordial lors de son adsorption sur une surface solide de l'adsorbant. La structure moléculaire est l'un des principaux paramètres qui influence la rétention des adsorbats. Plus la structure moléculaire est volumineuse plus sa rétention par certaines phases solides est difficile. Par ailleurs, l'adsorption des solutés est conditionnée par la composition de la solution puisqu'en présence simultanée de plusieurs espèces

génère une concurrence vis-à-vis des sites d'adsorption surtout pour celles qui possèdent une structure similaire.

II.5.3.3 Influence du pH

Le pH est un paramètre prédominant dans le processus d'adsorption. Il affecte directement l'état de charge de l'adsorbant et de l'adsorbat. Son effet sur la rétention des contaminants est souvent étudié. Dans la plupart des cas, le pH faible favorise l'adsorption des anions alors que le milieu alcalin favorise celle des cations.

L'adsorption est un processus global résultant de plusieurs processus à l'interface solide-liquide. Elle peut être exothermique, endothermique ou athermique. Elle est donc conditionnée par la température. Ainsi, l'augmentation de la température favorise les processus de chimisorption alors que son abaissement favorise l'adsorption physique (Chittour, 2008).

II.5.4 Les adsorbants

Les principaux adsorbants sont les alumines, les gels de silices, les zéolithes, les charbons actifs et les argiles. Il existe également d'autres adsorbants tels que : les résines et les polymères

II.5.4.1 Les alumines

Les alumines activées ($\text{Al}_2\text{O}_3, 0,5\text{H}_2\text{O}$) sont obtenues par déshydratation de la gibbsite, bayerite ou nordstrandite. Ces matériaux possèdent une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau au cours de la calcination du précurseur (Rozic et al., 2001, 2006). Les alumines se présentent commercialement sous forme de billes de quelques mm de diamètre. Elles adsorbent préférentiellement les espèces polaires contenues dans les gaz et les liquides. Elles sont utilisées pour sécher des gaz ou de l'air, éliminer des traces d'alcool, d'éther, ou encore les hydrocarbures ou les acides (Linsen et al. 1970). Les alumines activées sont utilisées pour la défluoruration des eaux potables dans plusieurs travaux antérieurs (Schoeman et Mac Leod, 1987 ; Shimelis et al., 2006 ; Turner et al., 2005 ; Maliyekkal et al., 2006 ; Tripathy et Raichur 2008 ; Teng et al., 2009 ; Biswas et al., 2007 ; Chubar et al., 2005)

II.5.4.2 Les gels de silice

Les gels de silice sont préparés à partir de Si(OH)_4 en phase aqueuse, composé obtenu par acidification d'un silicate de sodium, ou bien à partir d'un sol de silice (suspension dans un liquide, tel que l'eau, de microparticules appelées micelles, stables car trop petites pour décanter), ou bien par hydrolyse d'un alcoxy-silane. La solution fluide obtenue polymérise rapidement et conduit à un gel qui conserve une structure lâche après rinçage et séchage. Les groupements Si-OH favorisent la formation de liaisons hydrogène donc l'adsorption de molécules polaires, les molécules d'eau en particulier (Farrah et al., 1985; Wasay et al., 1996).

Les gels de silice ou silicagel sont utilisés en tant qu'adsorbant ou catalyseur. Leurs propriétés d'adsorption peuvent être modulées par modification de leur chimie de surface. Ils se présentent commercialement sous forme de billes ou de polyèdres et trouvent leur principale utilisation dans le séchage des gaz et de l'air (Linsen et al. 1970).

II.5.4.3 Les zéolithes

Les zéolithes sont des minéraux aluminosilicatés calciques et/ou alcalins (Na et K), hydratés, avec des propriétés exceptionnelles d'adsorption sélective des ions. Leur structure particulière est composée d'une charpente tétraédrique occupée par un atome de silicium ou d'aluminium et d'atomes d'oxygène occupant les sommets des tétraèdres. L'arrangement final ménage des espaces internes en forme de pores sphériques et de canaux (diamètre de 0,3 à 0,8 nm). Les zéolithes artificielles sont synthétisées depuis les années 60. Les zéolithes ont un très grand volume poreux et une répartition de taille de pore très serrée due à une structure cristallographique très régulière. La taille des pores est propre à chaque zéolithe et dépend de son procédé d'élaboration. Cette répartition de taille de pore très serrée voire unique fait des zéolithes des adsorbants très sélectifs. Le domaine d'application des zéolithes est très étendu : traitement des effluents urbains, purification du gaz naturel. Les zéolithes sont les principales concurrentes des charbons actifs sur le marché des adsorbants (Peng et al., 2013 ; Sun et al., 2011).

II.5.4.4 Les charbons actifs

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés industriellement. Ils peuvent être obtenus à partir d'un grand nombre de matériaux carbonés (bois, charbon, noix de coco, résidus pétroliers, margine, etc.), par des processus de carbonisation suivis des processus d'activation dûment contrôlés. Les charbons actifs sont composés de microcristallites élémentaires de graphite qui sont assemblées avec une orientation aléatoire. Ils sont fréquemment utilisés pour la récupération des vapeurs de solvants et d'hydrocarbures, la décoloration de sucres, la purification d'eau, l'élimination d'odeur (Abe et al., 2004 ; Daifullah et al., 2007).

II.5.4.5 Les argiles

Le mot argile vient du grec Argilos dérivé d'argos qui veut dire blanc. Les argiles, en général, sont des produits de décomposition des roches siliceuses, par désagréments physique et mécanique puis par altération chimique. Selon Eslinger et Peaver, les argiles sont des particules de phyllosilicates dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres. La fraction fine de l'argile ($< 2\mu\text{m}$) contient souvent des minéraux non phyllosilicates (carbonates, quartz, feldspaths composés minéraux amorphes sous forme d'oxyde ou hydroxyde de fer et d'aluminium). Ces derniers constituent des minéraux dits accessoires ou associés aux minéraux argileux. Les minéraux argileux sont liés entre eux par des liaisons de natures très diverses, en formant des agrégats de tailles beaucoup plus grande (Brindley et Brown, 1980).

II.5.4.5.1 Structure minéralogique des argiles

Les minéraux argileux sont des silicates hydratés (il s'agit généralement de silicates d'aluminium mais parfois de silicates de magnésium) dont la structure feuilletée permet de les ranger dans la famille de phyllosilicate.

Les phyllosilicates sont pour les plupart des aluminosilicates (oxydes de silicium et d'aluminium). Comme le sont également les zéolites et sont classés en fonction de leur structure microscopique obtenue par diffraction de rayon X.

La figure 10 explicite la terminologie utilisée pour définir la structure des argiles. On distingue quatre niveaux d'organisation :

- Les plans : sont constitués par les atomes.
- Les couches : association de deux plans d'atomes d'oxygène et/ou d'hydroxyle formant des couches de tétraèdre ou des couches d'octaèdre.
- Les feuillets correspondent à des combinaisons de couches.
- L'espace interfoliaire : c'est le vide séparant deux feuillets de même structure, il peut être occupé par des cations (éventuellement hydratés).
- Le cristal : résulte de l'empilement de plusieurs couches (Caillère, 2008 ; Caillère et al., 2008).

a) La couche du tétraèdre de silice :

Dans l'élément tétraédrique, l'ion central est la silice (Si^{+4}) qui est entouré par 4 ions d'oxygène (O^{2-}) (figure 10) (sont portés dans l'annexe). Les tétraèdres sont liés ensemble par leurs bases en partageant un ion d'oxygène entre deux tétraèdres pour former une couche tétraédrique. La formule générale de cet ensemble est $n[(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}]$ (Bergaya et Lagaly., 2013).

b) La couche d'octaèdre d'aluminium ou éventuellement de magnésium

Dans l'élément octaédrique, l'ion central est soit un ion d'aluminium (Al^{+3}), soit un ion de magnésium (Mg^{+2}). Ces derniers sont entourés par six ions d'hydroxyde (OH^-) (figure 10). Les unités octaédriques sont liées ensemble de telle sorte que chaque groupement fonctionnel (OH^-) est partagé entre 3 unités octaédriques. La formule générale de ce groupement est $n[\text{Al}_2(\text{OH})_6]$ ou $n[\text{Mg}_3(\text{OH})_6]$. Les vides octaédriques peuvent eux aussi recevoir des ions tels que Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} et Fe^{2+} . Quand tous ces derniers sites sont occupés par des ions divalents (Mg^{2+} , Fe^{2+}) on dit que le minéral est dioctaédrique. Par contre si 2/3 de ces sites sont occupés par des ions trivalents on dit du minéral qu'il est trioctaédrique (figure 3) (Bergaya et Lagaly., 2013)

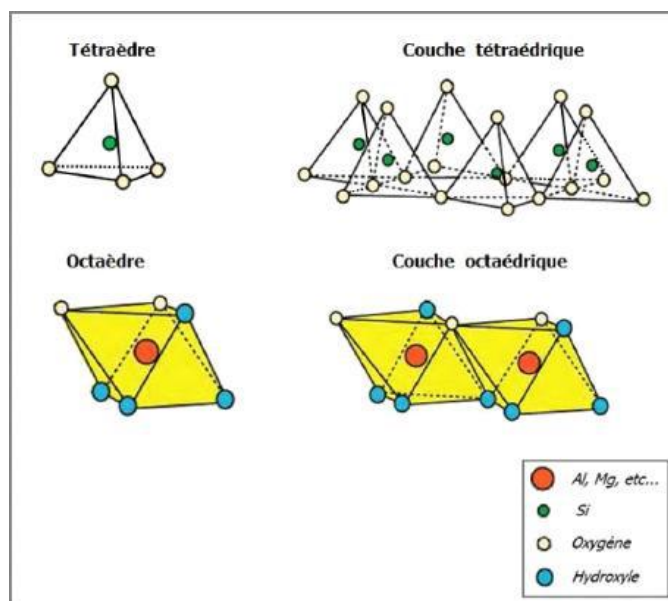


Fig.10 représentation des couches tétraédrique et octaèdre (Errais, 2011)

II.5.4.5.2 Classification des minéraux argileux :

La classification des argiles et leur nomenclature dépendent de leur composition chimique et de l'ordre structural. La classification adoptée par le comité de nomenclature de l'Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) varie avec les données structurales. Suivant le mode d'agencement des tétraèdres et des octaèdres on distingue 2 grandes familles de minéraux :

- Les minéraux fibreux qui sont des espèces à pseudo feuillets, par exemples les palygorskites (attapulgate) et les sépiolites.
- Les minéraux phylliteux à structures lamellaires. Ces derniers sont les plus répandus et les plus étudiés. Leur classification est basée sur le mode d'association des couches structurales et le degré d'occupation des sites de la couche octaédrique (di ou tri octaédrique). Selon la séquence d'empilement des couches tétraédriques et octaédriques on distingue des minéraux de type 1/1 (T-O), 2/1 (T-O-T) et 2/1/1(T-O-T-O) (tableau 8) (Derjaguin et Landau, 1941).

Tableau 8: Classification des minéraux argileux selon la proportion et la composition des couches T et O (Derjaguin et Landau, 1941).

Type d'argile	Formule structurale	Charge	Groupe	Famille
1 / 1	$M_{2-3} Si_2 O_5 (OH)_4$	0	Kaolin-serpentine	Dioctaédrique
				Trioctaédrique
2 / 1	$M_{2-3} Si_4 O_{10} (OH)_2$	0	Pyrophyllite- talc	Dioctaédrique
				Trioctaédrique
		0.25-0.6	Smictite	Dioctaédrique
				Trioctaédrique
		0.6-0.09	Vermiculite	Dioctaédrique
				Trioctaédrique
		1	Mica	Dioctaédrique
				Trioctaédrique
2 / 1 / 1	$M_{2-3} Si_4 O_{10} (OH)_2-M- (OH)_{2-3}$	Variable	Chlorite	Dioctaédrique
				Trioctaédrique

M : métal cationique (Al, Ca, Mg,)

a) Minéraux de type TO :

Le feuillet est formé par la juxtaposition d'une couche tétraédrique et une couche octaédrique. Les cristallites des minéraux de type TO ont leurs feuillets successifs empilés de telle sorte que le plan des atomes d'oxygène d'un feuillet se trouve en face de celui des groupements d'hydroxyles du feuillet voisin. Des liaisons hydrogènes interfeuillets stabilisent alors l'empilement (figure 11). Cet assemblage peut se faire pour différentes positions des deux plans, ce qui entraîne des déplacements relatifs des feuillets et détermine le système cristallin du minéral. L'ensemble des charges est reparté de telle sorte que le feuillet est électriquement neutre. La cohésion des feuillets est assurée par des ponts hydrogènes. Dans ce sous-groupe d'argiles, on peut citer la famille des kaolins (le kaolin, la dickite et la nacrite) et l'halloysite. L'équidistance

caractéristique est environ $7.1\text{\AA}$. (Brindley et Brown, 1980 ; Errais, 2011 ; Derjaguin et Landau, 1941).

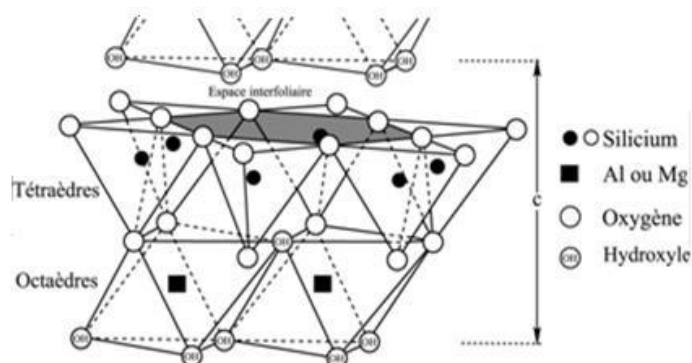


Fig. 11 Représentation schématique de la structure de kaolin TO (Errais, 2011)

b) Minéraux de type TOT

Ce type de minéraux résulte de la combinaison d'une couche octaédrique placée entre deux couches tétraédrique (figure 12) (sont portés dans l'annexe). Les minéraux présentant cette structure sont très nombreux, car les substitutions sont fréquentes aussi bien dans la couche tétraédrique que dans la couche octaédrique, ce qui entraîne la présence de différents cations nécessaires à la neutralisation électrique. La nature de ces cations et leur liaison plus ou moins intime avec le feuillet qu'ils relient, multiplie les espèces chimiques et modifie les propriétés physicochimiques des minéraux. L'équidistance caractéristique varie de 9.4 à $15\text{\AA}$ selon le contenu de l'interfeuillet. A ce type correspondent les groupes du talc, des smectites, des vermiculites et des micas (Derjaguin et Landau, 1941 ; Werwey et Overbeek, 1948).

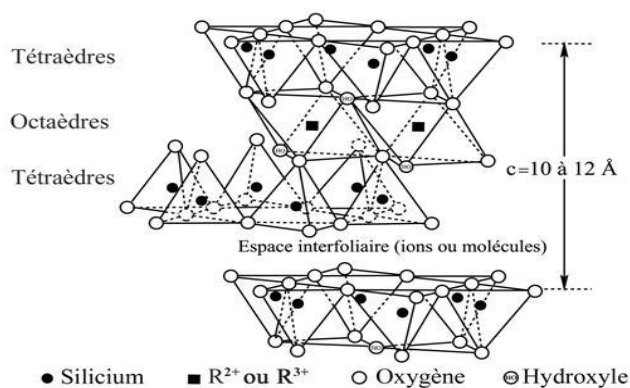


Fig. 12 représentation schématique de la structure d'une argile de type TOT (Errais, 2011)

c) Minéraux type TOTO

Ces minéraux sont issus de la combinaison de deux couches octaédriques avec deux couches tétraédriques. La charge du feuillet est compensée par une couche interfoliaire d'octaèdre contenant des atomes d'aluminium et/ou de magnésium (figure 13). L'équidistance caractéristique est alors d'environ $14\text{\AA}$, à ce type correspond le groupe du chlorite (Werwey et Overbeek, 1948)

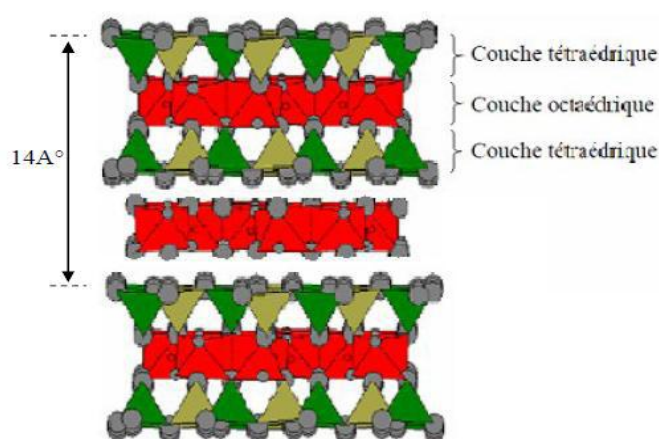


Fig. 13 Représentation schématique de la structure des argiles de type TOTO (Errais, 2011)

II.5.4.5.2 Le kaolin

Le kaolin est un minéral composé de silicates d'aluminium hydratés, de formule $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ et fait partie de la famille des phyllosilicates. D'origine chinoise, il vient du mot "Kaoling" signifiant terre des hautes collines. Le kaolin qui est le minéral majoritaire du kaolin, les autres membres étant relativement rares tels que, l'halloysite, la dickite, la nacrite...etc. Le kaolin est blanc mais peut être coloré par les oxyhydroxydes de fer en jaune, orangé rouge (ocre) ou vert (Brindley et Brown, 1980)

Le kaolin fait partie de la famille des phyllosilicates de type 1/1, il est constitué d'une succession alternée de feuillets en tétraèdre (silice) et de feuillets en octaèdre (aluminium). Les deux feuillets sont liés de telle manière que les sommets du

feuille de silice et ceux d'une des couches du feuillet en octaèdre ne forment qu'une seule et même couche. Les couches de bases successives sont maintenues ensemble par les liens d'hydrogène entre les hydroxyles du feuillet en octaèdre et les atomes d'oxygène du feuillet en tétraèdre (Figure 14).

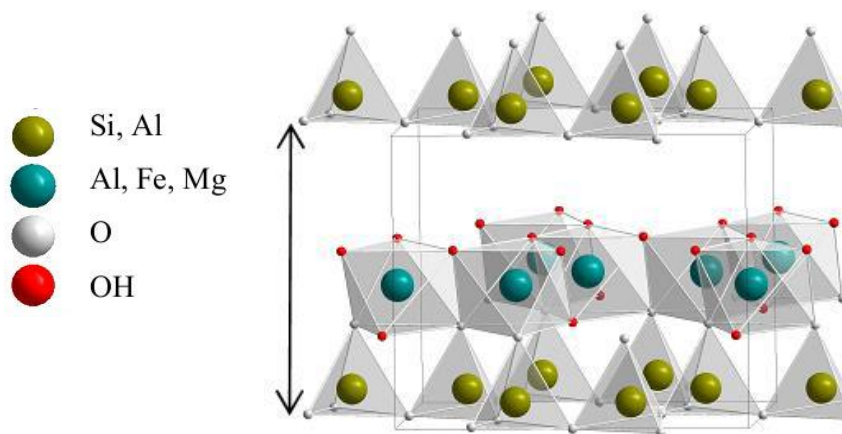


Fig. 14 Agencement des tétraèdres et des octaèdres en feuillet 1 :1 (Brindley et Brown, 1980)

Ces propriétés ont été largement étudiées par cases (Brindley et Brown, 1980), et Murray (Murray, 1991). Le kaolin est considéré comme :

- ✓ Un minéral non gonflant ;
- ✓ Les cristaux élémentaires se présentent sous forme de plaquettes hexagonales ;
- ✓ Ph neutre ou basique ;
- ✓ Bon pouvoir couvrant (utilisation comme pigment) ;
- ✓ Doux et non abrasif ;
- ✓ Plastique, faiblement réfractaire et faiblement conducteur de chaleur et d'électricité.

Le kaolin peut également jouer le rôle d'un diluant, adsorbant ou transporteur ; il peut être utilisé comme vecteur de médicament, produit pharmaceutique, produit de beauté comme il peut être utilisé dans la fabrication des engrais, insecticides, détergents et en tannerie de cuirs et polissage (Murray, 1991 ; Bundy, 1993). Ce adsorbant a été utilisé à son état naturel ou à l'état modifié pour la défluoruration des eaux (Kau et al., 1997, 1998 ; Agarwal et al., 2002 ; Gogoi et Baruah, 2008 ; Meenakshi et al., 2008)

III Conclusion

Malgré qu'il y a des autres méthodes pour éliminer le fluor par l'eau potable, soit des nouvelles techniques (de haut technologie) ou des techniques ancienne, mais les méthodes précédents sont les plus utilisées tel que la facilité d'exécution comme la nanofiltration et l'osmose inverse ou tel que le moindre coût comme les matériaux locaux qui présentent de bonnes capacités d'adsorption vis-à-vis des ions fluorures en eau du boisson. On a fait des études et des recherches afin de choisir la meilleur méthode nécessite pour notre projet au même temps la méthode le moindre coût, c'est-à-dire on a toujours estimé la partie technico-économique.

Partie A : caractérisation hydrochimiques des eaux souterraines de la région sud-ouest algérienne (Tindouf) – le cas de l’excès du fluor.

I la zone d’étude

I.1 Situation physico-géographiques

La Wilaya de Tindouf est située au Sud-Ouest du territoire national. Elle est située à environ 2000 km d’Alger. Elle est limitée à l’Est par la Wilaya d’Adrar, au Nord Est par la Wilaya de Bechar, à l’Ouest par le Maroc et la République Arabe Sahraoui Démocratique et au Sud-Ouest par la Mauritanie (fig. 15). Dans cette région, la population a été estimée à 59898 habitant en 2010 (Youcef and Achour 2001; Kebir 2009).

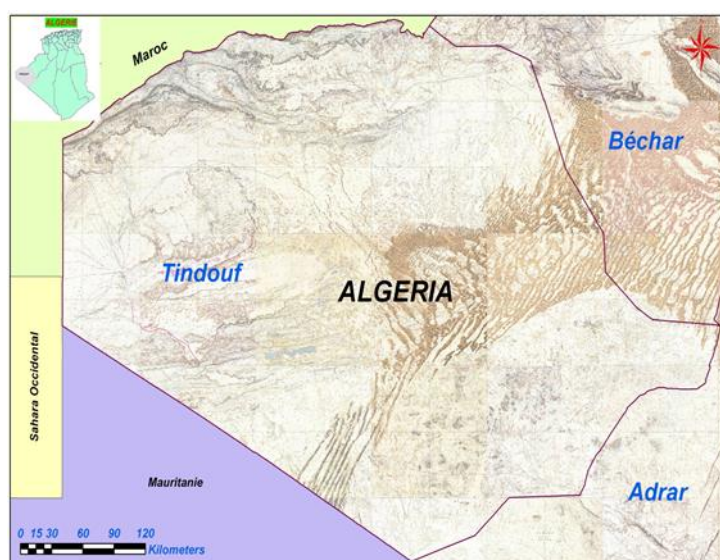


Fig. 15 Situation géographique de wilaya de Tindouf (ANRH, 2011)

La région de Tindouf fait partie des zones à climat désertique, se caractérisant par une précipitation annuelle de l’ordre de 50 mm et une température moyenne égale à 24 °C (le mois le plus chaud avec une température de 45°C c’est celui de juillet, et le plus froid correspond au mois de janvier avec une température moyenne de l’ordre de 5°C).

A cause des taux d’évaporation et d’infiltration élevés ainsi que de la topographie plate de la région, on ne peut définir clairement un système d’écoulement des eaux.

La décharge naturelle de l'eau se produit la plupart du temps aux niveaux topographiques les plus bas, dans les oueds et les sebkhas. Du point de vue morphologique, le territoire de la wilaya est constitué de vastes étendues planes et monotones (Hamada), à l'exception de quelques reliefs résiduels (-50m d'altitude).

Le réseau hydrographique est caractérisé par de grands oueds (Oued El Ma, Oued Sobti, Oued Tartrat, Oued Menkrines) qui restent souvent secs durant l'année. Ils se transforment en véritables torrents à la suite de précipitations diluviennes caractéristiques des régions désertiques (Hani, 2003; Belkhodja et Benseradj, 2009).

I.2 Aperçu géologique

De forme ovoïde, le bassin de Tindouf constitue un vaste synclinal d'axe grossièrement orienté Est – Ouest et d'une superficie égale à 180.000 km². Le cœur du synclinal est occupé par des dépôts du Mio – Pliocène (Hamada) reposant sur des formations paléozoïques (Carbonifère, Dévonien, Gothlandien, Ordovicien et Cambrien). Dans la partie Sud et Sud-Est, le territoire est constitué de roches volcaniques et métamorphiques du massif Yetti – Eglab (fig. 16) (Miller -Ihli et al., 2003; Kebir, 2009).

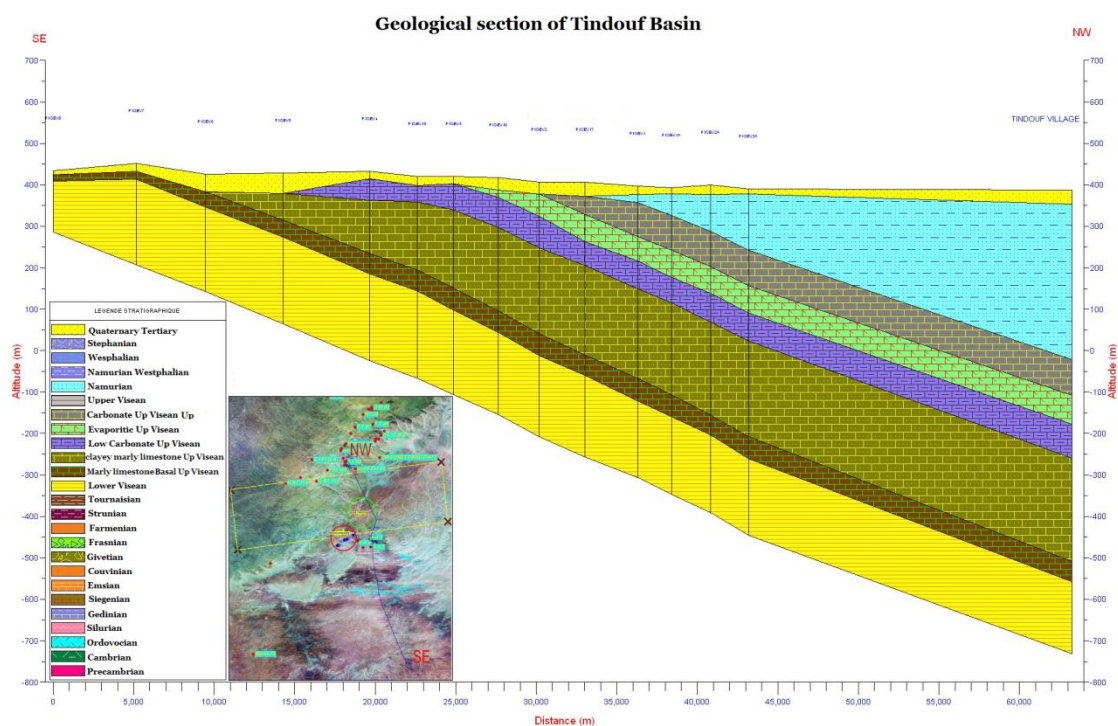


Fig. 16 Coupe du bassin de Tindouf (ANRH, 2011)

Du point de vue stratigraphique on distingue, de bas en haut, les formations suivantes :

I.2.1 Précambrien

Il est représenté par un socle cristallin (granite) et par un socle métamorphique (roche métamorphique).

I.2.2 Paléozoïque : Cette formation est divisée par :

I.2.2.1 Infracambrien

Il est composé de grés, calcaires, dolomies et argiles et subdivisé en trois parties ; Groupe détritique inférieur, Complexe carbonaté et Groupe détritique supérieur. Il est constitué par un puissant ensemble d'argiles, grés et glauconie. Sa distance varie de 600 m (à l'Ouest) à quelques dizaines de mètres (à l'Est), plus mince encore vers le Nord où il disparaît dans cette direction à partir du 27° parallèle.

I.2.2.2 Cambrien

Le Cambrien est en discordance sur l'Infracambrien. Il est exploré par quelques forages pétroliers dans la partie nord du bassin de Tindouf qui l'ont révélé avec un faciès grés-quartzitique plus ou moins conglomératique à la base, très induré. Celui-ci perd sa puissance en direction du Sud. Ces formations marines sont minces (maximum 40 m au Sud de Gara Djebilet). Il est épais de 1000 m au Nord, se réduit considérablement au Sud et se biseaute vers le Sud et l'Est du bassin.

I.2.2.3 Ordovicien

Recouvrant les quartzites précédents en discordance cartographique. Il est constitué par des grés d'Aouinet Legraa qui reposent directement sur le socle. Plus épais à l'Est (120 m) qu'à l'Ouest (quelques mètres), il peut s'effacer complètement (Miller -Ihli et al., 2003; Kebir, 2009).

I.2.2.4 Gothlandien (Sebkha de Mabbes)

Le Gothlandien est transgressif sur les formations antérieures. Il s'agit surtout de formations argilo-schisteuses, argiles noires parfois pélitiques ou bariolées, mais vers le haut apparaissent des intercalations silteuses, voire gréseuses, tandis que vers

le bas s'individualisent des calcaires schisteux contenant la plupart des faunes de Graptolithes. L'étude des variations d'épaisseur et de faciès montre qu'il est lui-même recouvert en transgression par le Dévonien inférieur. Ce phénomène pouvant expliquer dans une certaine mesure des lacunes probables. L'épaisseur du Gothlandien augmente du Sud vers le Nord du bassin et varie respectivement de 200 à 900 m.

I.2.2.5 Devonien

Beaucoup plus fossilifères que les systèmes précédents. Son épaisseur moyenne est de 1300 m. Il est représenté par les formations suivantes :

I.2.2.5.1 Dévonien inférieur

Transgressif sur le Gothlandien avec parfois repos direct sur l'Ordovicien, il est surtout gréseux parfois très grossier et débute toujours par le microconglomérat zoogénique de base (Lumachelles) et se termine par un banc de calcaires à Crinoïdes, fortement gréseux par endroits, et par un banc de grès à grains grossiers rouges et roses.

I.2.2.5.2 Dévonien moyen

Il est constitué par des faciès beaucoup plus uniformes que le Dévonien inférieur. Il est à dominante carbonatée accusée représenté par un ensemble argileux et argilo-calcareux. La faune y est très abondante tant en individus qu'en espèces, Polypiers et Brachiopodes étant de loin les plus nombreux.

I.2.2.5.3 Dévonien supérieur

Il voit le retour à la sédimentation gréseuse, mais fine et surtout schisto-gréseuse. Il est constitué par un ensemble argilo-gréseux passant au toit à un faciès argilo-silteux. La faune est pauvre sauf à la base et ne permet que des séparations très floues (Idrotecnica, 1979; Hani, 2003; Belkhodja et Benseradj, 2009).

I.2.2.6 Carbonifère

Il repose en concordance sur les dépôts du Dévonien supérieur. Il est représenté par deux faciès : marin (Tournaisien et Viséen) et continental, attribué au Carbonifère supérieur (Namurien et Stéphanien). Il est représenté par les formations suivantes :

I.2.2.6.1 Carbonifère inférieur

Il débute par des bancs de grés à gros grains séparés par des couches d'argilites, ces dernières contenant des intercalations de calcaires et de marnes. On distingue du bas vers le haut les niveaux suivants :

a) Tournaisien (formation de Kerb Slouguia)

C'est un ensemble essentiellement argileux, de grés, de siltstones et de calcaires et où les bancs gréseux sont plus nombreux et plus épais vers le sommet et la base de la formation.

b) Viséen inférieur (formation de Kerb Es Sefiat)

Cette formation est constituée à la base, de grés fins à stratifications obliques et à passées d'argiles noies indurées à intercalations de calcaires. Au sommet, c'est une série argilo-silteuse à passées de siltstones et de grés.

c) Viséen supérieur (formation de Ain El Berka)

C'est des alternances d'argiles silteuses, de siltstones et de grés fins à passées de calcaires, calcaires dolomitiques et à intercalations d'anhydrides (Miller -Ihli et al., 2003; Kebir, 2009).

I.2.2.6.2 Carbonifère supérieur (continental)

Dans la région de Sebkha Abdellah, cette formation est partiellement érodée. Elle est généralement représentée par :

a) Namurien (série de Djebel Reouina)

Ce sont des argiles versicolores à passées de grés rouges et verts et de silts intercalés de nature calcaire jaune.

b) Westphalien (grés d'Ouadène)

C'est un banc de grés verts, silteux épais d'une quinzaine de mètres dans la zone d'étude. Il est constitué de siltstones et de grés dolomitiques et d'argiles ferrugineuses.

I.2.3 Tertiaire (série hamadienne)

C'est un faciès continental constituant la Hamada représentée par une lithologie sableuse et argilo-gréseuse à dominante argileuse. Le toit de la Hamada est constitué de calcaires tabulaires fortement silicifiés avec des dalles tuffeuses d'origine lacustre.

I.2.4 Quaternaire

Les dépôts détritiques quaternaires rencontrés sur le périmètre de la wilaya sont représentés par les formations alluviales, remplissant les oueds et les sables éoliens sur les ergs. Les alluvions sont constituées de matériaux détritiques, depuis pélitique jusqu'aux débris de roche, absolument non classé et très peu façonné. Les sables éoliens sont quartzo-feldspathiques, dont la fraction est composée de grains fins, accompagnée pourtant d'une très petite quantité de fraction pélitique.

I.3 Hydrogéologie

Du point de vue hydrogéologie, six (06) formations géologiques sont susceptibles d'être aquifères, ceux-ci ont été mis en évidence à partir des forages captant et exploitant ces aquifères. Il s'agit de :

I.3.1 La nappe du Tertiaire continental (la Hamada)

La nappe hamadienne est constituée par des sables fins à grossiers, sable argileux et d'argiles rouges du Tertiaire, surmontée par une croûte de calcaire gréseux consolidé. Son épaisseur est d'environ 10 m près de Sebkha Abdellah à une centaine de mètres au centre du bassin. Cette formation couvre une superficie de 23 000 km² (Idrotecnica 1979; Hani 2003; Belkhodja and Benseradj 2009).

I.3.2 La nappe du complexe Westphalien - Tertiaire

Le Westphalien est constitué de grés verts, silteux dolomitiques et d'argiles ferrugineuses.

I.3.3 La nappe du Viséen supérieur (Carbonifère inférieur)

Elle est constituée par une alternance de calcaire, dolomie, argile et anhydride. L'aquifère des calcaires est connu dans la région de Hassi Abdellah où il est capté par neuf (09) forages.

I.3.4 La nappe du Dévonien inférieur

L'horizon aquifère est constitué par des grés grossiers et friables qui deviennent plus fins vers le sommet.

I.3.5 La nappe du Cambro-Ordovicien

Cette nappe est constituée surtout de grés et de grés quartzitiques. Les grés du Dévonien inférieur et du Cambro-Ordovicien ne sont visibles que dans la partie Sud de la Wilaya, à Gara Djebilet et à Aouinet Legraa, où ils forment une bande de plusieurs kilomètres de large sur quelques centaines kilomètres de long orientée constituant ainsi le flanc Sud du Synclinal de Tindouf. Ces grés plongent profondément en direction de la localité et des environs immédiats de Tindouf.

I.3.6 La nappe de l'Infracambrien

Cette nappe est constituée de grés, calcaires, dolomies et argiles. Une étude hydrogéologique régionale a été réalisée de 1975 à 1977 par la SONAREM dans la zone comprise entre Gara Djebilet et Aouinet Legraa (Idrotecnica, 1979; Hani, 2003; Belkhodja et Benseradj, 2009).

I.4 Ressources en eau souterraines

Dans la wilaya de Tindouf, soixante-cinq (65) forages sont en exploitation. ces forages exploitent les nappes citées ci- dessus, à savoir :

Dans la région de HASSI ABDELLAH, neuf (09) forages ont traversé les calcaires du Viséen supérieur dont la profondeur varie de 90 à 180 m . Le niveau statique est compris entre 6 et 8,80 m, le débit est de l'ordre de 11 à 40 l/s. L'eau est salée par endroit et la salinité varie de 2,5 à 20 g/l.

Dans la région de GARA DJEBILET, cinq (05) forages ont traversé les grès de l'Ordovicien supérieur dont la profondeur varie de 85 à 127 m. Le niveau statique est compris entre 10 et 34 m, le débit est de l'ordre de 2 à 6,8 l/s.

Un autre forage a traversé les grès du Dévonien inférieur sur une profondeur de 100 m, le niveau statique est de 4 m du niveau du sol, le débit est de 2,5 l/s.

Dans la région de HASSI AMMAR, quatre (04) forages ont traversé les grès du complexe Westphalien – Tertiaire (Hamada) dont la profondeur varie de 100 à 300 m. Le niveau statique est compris entre 1 et 8 m, le débit est de l'ordre de 1 à 2 l/s.

Dans la région de Oued ZEZ, quatre (04) forages ont traversé les grès du complexe Westphalien – Tertiaire (Hamada) dont la profondeur varie de 40 à 120 m

. Le niveau statique est compris entre 5 et 6 m, le débit est de l'ordre de 3 à 5 l/s.

Dans la région de GRARRET EL HARTH, treize (13) forages ont traversé les grès du Tertiaire continental (Hamada) dont la profondeur varie de 60 à 300 m. Le niveau statique est compris entre 20 et 25 m, le débit est de l'ordre de 6 à 12 l/s.

Dans la région de HASSI NAGA, neuf (09) forages ont traversé les grès du Tertiaire continental (Hamada) dont la profondeur varie de 59 à 127 m. Le niveau statique est compris entre 25 et 56 m, le débit est de l'ordre de 0,4 à 2 l/s.

Dans la région de OUM EL ASSEL, neuf (09) forages ont traversé les grès du Tertiaire continental (Hamada) dont la profondeur varie de 100 à 150 m. Le niveau statique est compris entre 30 et 80 m, le débit est de l'ordre de 2 à 6 l/s.

Dans la région de HASSI KHEBBI, onze (11) forages ont traversé les grès du Tertiaire continental (Hamada) et du Dévonien inférieur dont la profondeur varie de 73 à 180 m. Le niveau statique est compris entre 26 et 60 m, le débit est de l'ordre de 1 à 6,5 l/s (ANRH, 2011).

II Echantillonnage

Dans le sud algérien, selon quelques enquêtes épidémiologiques, un problème de santé connu sous le nom fluorose endémique déroule essentiellement par l'ingestion excessive de fluor contenu dans l'eau de boisson. Dans cet objectif, nous avons étudié la qualité des eaux souterraines des régions de Tindouf. Nous avons entamé une campagne d'échantillonnages d'eaux souterraines dans cette région et le prélèvement des échantillons d'eau a touché tous les niveaux aquifères. Ces derniers sont utilisés comme des sources du boisson et dans l'irrigation. Les points d'eau sélectionnés sont représentés dans le Tableau 9

Tableau 9: caractéristiques géologiques des points d'eau sélectionnés

Nom du forage	Nappe	X	Y	Z	Profondeur (m)
S.A.3	V.SUP.	08°04'58"W	27°28'29"N	402	90
S.A.5	V.SUP.	08°07'04"W	27°28'30"N	386	90,2
S.A.6	V.SUP.	08°04'57"W	27°28'35"N	403	90
S.A.7	V.SUP.	08°04'40"W	27°27'32"N	330	90
S.A.8	V.SUP.	08°06'44"W	27°28'40"N	399	90
S.A.9	V.SUP.	08°06'02"W	27°27'29"N	380	96
Oued Zez 02	W.TER.	08°06'46"W	27°39'54"N	393	120
Aéroport 01	T.CON.	08°09'53"W	27°42'30"N	444	200
G.T.1	T.CON.	08°01'44"W	27°52'13"N	437	200
G.T.4	T.CON.	08°02'15"W	27°53'48"N	429	273
G.T.5	T.CON.	08°03'10"W	27°52'09"N	439	196
G.T.6	T.CON.	08°02'22"W	27°52'45"N	435	296
G.T.7	T.CON.	08°02'55"W	27°51'21"N	445	148,91
G.T.8	T.CON.	08°01'37"W	27°52'32"N	446	90
G.T.9	T.CON.	08°01'32"W	27°52'36"N	432	60
G.T.10	T.CON.	08°01'51"W	27°53'20"N	433	150
G.T.11	T.CON.	08°03'27"W	27°51'15"N	434	97
G.T.12	T.CON.	08°02'56"W	27°53'35"N	433	103
H.NT.110	T.CON.	08°14'17"W	27°37'45"N	444	110
H.NT.114	T.CON.	08°19'49"W	27°37'30"N	451	130
H.T.23	T.CON.	08°12'09"W	27°50'49"N	463	120
H.T.12 ROT	T.CON.	08°09'39"W	27°39'45"N	420	62
H.T.13	T.CON.	08° 02'02"W	27°45'23"N	394	56
F.T.05	T.CON.	08°09'05"W	27°40'44"N	432	60
F.T.07	T.CON.	08°07'17"W	27°46'05"N	443	85
F.T.09	T.CON.	08°04'05"W	27°46'31"N	436	90
9EME CAMPA GENIE	T.CON.	08°03'35"W	27°47'35"N	431	80

Tableau 9: caractéristiques géologiques des points d'eau sélectionnés (suite)

Nom du forage	Nappe	X	Y	Z	Profondeur (m)
Oued Sonatr	T.CON.	08°08'20"W	27°40'53"N	392	300
DAKHLA01	Ordo-SUP.	06°51'34"W	26°50'26"N	330	81
F.T.10	T.CON.	08°08'34"W	27°43'01"N	444	101
F.T.16	T.CON.	08°08'04"W	27°45'08"N	443	106
AEROPORT 03	T.CON.	08°09'46"W	27°42'47"N	444	100
DAKHLA02	Ordo-SUP.	06°51'45"W	26°49'44"N	325	54
G.C.02	Ordo-SUP.	07°15'15"W	26°44'55"N	371	169
48 B (BRIGADE)	T.CON.	08°17'08"W	27°38'19"N	456	110
O M 01	T.CON.	08°03'48"W	27°48'56"N	444	101
O M 02	T.CON.	08°04'17"W	27°49'07"N	443	100
O M 03	T.CON.	08°04'14"W	27°48'32"N	443	100
O M 05	T.CON.	08°04'29"W	27°48'50"N	411	105
O M 06	T.CON.	08°04'59"W	27°48'16"N	444	106
O M 07	T.CON.	08°04'53"W	27°48'50"N	444	106
Bandes 01	T.CON.	08°08'57"W	27°43'32"N	443	100
espace verte 02	T.CON.	08°09'27"W	27°41'19"N	431	80
P.C.SOST.	T.CON.	08°09'14"W	27°40'09"N	411	66
F02/152	T.CON.	08°12'19"W	27°39'28"N	446	84
Oued Naga	T.CON.	07°28'30"W	28°27'39"N	497	120
O.A.01	T.CON.	06°58'56"W	28°36'15"N	526	100
O.E.A IR 03 (OEAS 03)	T.CON.	06°58'43"W	28°36'23"N	527	136
GLT 01	T.CON.	08°03'40"W	27°43'54"N	393	100
GLT 02	T.CON.	08°03'04"W	27°44'14"N	411	110
TOUHAMI	T.CON.	08°15'11"W	27°56'40"N	473	80
QG Hotel militaire	T.CON.	08°09'14"W	27°40'09"N	409	90
C.147.Q.A.	T.CON.	08°15'06"W	27°41' 06"N	450	95
POLIZARIO FRANTIERE	T.CON.	08°22'38"W	27°25' 06"N	447	100
HT.12.BIS	T.CON.	08°02'39"W	27°44' 47"N	404	90
HT.29	T.CON.	08°05'49"W	27°48' 02"N	430	136

III Méthode de prélèvement

Pour les analyses physico-chimiques les prélèvements ont été effectués dans des flacons en polyéthylène ayant une capacité de 2 l, préalablement lavés avec l'eau distillée et stockées dans des glacières portatives à basse température (4°C). Au cours des missions d'échantillonnage effectuées durant les différentes saisons de janvier 2014 jusqu'au décembre 2016, nous avons mesuré les paramètres suivants sur le terrain: la température de l'eau, le pH et la conductivité électrique spécifique.

IV Méthodes de mesures des paramètres physico-chimiques

IV.1 Au Terrain

IV.1.1 Mesure de la température et du pH

La température de l'eau est un facteur important dans l'environnement aquatique du fait qu'elle régit la presque totalité des réactions physiques, chimiques et biologiques. Certes, toute variation brusque de ce paramètre entraîne une perturbation dans l'équilibre de l'écosystème aquatique. La température de l'eau est un facteur important dans la production biologique. Ceci vient du fait qu'elle affecte les propriétés physiques et chimiques de celle-ci. Ainsi, le pH conditionne un grand nombre d'équilibre physico-chimiques entre l'eau, le gaz carbonique dissous, les carbonates et les bicarbonates qui constituent des solutions tamponnées conférant à la vie aquatique un développement favorable. Dans la plupart des eaux naturelles, le pH est compris habituellement entre 6 et 8,5 (Chapman et Kimstach, 1996). Le pH et la température de l'eau sont mesurés grâce à un pH-mètre équipé d'une électrode combinée et d'une sonde pour mesure aussi de la température.

IV.1.1 Mesure de la conductivité électrique

La conductivité donne une idée de la minéralisation d'une eau et est à ce titre un bon marqueur de l'Origine d'une eau. En effet, la mesure de la conductivité permet d'apprécier la quantité de sels dissous dans l'eau, donc de sa minéralisation (HCEFLCD, 2006). La conductivité est mesurée à l'aide d'un conductimètre, les valeurs sont exprimées en $\mu\text{S/cm}$, sont obtenus avec une marge d'erreur de 2%.

IV.2 Au Laboratoire

Les méthodes d'analyse chimique sont celles préconisées par les normes OMS et algérienne et la méthodologie préconisée par Rodier (2009). Les analyses ont été effectuées aux laboratoires pédagogiques de chimie de l'université TAHRI Mohammed Bechar et le laboratoire de recherche de la chimie analytique et l'électrochimie à l'université de Tlemcen en collaboration avec l'ANRH d'Adrar.

IV.2.1 Dosage de la dureté totale, calcique et magnésienne des eaux

La dureté totale d'une eau est produite par les sels de calcium et de magnésium qu'elle contient. On distingue une dureté carbonatée qui correspond à la teneur en carbonates et bicarbonates de Ca et Mg et une dureté non carbonatée produite par les

autres sels. La dureté est mesurée par le titre hydrotimétrique exprimé en °F (degré français); 1°F correspond à 10 mg de carbonate de calcium dans un litre d'eau.

Elle résulte principalement du contact des eaux souterraines avec les formations rocheuses : Le calcium dérive de l'attaque du CO₂ dissous par les roches calcaires (dolomites) ou de la dissolution sous forme de sulfate dans le gypse. La dureté d'une eau naturelle dépend de la structure géologique des sols traversés.

La dureté totale et calcique est déterminée par complexométrie à l'EDTA (sel dissodique de l'acide éthylène diamine tétracétique) en présence d'indicateur coloré respectivement le noir d'ériochrome T et le murexide. La dureté magnésienne est obtenue directement par différence entre la dureté totale et la dureté calcique (Rodier, 2009).

IV.2.2 Dosage du sodium (Na⁺) et du potassium (K⁺)

Le sodium est un élément constant de l'eau, toutefois les concentrations peuvent être extrêmement variables. Indépendamment de la lixiviation des formations géologiques contenant du chlorure de sodium, le sel peut provenir de la décomposition de sels minéraux comme les silicates de sodium et d'aluminium, des retombées d'origine marine, de la venue des eaux salées dans les nappes aquifères, des nombreux usages industriels etc...(Meybeck, 1986)

Par contre pour le potassium est moins répandu que le sodium dans les roches ignées (volcaniques) mais il est plus abondant dans les roches sédimentaires (roches silicatées). De plus, contrairement au sodium, le potassium est plus difficile à libérer des minéraux silicatés et montre une plus grande facilité à se réincorporer comme produit solide de l'altération. C'est pourquoi le K⁺ dans l'eau se retrouve à des concentrations plus faibles que le sodium (Simard R., Des Rosiers, 1980). D'une manière générale, les eaux souterraines présentent rarement des teneurs en potassium supérieures à 10 mg/L (Meybeck, 1986). Le sodium et le potassium sont dosés par photométrie à émission de flamme sur appareil JENWAY PFP7.

IV.2.3 Dosage des sulfates (SO₄²⁻)

Les sulfates (SO₄²⁻) proviennent du ruissellement ou d'infiltration dans les terrains à gypse. Ils résultent également de l'activité de certaines bactéries

(chlorothiobactéries, rhodothiobactéries, etc.). Cette activité peut oxyder l'hydrogène sulfuré (H_2S) toxique en sulfate (HCEFLCD, 2006). Ils sont dosés par la méthode néphélométrique qui consiste à les faire précipiter en milieu chlorhydrique à l'état de sulfate de baryum. Le précipité ainsi obtenu est ensuite stabilisé à l'aide d'une solution de tween 20 et les suspensions homogènes sont analysées par spectrophotométrie Shimadzu UV 120-01 à une longueur d'onde 650 nm (Rodier, 2009).

IV.2.4 Dosage des chlorures (Cl^-)

Les eaux trop riches en chlorures sont laxatives et corrosives (Meybeck, 1986). La concentration des chlorures dans l'eau dépend aussi du terrain traversé. La teneur en chlorures (mg/L) des eaux est déterminée par la méthode de Mohr, on neutralise les ions chlorure par le nitrate d'argent en présence d'un indicateur de chromate de potassium (Rodier, 2009).

IV.2.5 Dosage des nitrates (NO_3^-)

Eléments du cycle naturel de l'azote, les nitrates proviennent essentiellement des engrais et des déchets organiques. Ils sont absorbés par les plantes lors de leur croissance et servent à la synthèse de composés azotés. C'est un excès de la production de nitrate qui déséquilibre ce cycle et entraîne l'accumulation dans les sols et sa migration dans les ressources en eau. Les pratiques agricoles intensives, avec l'usage d'engrais azotés et l'élevage intensif restent les grands pourvoyeurs de nitrates. Les nitrates sont présents dans l'eau par lessivage des produits azotés dans le sol, par décomposition des matières organiques ou des engrais de synthèse ou naturels (Bengoumi, 2004).

Les nitrates ne représentent qu'une des multiples formes de l'azote présent dans l'eau, tout en constituant, en général, la forme la plus abondante de l'azote minéral. L'échantillon à analyser est évaporé à sec en présence de salicylate de sodium. Le résidu est ensuite dissous dans l'acide sulfurique concentré puis on ajoute l'eau bidistillée et le tartrate double de sodium et de potassium. Le composé obtenu prend une coloration jaune dont l'intensité est proportionnelle à la teneur en nitrates (mg/L) qui est mesurée par spectrophotométrie Shimadzu UV 120-01 à 415nm (Rodier, 2009).

IV.2.6 Dosage des nitrites (NO_2^-)

Ils sont également assez largement présents dans les eaux de puits, mais à des niveaux bien moindres que les Nitrates. Les nitrites proviennent d'une oxydation incomplète des matières organiques. Les fortes teneurs correspondent à la réduction des nitrates en nitrites par les anaérobies sulfito-réducteurs. Elles peuvent également être liées à l'oxydation bactérienne de l'ammoniaque (Samak et al., 2002). Le principe de la méthode est la diazotation de la sulfanilamide par les nitrites en présence de N (1-Naphtyle Ethylène Diamine). La coloration rose du complexe qui apparaît est mesurée par spectrophotométrie U.V à 537nm (Rodier, 2009).

IV.2.7 Dosage du fluor (F^-)

Le fluor est un élément chimique présentant un grand intérêt. Il est indispensable et bénéfique pour l'organisme humain, à de faibles concentrations, mais toxique à plus fortes doses. On a utilisé deux méthodes pour déterminer la concentration des ions fluorures.

IV.2.7.1 Méthode à l'alizarine et au nitrate de lanthane

Le fluor donne avec l'alizarine complexons et le nitrate de lanthane un complexe ternaire susceptible d'un dosage spectrophotométrie UV visible (voir l'annexe) (Rodier, 2009).

IV.2.7.2 Méthode par chromatographie en phase ionique type

Les principaux anions qui peuvent être déterminés simultanément par cette technique sont les fluorures, les chlorures, les bromures les nitrites, les nitrates, les orthophosphates et les sulfates. Cette méthode permet de séparer les constituants ioniques d'un mélange par le jeu des différences entre les constantes d'équilibre de ces corps lors de leur partage entre une phase mobile dans laquelle ils sont en solution et phase stationnaire qui exerce sur eux un effet retardateur (Rodier, 2009).

Partie B : Caractérisation de l'argile locale de Tabelbala la région de Bechar

I Echantillonnage

Dans cette étude, l'argile utilisée est brute de Sud-Ouest algérien provenant du gisement de BECHAR, fournie par laboratoire LTPO (laboratoire travaux public ouest unité Bechar). Cette argile est d'origine de la région Tabelbala, c'est une commune de la wilaya de Bechar. Elle se présente sous forme des roches blanches (Fig 17).

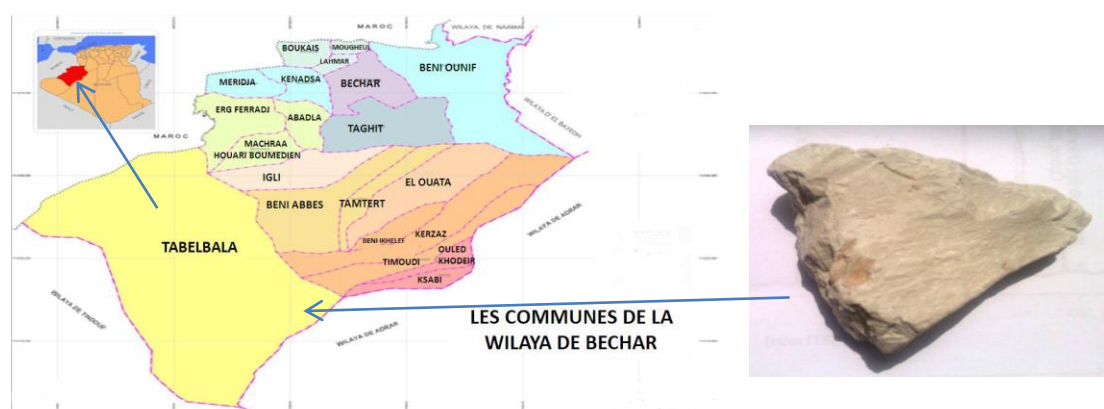


Fig. 17 Localisation de l'argile naturelle

Le type d'argile qui fait l'objet de ce travail a été broyé et tamisé à travers un tamis dont la dimension des pores est de $2\mu\text{m}$. Elle a été lavée et purifiée par la technique de sédimentation dans l'eau distillée à fin d'éliminer les impuretés.

II Techniques de caractérisations

Plusieurs techniques ont été utilisées dans ce travail pour déterminer les propriétés physico-chimiques des argiles à savoir : La diffraction des rayons X (DRX) pour déterminer la minéralogie d'argile, la spectrométrie de fluorescence X (FX) pour estimer leur composition chimique, la spectroscopie infrarouge (IRTF) pour détecter les fonctions des groupements structuraux présents, le pH au point zéro charge (pH_{PZC}) pour détecter la charge de la surface de la particule d'argile, la capacité

d'échange cationique (CEC) pour estimer le pouvoir théorique de fixation des cations et la surface spécifique.

II.1 Diffraction des rayons X (DRX)

L'étude des argiles par la technique de diffraction des rayons X permet la détermination de la composition minéralogique de ce matériau. Elle permet ainsi de connaître la phase argileuse et celles des minéraux associés. Pour y parvenir, il faut se baser sur une étude comparative et une interprétation complète des spectres. En outre, il y a d'autres facteurs qu'il faut en tenir compte notamment la présence des défauts à l'intérieur du réseau du feuillet qui sont dus essentiellement à des mouvements d'atomes et de substitutions isomorphiques, la faible dimension des cristaux et leur forme géométrique, l'arrangement des feuillets de nature différentes et le désordre d'empilement des feuillets (Caillière et al., 1982). Plusieurs étapes sont généralement requises pour une identification complète voir la détermination de la structure de l'argile minérale.

Les poudres d'argile ont été compactées sur une lame de verre à afin d'obtenir une surface bien plane. Les enregistrements des diagrammes de DRX ont été réalisés à l'aide d'un diffractomètre de rayons X Phillips Xpert-pro au Centre de Recherche des Matériaux (CRD) de Boumèdes, équipé d'une anticathode en cuivre, utilisant une radiation monochromatique $K\alpha$ de longueur d'onde $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, sous une tension de 45 kV et une intensité de 40 mA.

Le processus de diffraction des rayons X est interprété par la loi de Bragg qui consiste à déterminer les directions selon lesquelles les interférences des rayons diffusés sont constructives (pics de diffractions). Cette loi est exprimée par l'équation suivante (Guinier, 1964):

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (6)$$

Avec :

d_{hkl} : Distance inter-réticulaire exprimé en $\text{\AA}$.

n : Nombre entier correspondant à l'ordre de réflexion.

λ : Longueur d'onde du rayonnement utilisé (nm) lié à la nature de l'anticathode.

θ : Angle de diffraction ($^{\circ}$).

II.2 Spectrométrie de fluorescence X (FX)

La spectrométrie de fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire qui permet la détermination des espèces chimiques contenues dans un échantillon. Le principe de cette méthode consiste à bombarder la matière à analyser par un faisceau de rayons X, ce qui aboutit à une émission secondaire des rayons X. On obtient donc un spectre de rayons X émis qui présente les pics caractéristiques des différents éléments existant dans l'échantillon. L'analyse du spectre peut se faire de deux manières : analyse dispersive en longueur d'onde et analyse dispersive en énergie. La position des pics renseigne sur la nature de l'élément (analyse qualitative) alors que son intensité permet de quantifier la teneur de chaque élément.

La fluorescence X permet la caractérisation chimique de plusieurs matières comme les céramiques, les argiles, les aluns, les minéraux, les métaux, les huiles...

Cette opération consiste à prélever une quantité d'un gramme d'argile qu'il faut étuver à 110°C pendant 24 heures, pour éliminer l'eau contenue dans notre échantillon, puis elle est calcinée à 1000°C afin de transformer ses constituants en oxydes, dont les teneurs seront évaluées en pourcentage massique.

L'analyse de la composition chimique a été réalisée par l'appareil Philips (Magi XPRO) au Centre de Recherche des Matériaux (CRD) de Boumerdès.

II.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge mesure l'excitation vibrationnelle des atomes autour des liaisons qui les unissent. Seule la zone centrale de l'infrarouge dont les longueurs d'ondes s'étendent de 2,5 à 16 μm (4000 à 625 cm^{-1}) est habituellement explorée. L'absorption d'une radiation infrarouge aura pour effet de faire vibrer les différentes liaisons chimiques en modifiant les distances interatomiques et les angles normaux de liaisons. On distingue deux modes de vibrations:

- Les vibrations d'élongation (stretching), dites vibration de valences. Elles ont lieu quand deux atomes se rapprochent ou s'éloignent périodiquement le long de leur axe

commun. Ces vibrations sont observées habituellement dans le domaine d'énergie élevée.

- Les vibrations de déformation (bending) correspondent à une modification de l'angle de liaison. Il y a quatre vibrations possibles (rocking, scissoring, wagging et twisting) (Horn, 1998).

Concernant notre travail, nous avons utilisé cette technique pour déterminer les groupements fonctionnels présents dans la structure du matériau argileux. Chaque liaison présente des vibrations caractéristiques de fréquence bien déterminée

Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois zones (Lecloux, 1981):

- proche infrarouge : $\lambda = 0.8$ à $2.5\mu\text{m}$ (ou $\nu = 4000$ à 12500 cm^{-1}).
- moyen infrarouge : $\lambda = 2.5$ à $25\mu\text{m}$ (ou $\nu = 400$ à 4000 cm^{-1}).
- lointain infrarouge : $\lambda = 25$ à $1000\mu\text{m}$ (ou $\nu = 10$ à 400 cm^{-1}).

Les analyses Infrarouge de notre échantillon ont été effectuées au Laboratoire de Chimie des Polymères à Oran. Les spectres obtenus ont été enregistrés entre 400 et 4000 cm^{-1} .

II.4 pH au point de zéro charge (pH_{PZC})

Le pH_{PZC} ou pH de point de charge nulle correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface de solide est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes. Nous avons utilisé la méthode décrite par Ferrero-Garcia et al. et Sontheime et al., pour déterminer le pH_{PZC} de l'argile brute.

pour déterminer ce paramètre, en utilisant la méthode de variation de pH qui consiste à placer 50 cm^3 de solution de NaCl (0.01 M) en flacons fermés et ajuster le pH de chacun entre 2 et 12 par addition de la solution de NaOH ou HCl (0.1 N). Ensuite, on ajoute 0.15 g d'échantillon de matériau à caractériser à chaque flacon. Les suspensions doivent être maintenues en agitation à température ambiante, pendant 48 h. le pH final est alors déterminé. Le pH_{PZC} est le point où la courbe pH_{final} en

fonction du $pH_{initial}$ intercepte la ligne $pH_{final} = pH_{initial}$ (Orfao et al., 2006). La surface est chargée positivement pour des pH inférieurs au pH_{PZC} . Alors que, la surface est chargée négativement pour des pH supérieurs au pH_{PZC} .

II.5 Capacité d'échange cationique (CEC)

La capacité d'échange cationique est liée principalement aux substitutions isomorphiques et aux phénomènes de bordure qui se produisent suite à l'hydrolyse des liaisons Si-OH et Al-OH. Dans ce cas, le pH joue un rôle très important. A pH faible, les ions H^+ se lient d'avantage par rapport à OH^- . Une charge positive se développe. Dans ces conditions, les argiles se caractérisent donc par une capacité d'échange anionique CEA. A pH basique, les fonctions silanols et aluminols se déprotonent et donne naissance au développement d'une charge négative à la surface. Les argiles se caractérisent alors par une capacité d'échange cationique CEC. La mesure de la capacité d'échange cationique des argiles est importante puisqu'elle permet la prédiction du mécanisme d'adsorption des molécules cationiques. Il existe plusieurs méthodes pour déterminer la CEC. Dans ce travail, on a utilisé le test du bleu de méthylène pour déterminer la capacité d'échange cationique de notre argile ; pour cela nous avons suivi les étapes suivantes, selon Kahr et Madsen, 1995:

II.5.1 Détermination du pourcentage du poids sec :

Placer 1g d'échantillon d'argile dans l'étuve ($105^{\circ}C$) et laisser pendant 24h. Peser à nouveau l'échantillon. L'équation (II.4) détermine le pourcentage du poids sec:

$$P_s = P_{après} / P_{avant} \times 100 \quad (7)$$

P après : poids de l'échantillon après l'étuvage.

P avant : poids de l'échantillon avant l'étuvage.

Préparation de la solution de bleu de méthylène (0,01M)

II.5.2 Détermination de la capacité d'échange cationique

Peser 1,5g d'argile qui est passée au tamis 80 μm . Ajouter 20 mL d'eau distillée en agitant pendant 2h ensuite laisser reposer 4h. Ajouter 1mL de H_2SO_4 5M pour faciliter le titrage (point de virage claire) ensuite 2 mL du bleu de méthylène, l'agitation est maintenue pendant 5 minutes puis à l'aide d'une baguette, déposer une goutte de la suspension sur le papier filtre (test de la tache), deux cas sont possibles :

- Test positif : nous pouvons dire que le test est positif si la tache déposée sur le papier filtre forme une auréole (figure I.13). Dans ce cas, procéder au test de vérification après 5 minutes d'agitation sans introduire 2 mL du bleu de méthylène ; si les auréoles disparaissent ajouter à nouveau 2 mL ; par contre si les auréoles persistent après 5 minutes, laisser agiter la suspension pendant 20 minutes de plus et répéter le test de la tache ; si les auréoles disparaissent, ajouter prudemment quelques gouttes et procéder au test, si les auréoles persistent après 25 minutes, l'essai sera terminé.
- Test négatif : On dira que le test de la tâche est négatif si la tache déposée sur le papier filtre est sans auréole (figure I.14). Dans ce cas, ajouter 2ml de bleu et laisser agiter pendant 5 minutes puis refaire l'essai de la tâche. Cette opération sera répétée autant de fois qu'il sera nécessaire (Tant que le test de la tâche restera négatif).

Remarque: Pendant tout le déroulement de l'essai, l'agitation n'est jamais interrompue.

La valeur de CEC est calculée à partir de la relation suivante (Ouahes R. 1990):

$$\text{CEC} = [(100 \times F) / (P_s \times E)] \times C_{\text{BM}} \quad (8)$$

F : volume du bleu de méthylène ajouté (ml).

E : poids de l'échantillon (1,5 g).

P_s : pourcentage du poids sec de l'échantillon.

C_{BM} : concentration du bleu de méthylène.

II.6 Surface spécifique

La connaissance de la surface spécifique, appelée aussi Aire Massique, est d'une grande importance dans la caractérisation des argiles. Sa connaissance contribue à améliorer le contrôle de la réactivité d'un échantillon lorsque celui-ci sera mis en présence d'autres matériaux. Elle représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules. Il s'agit donc de considérer toute la surface de chaque particule y compris la porosité. Pour déterminer la surface spécifique développée par l'argile, nous avons procédé aussi au test de la tâche du bleu de méthylène (*Norme Algérienne NA 5288, Source Norme Française NF P 94-068: 1998, Sols*), ensuite nous nous servant de l'équation suivante :

$$S_{sp} = \left(\frac{V_B}{100} \right) \cdot \left(\frac{N}{373} \right) \cdot 130 \cdot 10^{-20} \quad (9)$$

$$\Rightarrow S_{sp} = 20.93 V_B \text{ (m}^2\text{/g)}$$

Sachant que la masse moléculaire du bleu de méthylène = 373g et la surface occupée par une molécule de bleu de méthylène est de $130 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$, N est le nombre d'Avogadro.

Partie C : l'adsorption des ions fluorure sur l'argile locale de Tabelbala la région de Bechar

L'étude de l'adsorption des ions fluorures par l'argile a été réalisée en batch.

I L'étude de l'adsorption en batch

L'efficacité d'adsorption de ces ions a été testée en fonction du temps, de différentes concentrations initiales des fluorures préparés dans des solutions de NaF, de différentes masses de l'argile naturelle, du pH, et de la température. Le pH de la suspension est ajusté, si nécessaire, par l'ajout de l'acide chlorhydrique HCl ou de la soude NaOH. L'agitation de la suspension se fait à l'aide d'un agitateur rotatif avec une vitesse de 200 rpm pendant une durée déterminée. A la fin de l'adsorption, la suspension a été centrifugée à une vitesse de 2000 rpm pendant 15 min puis filtrée à travers un papier filtre de 0,45 μm . Les filtrats obtenus sont analysés à l'aide d'un spectrophotomètre UV/visible et la CPI

I.1 Calcul des quantités adsorbées

Un calcul relativement simple permet d'obtenir la quantité des fluorures fixés. La quantité des adsorbats retenue par les adsorbants est calculée par l'équation suivante :

$$q_e = (C_0 - C_e)V/m \quad (10)$$

où q_e représente la quantité de polluant adsorbée (mg/g),

C_0 : la concentration initiale (mg/L),

C_e : la concentration d'équilibre du polluant dans la phase aqueuse (mg/L),

m : la masse de l'adsorbant (g),

V : le volume de la solution (L).

I.2 Effet du temps de contact (la cinétique d'adsorption)

La cinétique d'adsorption de l'adsorbat sur l'adsorbant permet de déterminer le temps de contact adsorbant-adsorbat nécessaire pour obtenir l'équilibre d'adsorption. Pour cela, on verse dans chaque erlenmeyer 10 g de l'adsorbant dans 100 mL de

solution de concentration en adsorbat égale à 5 mg/L; l'ensemble est agité pendant des intervalles de temps de contact bien définis et à la température ambiante. Les solutions sont ensuite récupérées par la centrifugation et la filtration, puis analysée par spectrométrie UV-Visible. Les différents résultats obtenus sont représentés sous forme de courbes: $q_e = f(t)$

I.3 Effet de la masse d'argile naturelle

Cette étude a été réalisée en utilisant les mêmes conditions opératoires indiquées dans la section de la cinétique d'adsorption. La masse d'argile naturelle menée dans 100 ml de la solution fluorée 5mg/L de pH=5.8, est comprise entre 0.1 mg et 1 mg. Le temps de contact correspond au temps d'équilibre déterminé préalablement par l'étude cinétique.

I.4 Effet du pH sur l'adsorption des fluorures

L'effet du pH sur l'adsorption a été étudié en utilisant les mêmes conditions indiquées dans la section de la cinétique d'adsorption. Les valeurs du pH varient de 2 à 12. Le temps de contact correspond au temps d'équilibre déterminé préalablement par l'étude cinétique.

I.5 Effet de la température sur l'adsorption

L'effet de la température sur l'adsorption des ions fluorures par d'argile a été réalisé sur des plaques chauffante-agitation. Les expériences d'adsorption ont été réalisées à pH=5,8. La vitesse d'agitation est de 50 tour/min. Les températures explorées sont: 30, 45 et 55°C.

I.6 Effet de la concentration initiale des ions fluorures

L'étude de l'effet de la concentration initiale sur l'adsorption du des fluorures a été effectuée en utilisant les mêmes conditions opératoires. Les expériences d'adsorption ont été menées à pH=5,8. La concentration initiale des ions fluorures est comprise entre 5 mg/L et 100 mg/L. Le temps de contact correspond au temps d'équilibre déterminé préalablement par l'étude cinétique. Les échantillons obtenus après filtration ont été analysés par spectrométrie UV-visible

I.7 Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption

La construction des isothermes d'adsorption consiste à suivre l'influence de la concentration initiale du soluté sur la quantité adsorbée par l'adsorbant. C'est un outil simple et puissant pour caractériser l'affinité adsorbant-adsorbat. Les résultats peuvent être modélisés par deux modèles empiriques le plus communément utilisés, ce qui permet la compréhension du mécanisme d'adsorption. Dans ce travail, on a étudié l'influence de la concentration initiale de fluorure sur l'adsorption en faisant varier la concentration initiale de fluor de 5 mg/L à 100 mg/L. Le pH a été fixé à 5,8 et la température à 28 ± 02 . Le temps de contact correspond au temps d'équilibre déterminé par la cinétique d'adsorption.

I.7.1 Modèle de Freundlich

Le modèle simple et empirique de Freundlich est le plus communément utilisé. On considère qu'il s'applique à de nombreux cas, notamment dans le cas de l'adsorption multicouche avec possibles interactions entre les molécules adsorbées, et dans le cas d'un adsorbant avec une surface d'adsorption hétérogène (sites d'adsorption énergétiquement différents). Il est aussi souvent utilisé pour décrire l'adsorption chimique, ce qui peut être exprimé par l'équation suivante (Freundlich, 1906) :

$$q_e = K (C_e)^{1/n} \quad (11)$$

Où q_e et C_e ont la même signification que dans l'isotherme de Langmuir, K est la constante de Freundlich (mg/g).(L/mg) ; $1/n$ dépend du nombre total de sites d'adsorption et n est une constante liée à l'affinité entre le adsorbant et le adsorbat et est une fonction de la distribution des énergies d'adsorption. Les deux constantes n et K sont déterminés à partir de l'ordonnée à l'origine et la pente de l'isotherme.

I.7.2 Modèle de Langmuir

Le modèle isotherme de Langmuir suppose une monocouche d'adsorption sur une surface énergétiquement homogène, où l'adsorption se produit uniquement à des sites spécifiques localisées, et la couverture saturée correspond à la fin de l'occupation de ces sites. Ce modèle peut être exprimé comme suit (Langmuir, 1918):

$$q_e = bq_0C_e / (1 + bC_e) \quad (12)$$

Avec :

q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre (g/g) ;

q_0 : capacité d'adsorption maximale (g/g) ;

C_e : concentration du soluté à l'équilibre (g/L) ;

b : c'est un paramètre qui croît avec la force d'interaction entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant et dépend de la température (L/g).

La forme de l'isotherme peut être utilisée pour prédire si le système de sorption est favorable ou pas. La caractéristique essentielle de l'isotherme de Langmuir peut être exprimée par un facteur sans dimensions (r), appelé aussi l'intensité d'adsorption. Pour l'isotherme de Langmuir il est calculé selon l'équation suivante (McKay, 1974).

$$r = 1 / (1 + C_0 \times b) \quad (13)$$

La valeur de r indique si le type d'isotherme est :

- irréversible si $r = 0$.
- favorable si $0 < r < 1$.
- linéaire si $r = 1$.
- non favorable si $r > 1$.

I.8 Modélisation des cinétiques d'adsorption

Dans le présent travail, deux modèles cinétiques ont été sélectionnés pour étudier le comportement cinétique des fluorures à la surface des argiles, à savoir le modèle cinétique pseudo premier ordre, le modèle cinétique pseudo-second ordre.

I.8.1 Modèle pseudo-premier ordre

Le plus ancien des modèles cinétiques, le modèle pseudo-premier ordre a été proposé par Lagergren (Lagergren, 1898).

Considérant l'adsorption comme limitée par la formation de la liaison entre soluté et site actif, la loi de vitesse peut être écrite par l'équation (7) :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - (K_1/2.303) t \quad (14)$$

q_t est la quantité de soluté adsorbé au temps t , q_e (mg/g) la quantité de soluté adsorbé à l'équilibre et k_1 (min^{-1}) une constante cinétique.

I.8.2 Modèle pseudo-second ordre

Développé par Y.S. Ho et G. McKay (1999) pour traduire l'existence d'un équilibre entre espèce en solution et espèce adsorbée, le modèle pseudo-ordre 2 suit l'équation :

$$t/q_t = (1/ K_2 q_e^2) + (1/q_e) t \quad (15)$$

Avec, k_2 : constante de vitesse d'adsorption (g/mg.min).

q_t : quantité capturée sur l'adsorbant à tout instant t (mg de soluté /g d'adsorbant),

q_e : quantité de soluté capturée par unité de masse de matériau à l'équilibre (mg/g)

Partie D: Etude de défluoruration des eaux de boisson de Tindouf par la filtration membranaire (osmose inverse dans la station de déminéralisation)

I Description de la station

La station de déminéralisation par osmose inverse a été réalisée pour améliorer la qualité de l'eau potable distribuée à Tindouf. Le site réservé pour la station de déminéralisation se trouve à Hassi Ammar, dans la ville de Tindouf

II Description des différentes étapes du processus.

II.1 Arrivée eau Brute

La stations de déminéralisation des eaux souterraines de wilaya de Tindouf est alimentée à partir de six forages SA3, SA5, SA6, SA7, SA8 et SA9 (Tableau dans l'annexe) provenant de la nappe de Hassi Abdellah (viséan supérieure) ayant une salinité qu'est actuellement de 4 g/l et une température de 17 à 25 °C . Ces forages sont collectés dans un réservoir en béton de 5000 m³ pour alimenter la station.

Tableau 10: les caractéristiques des la stations

Capacité d'eaux brutes (m³/j)	Objectif d'eaux traitées (m³/j)	Nombre de forages
10500	8160	06

II.2 Capacité de traitement

La station possédé une capacité de traitement de 8160 m³/j avec un taux de conversion total de 75%

Tableau 11: Capacité de traitement et taux de conversion

Débit d'eau osmosée		Debit d'eau rejetée		Taux de production
2720 m ³ /j	113.33 m ³ /h	2340 m ³ /j	97,5 m ³ /h	75%

III Description du traitement

III.1 Composition de la chaîne de traitement

-Les principales composantes de la chaîne de traitement des eaux souterraines sont les suivantes (fig.18):

- Préchloration des eaux des forages
- Bassin d'eau brute
- Pompes d'alimentation des filtres à sable
- Filtres à sable sous pression permettant d'éliminer les matières en suspension
- Bassin d'eau filtrée
- Préparation de l'eau pour la filtration sur cartouche (réduction du PH, antitartres)
- filtres à cartouches
- pompes d'alimentation haute pression
- unité d'osmose inverse à deux passes
- bassin d'eau mélangé

- Postes auxiliaires :

En outre, les unités auxiliaires suivantes sont prévues pour l'exploitation dans les règles de l'art de la station de traitement :

- poste de rinçage à l'eau des filtres à sable
- poste de rinçage à l'air des filtres à sable
- poste de nettoyage de membrane
- poste de pompage des eaux usées (eau de nettoyage, eau de rinçage, saumure)
- poste de préparation et de dosage des produits chimiques
- poste d'eau de service

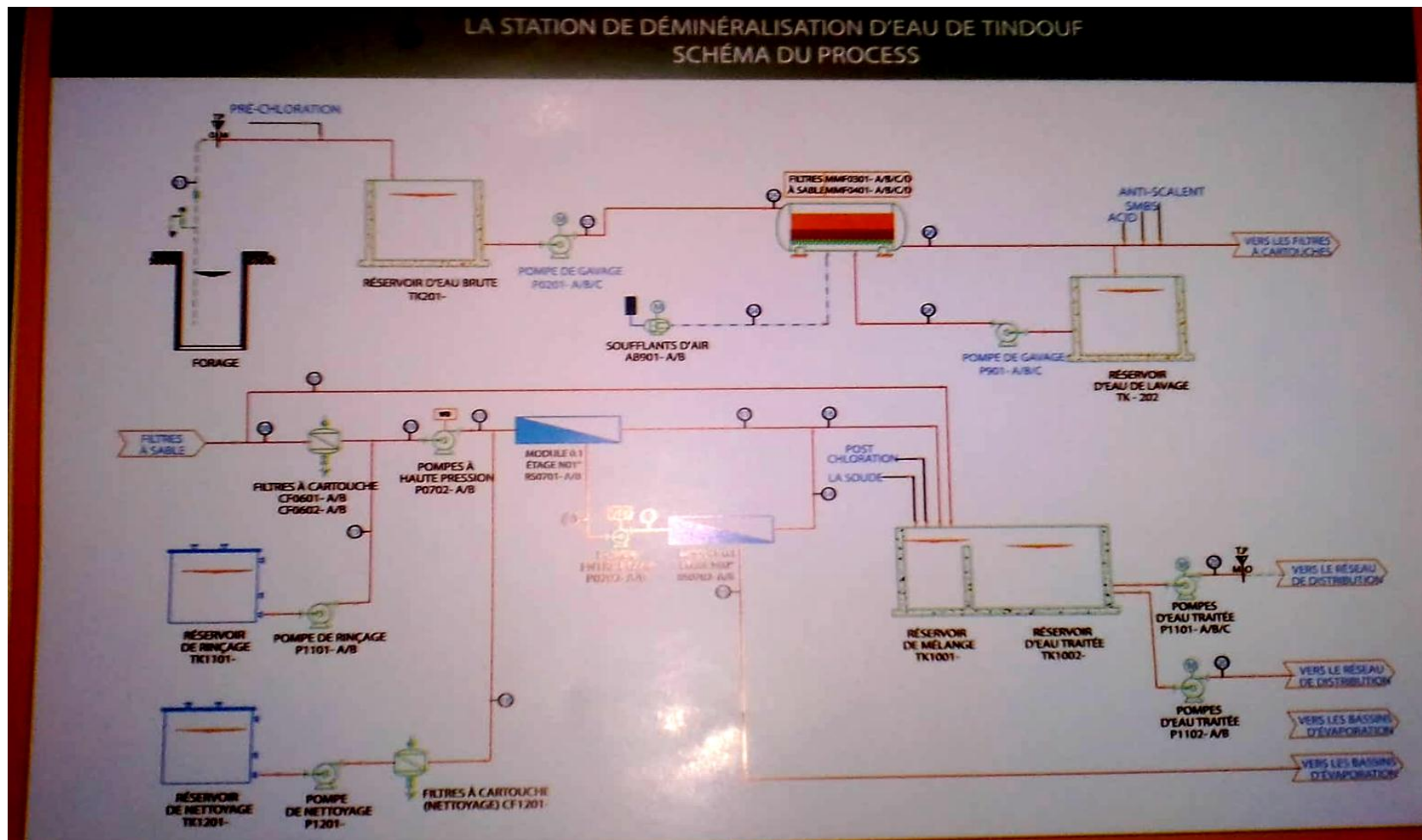


Fig. 18 Schéma de la station de déminéralisation de Tindouf

IV Echantillonnage

Le début de notre campagne a été pendant les mois de octobre 2018 jusqu'à mars 2019. Les échantillons à analyser sont relevés de quatre (05) points différents dans les stations de déminéralisation :

- Echantillon (E1) : est l'eau d'entrée de la station de déminéralisation (eau de réservoir ou bien eau brute)
- Echantillon (E2) : est l'eau épurée par les filtres à sables
- Echantillon (E3) : est l'eau épurée par les filtres à cartouche
- Echantillon (E4) : est l'eau épurée par les membranes d'osmose inverse (eau osmosée)
- Echantillon (E5) : est l'eau traitée destinée aux consommateurs

Les analyses physiques à savoir le pH, la température, la conductivité, la salinité et l'oxygène dissous et les analyses chimiques des anions et des cations ont été effectuées dans laboratoire ANRH d'Adrar mais pour le dosage des ions fluorure en eau ont été faites au niveau du laboratoires de chimie de l'université Tahri Mohammed Bechar.

V Le prélèvement

Prélèvement d'un échantillon d'eau est une opération délicate et importante. A savoir le matériel, mode de prélèvement, les volumes adaptés pour chaque type d'analyse.

V.1 Caractéristique de l'échantillon

Pour faire les analyses et ses résultats seront valables, il faut respecter les conditions suivantes :

- L'échantillon est representative
- L'échantillon est homogène
- La technique de prélèvement
- Récipient convenable (matériau, propreté.....)
- Marquage de recipient

V.2 Matériels de l'échantillonnage

Doit faire l'objet d'une attention particulier, l'emploi des bouteilles en polyéthylène rincée suffisamment avec de l'eau du point de prélèvement, le bouchon sera placé de tel façon qu'il n'y ait aucune bulle d'air.

V.3 Mode de prélèvement

Il est indispensable de laisser couler l'eau assez longtemps pendant quelque minute avant de prélever l'échantillon pour bien rincer les conduites ; Les flacons seront de nouveau rincer trois fois avec de l'eau à analyser puis remplis jusqu'au bord et en place les bouchons (Rodier, 2009)

Partie A : caractérisation hydrochimiques des eaux souterraines de la région sud-ouest algérienne (Tindouf) – le cas de l'excès du fluor

L'analyse de la chimie des eaux constitue un complément indispensable à l'étude hydrogéologique des nappes et à la gestion des ressources en eau. Elle permet d'apporter de nombreuses informations sur le milieu aquifère, la nature de l'encaissant, les zones d'alimentation et de circulation ainsi la qualité des eaux souterraines de la wilaya de Tindouf en terme de faciès géochimiques et en terme de potabilité par rapport aux normes OMS, normes algérienne.

Pour atteindre les objectifs de notre travail, nous avons effectué un inventaire des points d'eaux dans région, localiser ces points par GPS, faire des prélèvements pour des analyses physico-chimique et déterminer le teneur en fluor. Cette étude a été élaboré de janvier 2014 jusqu'à décembre 2016 afin de représenter le teneur en fluor des eaux souterraine de Tindouf dans une carte géographique. 56 forages ont été sélectionnés dans quatre nappes (Tertiaire Continental (Hamada), complexe Westphalien-Tertiaire, Viséen supérieur et Ordovicien supérieur).

I Paramètres physico-chimiques:

I.1 Température : Pratiquement, la température de l'eau n'a pas d'incidence directe sur la santé de l'homme. En rapport avec les normes de potabilité de l'eau fixée par l'OMS (2006) ; la qualité de l'eau est : médiocre lorsque la température est entre 25°C et 30°C ; passable lorsque la température est comprise entre 22°C et 25°C, bonne lorsqu'elle est dans l'intervalle de 20°C et 22°C (OMS, 1992).

Les résultats des analyses des échantillons d'eau montrent une température varie entre 18 C° et 26 C° (fig. 19), en comparant ces résultats aux normes, on peut dire que les eaux analysées sont conforme avec les normes de l'OMS et les normes Algériennes (Tableau a dans l'annexe).

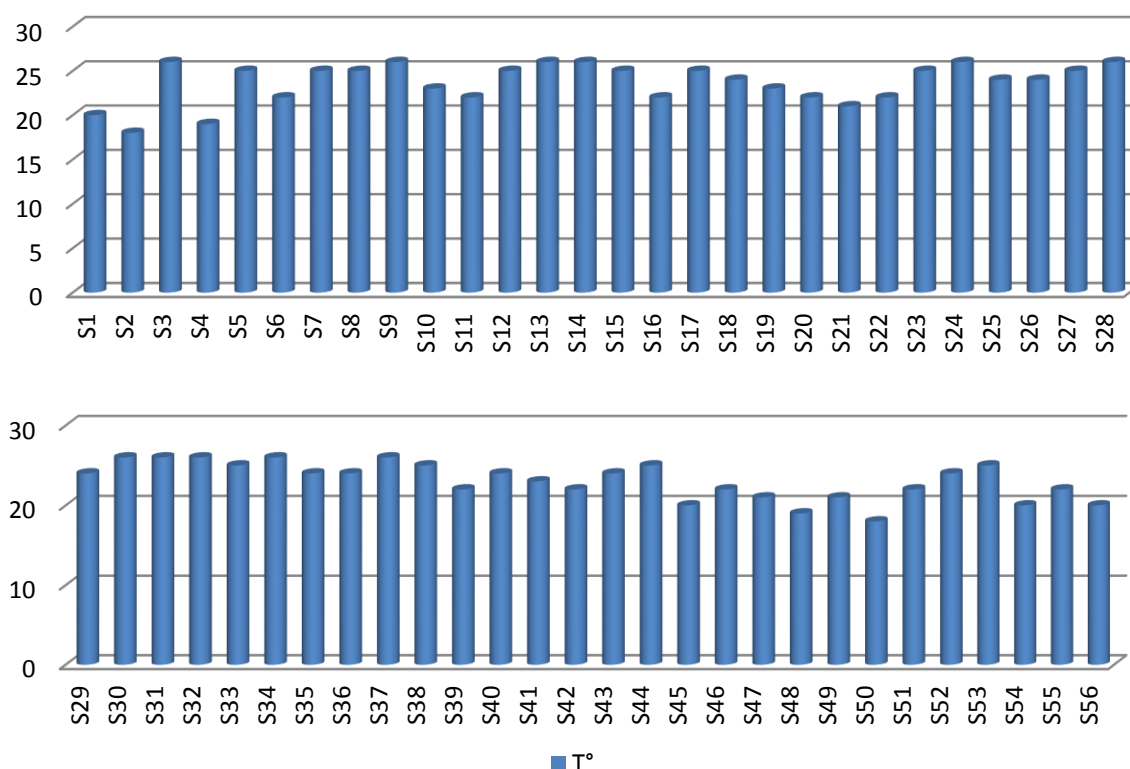


Fig.19 Répartition de la température en °C dans les eaux des forages analysés de Tindouf

I.2 pH : Le pH indique le caractère acide ou basique de l'eau. Il est lié à la nature des terrains traversés. D'une façon générale, les eaux très calcaires ont un pH élevé et celles provenant de terrains pauvres en calcaires ou siliceux ont un pH voisin de 7 et quelquefois un peu inférieur (environ 6) (Ambrina et Prateek, 2012 ; Kura et al., 2015). Les PH des eaux analysées dans la région de Tindouf sont peu variables et d'une manière générale proches de la neutralité (6.15 à 7,77) (Tableau 12). Ces résultats montrent que les 100% des eaux analysées sont dans l'intervalle fixé par les normes algériennes (1992) et OMS (2011) (Fig. 20)

I.3 Conductivité : La conductivité électrique étant utilisée comme traceur de la charge en sels dissous dans les eaux (Laluraj et Gopinath, 2006). La conductivité électrique des eaux analysées des forages de Tindouf oscille entre 1.08 mS/cm et 4.34 mS/cm (Tableau 12). Les valeurs les plus élevées ont été détectées dans les échantillons de Hassi (SEBKHA) Abdellah, les forages destinés à alimenter la ville de Tindouf. Ces résultats montrent que les 41% des eaux analysées (Tableau a dans

l'annexe) présentent une conductivité supérieure à la norme algérienne (1992) et la norme OMS (2011). (Fig. 20)

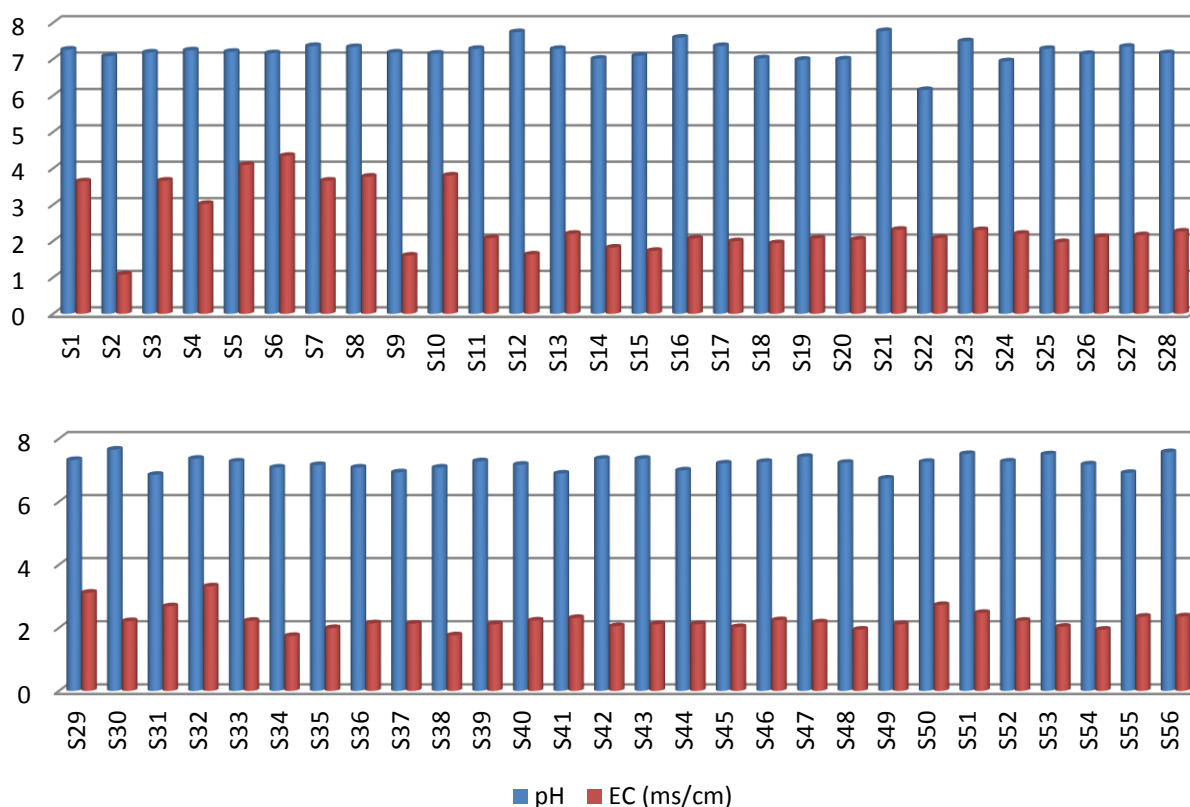


Fig.20 Répartition du pH et conductivité électrique en mS/cm dans les eaux des forages analysés de Tindouf

I.4 Sodium (Na) : l'origine de cette élément est liée principalement à la dissolution des formations salifères très solubles tel que l'halite (NaCl), et aussi liée au lessivage des dépôts évaporitiques. La dissolution de ces sels représente le cation de sodium le plus abondant dans les eaux souterraines (Panno et al., 2006). La teneur de l'ion sodium oscille entre 60 mg/L et 575 mg/L, les analyses des eaux de la région de Tindouf montrent que 76% des eaux possèdent une concentration inférieure à les normes (200 mg/L) (Tableau 12), 24% des eaux dépassent cette norme. Ces résultats montrent que les eaux de nappe ordovicienne supérieure (S7, S8 et S9) sont les plus chargées en chlorure de sodium (voir Fig. 21 et Tableau a dans l'annexe).

I.5 Carbonate (CO_3) et Bicarbonate (HCO_3) : les ions bicarbonates se présentent dans l'eau naturelle à partir de la dissolution des minéraux carbonatés (Hossain M A, Junji., 2004). La teneur en carbonate est nulle pour la totalité des échantillons étudiés. En effet, Les concentrations en ions bicarbonates présentent des valeurs qui varient entre 107 et 360 mg/L (Tableau 12, Fig 21). La valeur minimale est enregistrée avec l'échantillon S35, alors que le maximum est enregistré au l'échantillon S55 (Tableau a dans l'annexe).

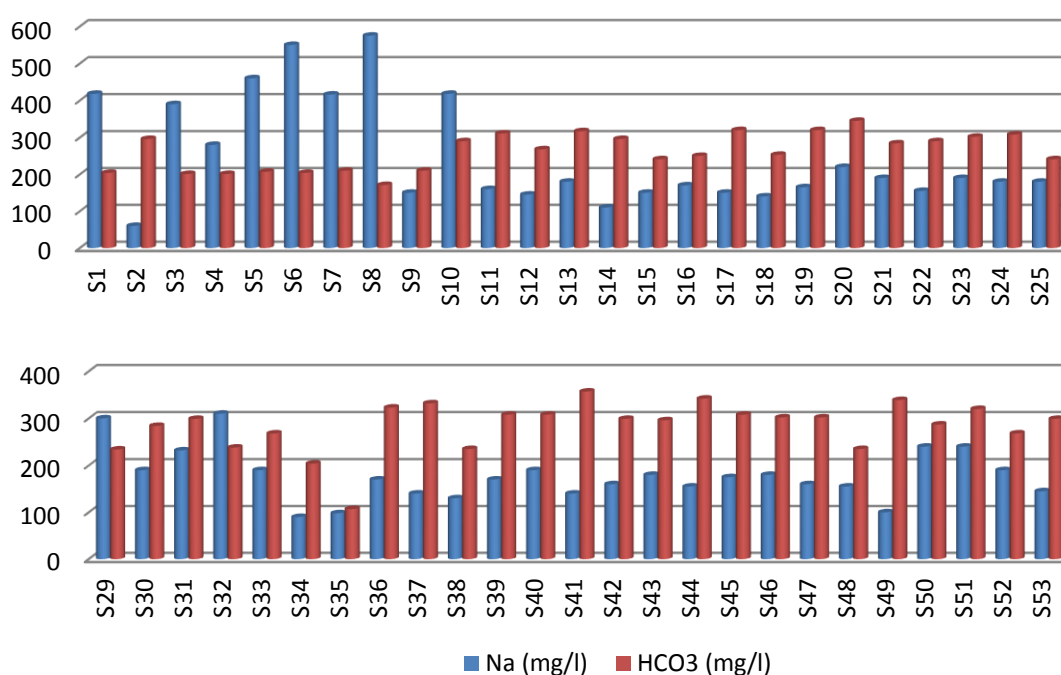


Fig.21 Répartition du sodium et bicarbonate en mg/L dans les eaux des forages analysés de Tindouf

I.6 Calcium (Ca) : Le calcium est un métal alcalino-terreux extrêmement répandu dans la nature et en particulier dans les roches calcaires, sous forme de carbonates. Ces sels se rencontrent dans presque toutes les eaux naturelles. Leur teneur dans l'eau, peut varier de 1 à 150 mg/L, est directement liée à la nature géologique des terrains traversés. Les sels de calcium sont obtenus en majorité lors de l'attaque de roches calcaires par l'anhydride carbonique dissous (CO_2). Le calcium est l'élément principal de la dureté de l'eau (Kalyana et Rupa., 2014).

La concentration en ion calcium dans les eaux analysées dans la région de Tindouf varie entre 45 mg/L et 202 mg/L cette dernière a été rencontrée dans SA3 à Hassi Abdelah (Tableau a dans l'annexe).

On remarque que 74% des eaux analysées ont une concentration supérieure à la norme algérienne (75 mg/L) (Tableau 12), 24% seulement ont donné une valeur inférieure à 75 mg/L. Mais en générale 98% des eaux analysées n'excèdent pas le seuil de la concentration maximale admissible OMS (200 mg/L), seulement 2% des échantillons qui dépassent cette valeur (Fig. 22)

I.7 Magnésium (Mg) : Le magnésium est un élément très répandu dans la nature, dans de nombreux minéraux et dans les calcaires (2,1 % de l'écorce terrestre). Son abondance géologique, sa grande solubilité, sa large utilisation industrielle font que les teneurs dans l'eau peuvent être importantes.

La plupart des eaux naturelles présentent des teneurs comprises entre 50 et 100 mg/L. Cette concentration est en relation directe avec la nature géologique des terrains traversés. Le magnésium dans l'eau provient de l'attaque par l'acide carbonique des roches magnésiennes et de la mise en solution de magnésium sous forme de carbonates (MgCO_3) et de bicarbonates ($\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$) (Evens et al., 2013).

La teneur en magnésium des eaux des forages étudiés varie entre 45 et 180 mg/L (Tableau 12). La concentration en ion magnésium est inférieure à la concentration acceptable (150 mg/L), dans 85% des eaux analysées tandis que 15% des eaux dépassent la concentration maximale admissible (voir Fig 22 et Tableau a dans l'annexe).

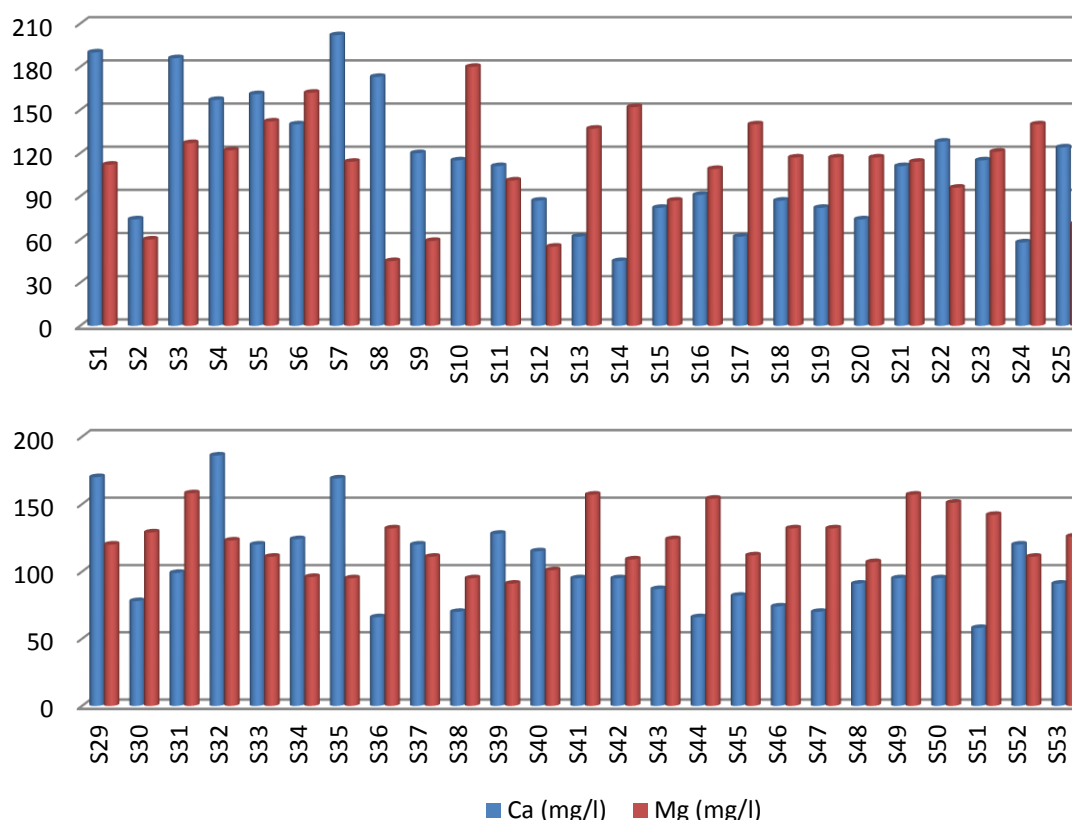


Fig.22 Répartition du calcium et magnésium en mg/L dans les eaux des forages analysés de Tindouf

I.8 Dureté totale (titre hydrotimétrique TH) : La dureté totale d'une eau est produite par les sels de calcium et de magnésium qu'elle contient. On distingue une dureté carbonatée qui correspond à la teneur en carbonates et bicarbonates de Ca et Mg et une dureté non carbonatée produite par les autres sels. La dureté est mesurée par le titre hydrotimétrique exprimé en °F (degré français ; 1°F correspond à 10 mg de carbonate du calcium dans 1 litre d'eau). Elle résulte principalement du contact des eaux souterraines avec les formations rocheuses. La dureté d'une eau naturelle dépend de la structure géologique des sols traversés par cette eau (Wojciech et Krzysztof, 2008). Dans les échantillons analysés (Fig. 23), ce paramètre présente une grande variation d'un puits à l'autre qui serait liée à la nature lithologique de la formation géologique des nappes.

I.9 Nitrate NO_3^- : Dans de nombreux pays, la démographie croissante, le développement de l'industrie et l'agriculture intensive ont accru le volume de rejets, entraînant la pollution des eaux souterraines et superficielles par diverses substances,

notamment les nitrates. Les nitrates, qui proviennent de la minéralisation de l'azote organique et l'oxydation de l'azote inorganique, ne sont pas totalement adsorbés par le sol et peuvent ainsi migrer dans la zone non saturée et avec l'eau souterraine jusqu'aux points de captage. Une concentration trop élevée en nitrates (>100 mg/L NO_3) agit sur l'hémoglobine du sang et cause la méthémoglobinémie responsable du syndrome des bébés bleus (Fritsh et al, 1985 in Somlette, 1998).

Les eaux des forages du champ de captage de Tindouf présentent des concentrations en nitrates comme suit (Fig. 23) :

La teneur en nitrates des eaux de la wilaya de Tindouf varie entre 3.2 mg/L et 120 mg/L.

- 11% des eaux analysées leurs teneurs sont inférieures aux normes (50 mg/L).
- 57% de ces eaux donnent une valeur supérieure à cette norme mais sont inférieure à la concentration tolérable (100 mg/L).
- 02% donnent une concentration qui dépasse même la concentration tolérable (100 mg/L) (Tableau12 et Tableau a dans l'annexe).

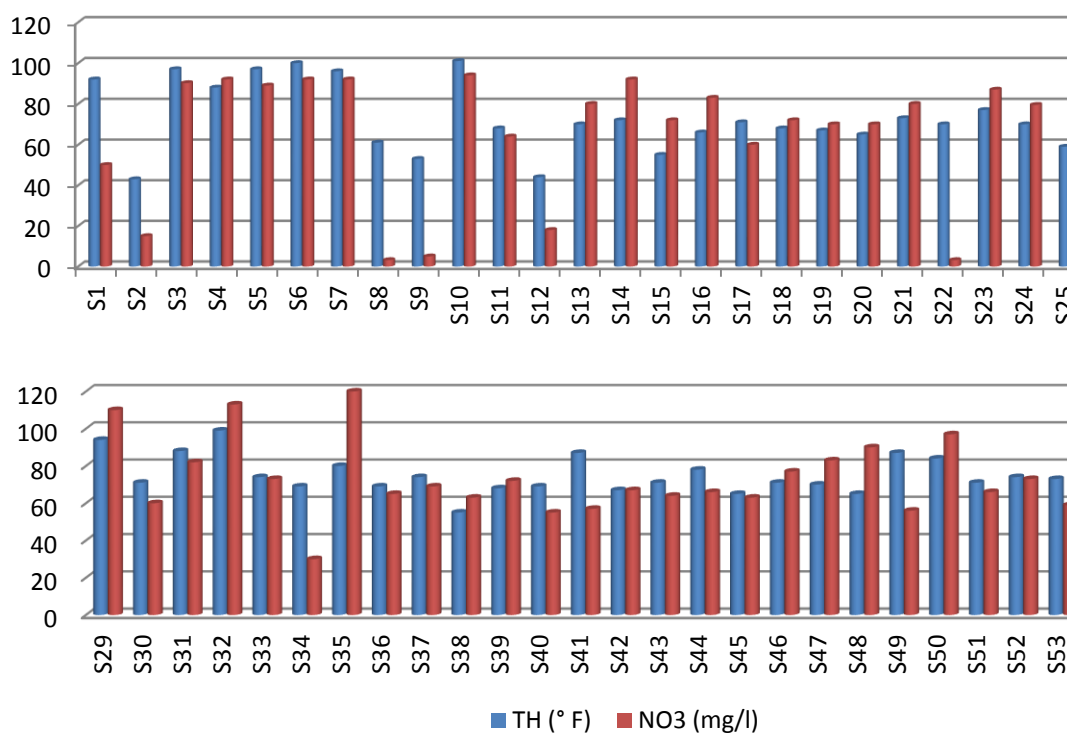


Fig.23 Répartition de la dureté totale en °F et de nitrate en mg/L dans les eaux des forages analysés de Tindouf

I.10 Potassium (K^+) : Les apports de cet élément sont d'origines diverses : industrielle, domestique et agricole (Pesson, 1976). La teneur en potassium est inférieure aux normes (10 mg/L), sauf 07 forages qui ont donnés un léger dépassement à cette concentration (S1, S3, S4, S5 et S6 de Hassi Abdellah dans la nappe viséenne supérieure et S7, S8 dans la nappe Ordovicienne supérieure) (Tableau a dans l'annexe et Fig. 24). Les deux forages S10 et S12 ont des teneurs en potassium qui dépassent légèrement la concentration maximale admissible (20 mg/L) Cet effet s'explique par un lessivage des terrains traversés.

I.11 Le Titre Alcalin Complet TAC : Le Titre Alcalin Complet TAC une mesure de l'alcalinité de l'eau qui est la somme des alcalins libres (hydroxydes), des carbonates et des bicarbonates. Le titre alcalimétrique complet (TAC) (Rodier, 2009). Ce titre présente des valeurs qui varient entre 09 à 30 °F (Tableau 12) respectivement au S35 et S55 (voir Fig. 24 et Tableau a dans l'annexe).

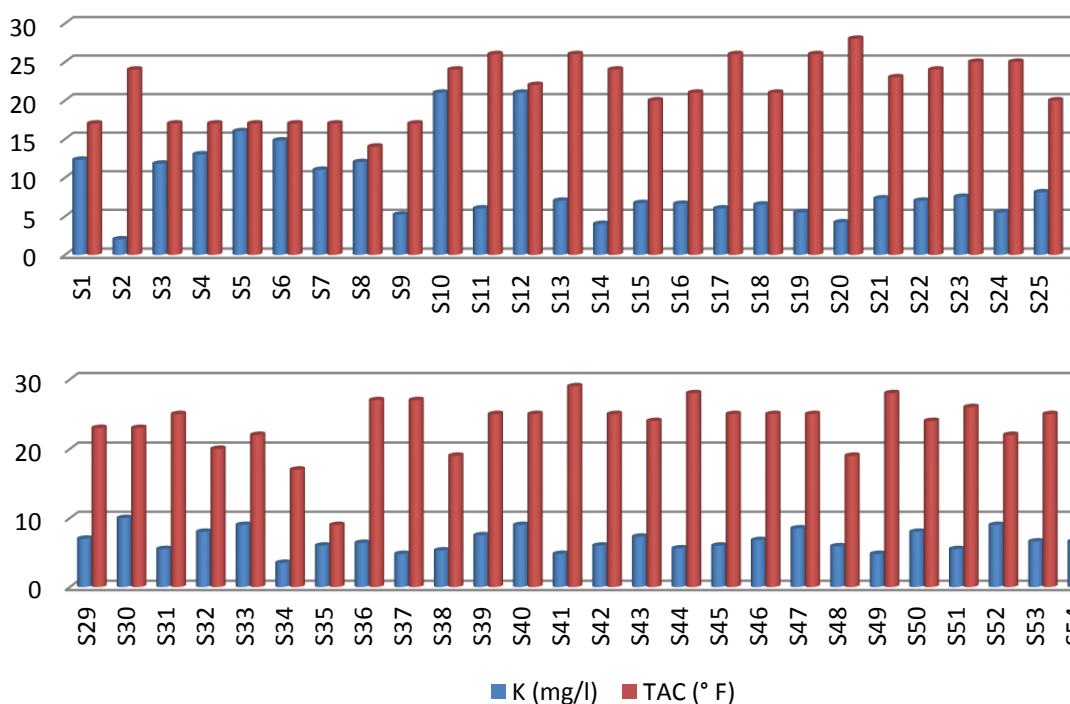


Fig.24 Répartition de potassium en mg/L et de titre alcalimétrique complet en °F dans les eaux des forages analysés de Tindouf

I.12 Sulfates (SO_4^{2-}) : Les sulfates contenus dans l'eau souterraine sont fournis par la dissolution du gypse. Le gypse est le sulfate de calcium hydraté qui est faiblement soluble (7 g/L dans les conditions normales). Les teneurs en sulfate 1 g/L dans les formations à veines de gypse, valeurs qui rendent cette eau non potable. Les nappes captives en terrains calcaires sont moyennement à très sulfatées (30 à 200 mg/L, parfois supérieures à 250 mg/L). Les nappes libres de la craie, ont des teneurs en sulfates inférieures à 50 mg/L (Barry, 1989).

La concentration de ion sulfates des eaux analysées dans la wilaya de Tindouf oscille entre 180 mg/L et 875 mg/L (Tableau 12). 98% des eaux présentent des teneurs dépassent la limite acceptable (200 mg/L). Dont 61% des eaux analysées ont des concentrations inférieures à la CMA (400 mg/L) et les 37% des eaux analysées dépassent même la concentration maximale admissible (Fig. 25 et Tableau a dans l'annexe).

I.13 Chlorures (Cl^-) : Les chlorures, sont très répandus dans la nature, généralement sous forme de sels de sodium (NaCl), de potassium (KCl) et de calcium (CaCl_2), les ions chlorures (Cl^-) dont la plus grande partie se trouve dans les océans, constituent environ 0,05 % de la lithosphère (partie solide de la sphère terrestre). De façon générale, l'ion chlorure est présent dans toutes les eaux, à des concentrations variables. Dans les eaux souterraines, la teneur en ion chlorure peut atteindre quelques grammes par litre au contact de certaines formations géologiques (Davis et al., 1998).

La teneur des chlorures dans les eaux analysées de la région de Tindouf varie entre 86 mg/L et 870 mg/L (Tableau 12). La teneur de l'ion chlorure est inférieure à la norme algérienne (200 mg/L) dans 7% des eaux analysées. Dans 80% des eaux, la concentration des eaux est supérieure à cette valeur mais reste toujours inférieure à 500 mg/L (concentration maximale admissible), 13% de ces eaux contient une teneur supérieure à la CMA (500 mg/L). Les eaux les plus chargées sont toujours observées dans la nappe Viséene supérieure à Hassi Abdellah (Tableau a dans l'annexe et Fig. 25).

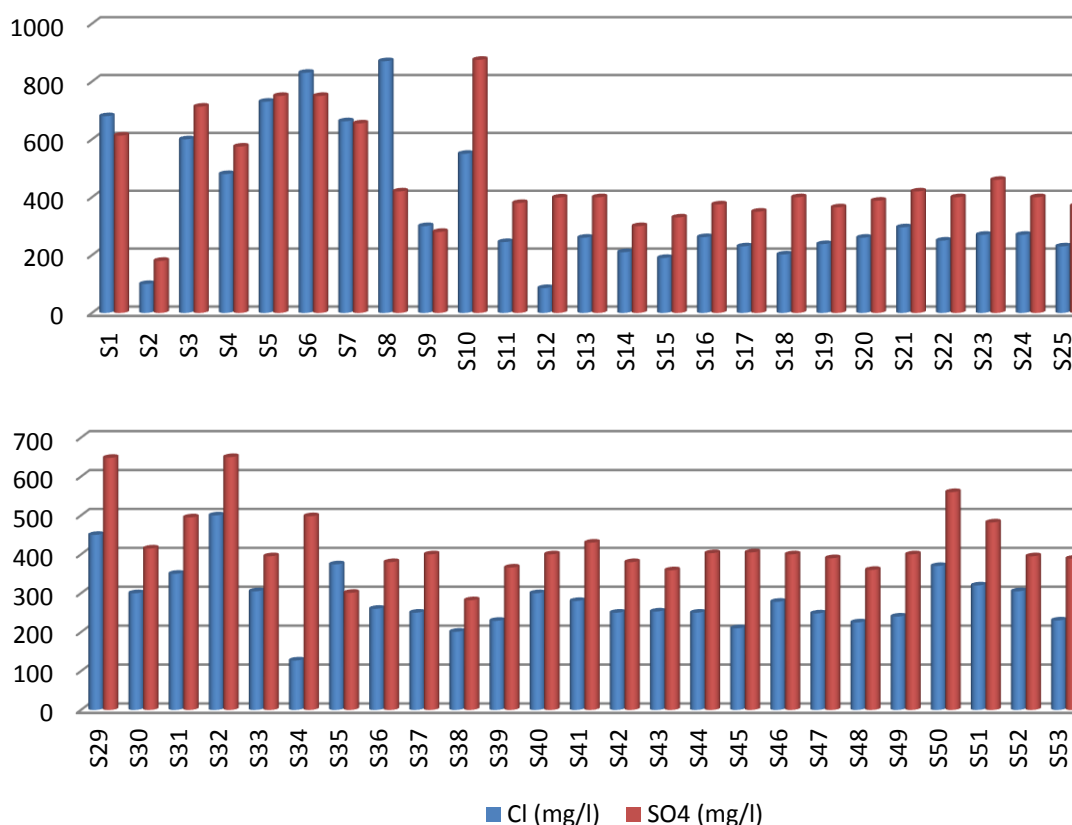


Fig.25 Répartition du chlorure et sulfate en mg/L dans les eaux des forages analysés de Tindouf

I.14 Nitrite : Les nitrites proviennent d'une oxydation incomplète des matières organiques. Comme les nitrates, les nitrites sont très répandus dans l'environnement, les uns et les autres se retrouvent dans la plupart des produits alimentaires, dans l'atmosphère et dans une grande partie des eaux. Les fortes teneurs correspondent à la réduction des nitrates en nitrites par les anaérobies sulfito-réducteurs. Elles peuvent être également liées à l'oxydation bactérienne de l'ammoniac (Meybeck et al., 1996).

Dans la zone étudiée, les teneurs en nitrite varient entre 0 et 0.45 mg/L (Tableau 12). La concentration de nitrite dans ces eaux est restée toujours inférieure aux normes sauf dans les cinq forages S8, S19, S20, S21 et S22 (Tableau a dans l'annexe et Fig. 26).

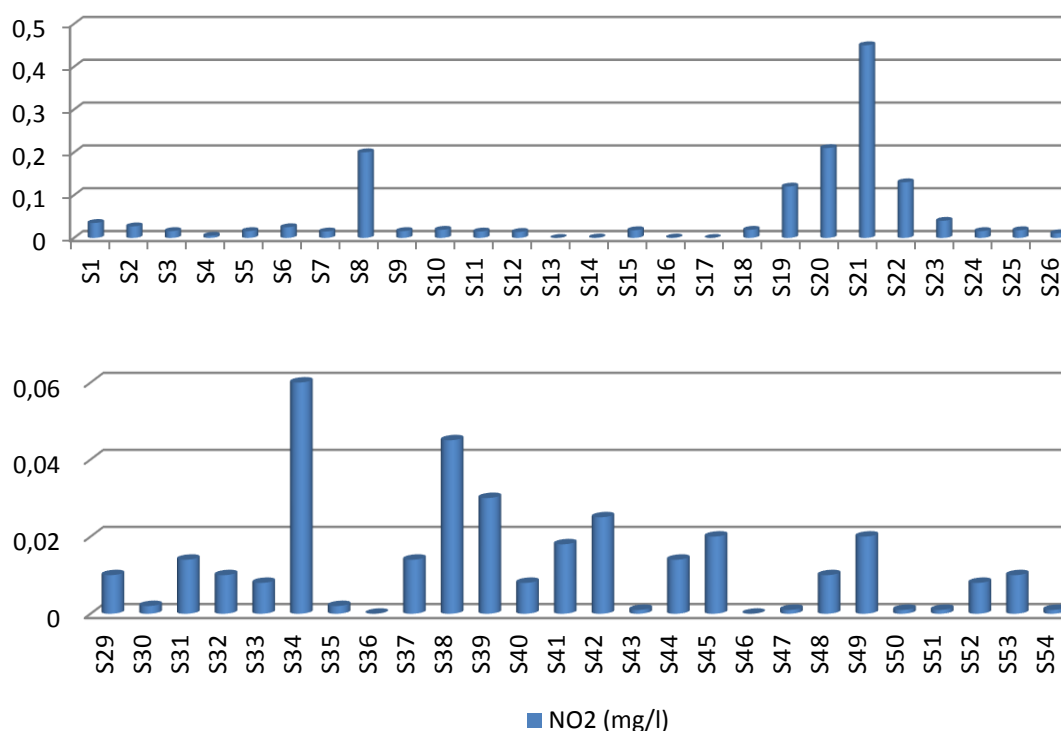


Fig.26 Répartition de nitrite en mg/L dans les eaux des forages analysés de Tindouf

I.15 Fluor (F) : L'absorption de petite quantité de Fluor a un effet bénéfique en diminuant la sensibilité de la dentition des enfants à la carie dentaire, un excès d'apport de cet ion provoque certains troubles englobés sous la dénomination générique de «FLUOROSSES». Ces troubles se traduisent par une altération irréversible des tissus calcifiés, pouvant se compliquer de manifestations neuropathologiques (Saxena et Ahmed, 2001).

Les résultats montrent que la teneur en ion fluorure des eaux de la région de Tindouf varie entre 0.16 mg/L et 3.31 mg/L dans les 56 forages sélectionnés (Tableau 12, Fig. 27).

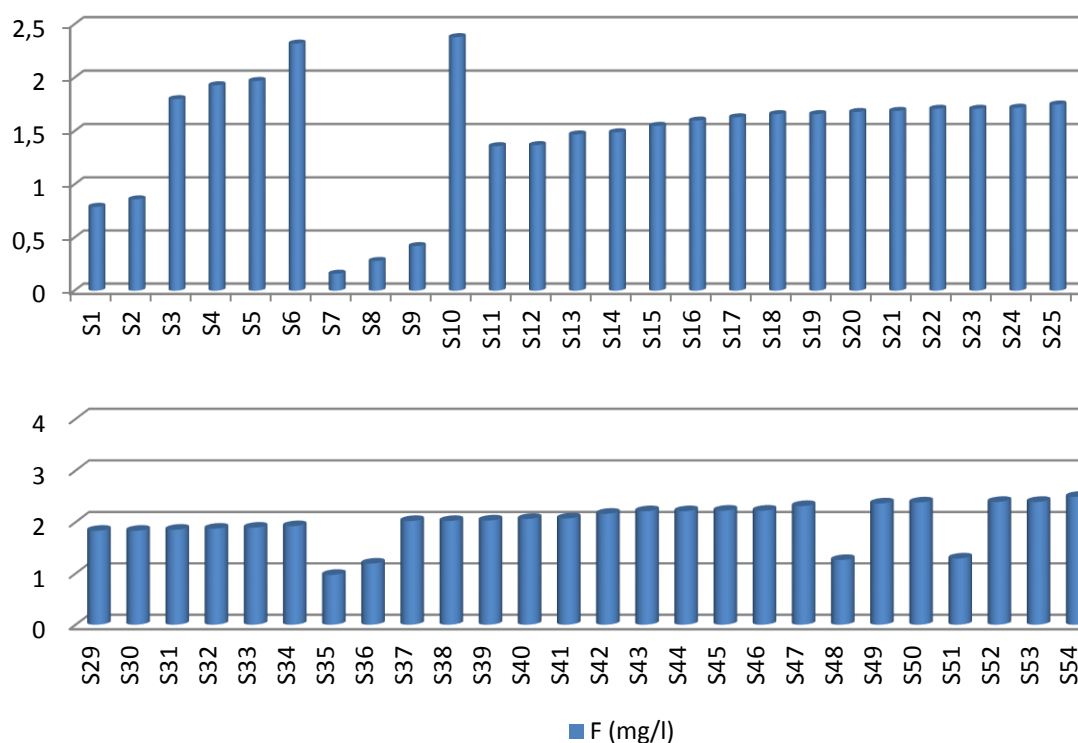


Fig.27 Répartition de fluor en mg/L dans les eaux des forages analysés de Tindouf

Dans certaines régions où la teneur en fluor des eaux de boissons est particulièrement élevée (Inde, Afrique du nord), les fluorures peuvent prendre un caractère endémique se traduisant par l'apparition de marbrures sur l'émail des dents, maladie dite « l'émail tachetée » appelé Darmouss en Afrique du Nord. A un stade plus avancé, on note l'apparition d'ostéoscléroses et d'ostéophytes pouvant entraîner une ankylose (cas de Niger où la population a été alimentée par une eau contenant plus de 4 mg/L de Fluor (Raymond, 1997 ; Kessabi, Hamliri, 1983).

Les résultats obtenus sont représentés dans la figure 28. Ces eaux des forages sélectionnées ont été classées en quatre groupes (Tableau a dans l'annexe, Fig. 28) :

- 6% des eaux analysées ont une faible teneur en fluor (0.1 à 0.5 mg/L).
- 20% des eaux analysées ont une teneur moyenne en fluor (0.5 mg/L à 1.5 mg/L), zone de très bonne qualité selon les normes algériennes et OMS.
- 38% des eaux analysées présentent un léger dépassement de la valeur tolérable 1.5 à 2 mg/L de Fluor.
- 36% des eaux analysées donnent une teneur en Fluor supérieure à la valeur maximale tolérable (toxique) (2 à 4 mg/L)

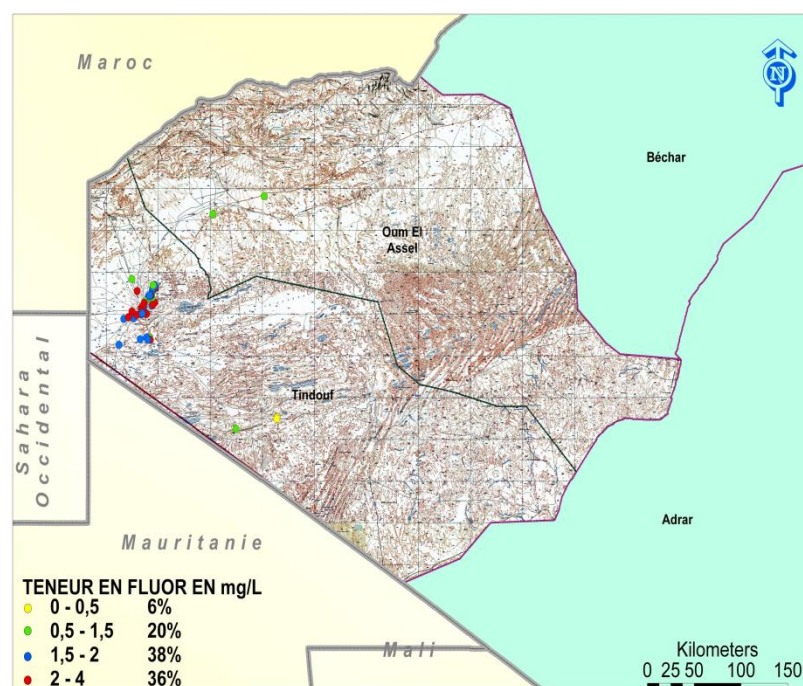


Fig. 28 Carte de teneur en fluor de la région de Tindouf

Table 12: paramètres physico-chimiques des échantillons étudiés, normes OMS (2011) et normes algériennes (1992)

constituants	pH	EC mS. cm ⁻¹	Ca mg.L ⁻¹	Mg mg.L ⁻¹	Na mg.L ⁻¹	K mg.L ⁻¹	Cl mg.L ⁻¹	SO ₄ mg.L ⁻¹	NO ₃ mg.L ⁻¹	HCO ₃ mg.L ⁻¹	TH (F°)	TAC (F°)	NO ₂ mg.l ⁻¹	F mg.L ⁻¹
minimum	6.15	1.08	45	45	60	3,5	86	180	3.2	107	44	09	0	0.16
maximum	7.77	4.34	222	180	575	25	870	875	120	360	101	30	0.45	3.31
overage	7.18	2.38	105	121.6	207.37	7.86	315	446	73.37	286.85	74.75	23.62	0.035	2.05
WHO (OMS) (2011)	6.5– 9.5	2500	100	150	200	10	250	250	50	/	200 ppm	/	0.2	1.5
N.A (1992)	6.5– 8.5	2280	75	150	200	10	200	200	50	/	100 ppm	/	0.1	0.8-1

II Représentation graphique des faciès hydro-chimiques

L'objectif de notre étude est d'identifier les faciès hydro-chimiques et d'avoir une indication sur les caractéristiques physico-chimiques des eaux des trois nappes de la zone étudiée. Pour atteindre cet objectif, nous avons traité les résultats en utilisant le Diagrammes de Piper.

Ce diagramme permet de représenter la moyenne de chaque paramètre analysé, pour les différents échantillons d'eau de puits de la région d'étude (Fig 29). Il est composé de deux triangles, permettant de représenter les faciès cationique et

anionique, et d'un losange synthétisant le faciès global. Les nuages de points concentrés dans un pôle représentent pour les différents échantillons d'eaux étudiés la combinaison des éléments cationiques et anioniques.

Le diagramme de Piper permet d'observer les différents types d'eau présents au sein des différentes nappes de notre région d'étude.

Il ressort des résultats ainsi obtenus que les eaux des forages étudiés soient particulièrement riches en bicarbonates avec dominance soit des chlorures ou des sulfates. Les concentrations en cations dans les eaux des puits étudiés révèlent que les teneurs en Na^+ et K^+ sont importantes et à moindre degré en Ca^{+2} et en Mg^{+2} . Ces divers éléments peuvent être mis en relation avec la diversité lithologique de la zone d'étude.

En effet, nous avons enregistré des valeurs élevées en bicarbonates par suite de la solubilisation facile et rapide des éléments des roches carbonatées ce qui leur permettent d'acquérir un caractère bicarbonaté-calcique (Venkatramanan et al.2015). Par ailleurs, au cours de son trajet souterrain l'eau s'enrichit progressivement en Cl^- et Na^+ en sont d'origine des SEBKHA dans cette région le cas de Abdellah (nappe viséenne supérieur) de type chloruré-sodique. Ceci explique la teneur élevée en ions sodium et chlorures dans certaines forages. L'origine des eaux de type sodique-potassique peut être liée à la dissolution des feldspaths tels que l'albite et l'orthose contenue dans le granite (Wildemeersch et al., 2010).

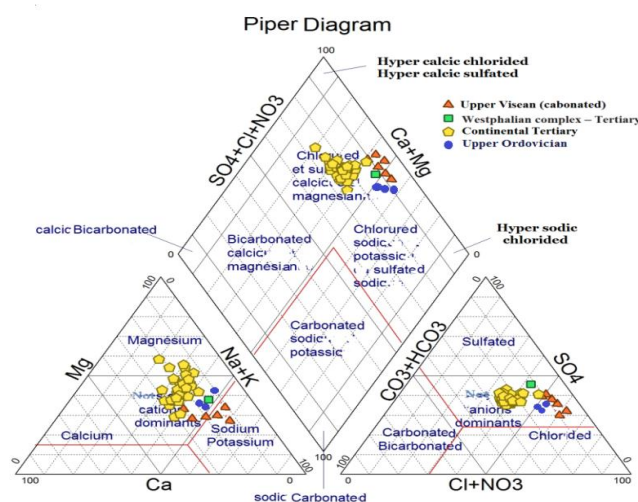


Fig. 29 Diagramme de Piper

III Matrice de corrélation

L'apport de la corrélation entre les paramètres physicochimique dans les eaux souterraines aide de comprendre certains phénomènes liés par l'interaction eau-roche. Elle permet de donner une approche sur l'origine commune de certains paramètres. On admet qu'une corrélation est significative, si la valeur du coefficient de corrélation (r) est comprise entre + 0,5 et 1 (relation positive) et -0,5 et -1 (relation négative).

III.1 Cas de la nappe Viséen supérieur

Ces corrélations montrent que les variations des charges ioniques dissoutes sont entièrement ou en partie liées des variations de teneurs de ces différents ions. Ceci indique également que ces différents paramètres ont tendance à évoluer concomitamment. La conductivité électrique (EC) est fortement corrélée au sodium (0.979) et chlorure (0.966) (Tableau 13). Il est à noter que la conductivité électrique décrit les sels inorganiques présents en solution dans l'eau tels que le chlorure de sodium (NaCl) dans les eaux de Hassi Abdellah. Les ions de sulfate possèdent une bonne corrélation avec la dureté. Ce qui montre que les ions SO_4^- proviendraient de formation gypseuse. On remarque que la majorité des éléments majeurs sont corrélés positivement entre eux. Les ions fluorures sont corrélés positivement avec la plupart des éléments chimiques. Ce dernier sa prouve que l'origine de fluor est de la dissolution des sels inorganiques par le contact eau-roche.

Tableau 13: Matrice de corrélation des éléments chimiques des eaux de la nappe Viséen supérieur

Variable	pH	EC	Ca	Mg	Na	K	Cl	SO4	NO3	HCO3	TH	NO2	F
pH	1												
EC	-0,422	1											
Ca	0,720	-0,329	1										
Mg	-0,746	0,752	-0,835	1									
Na	-0,337	0,979	-0,295	0,706	1								
K	-0,641	0,573	-0,805	0,783	0,477	1							
Cl	-0,279	0,966	-0,281	0,664	0,992	0,503	1						
SO4	-0,561	0,892	-0,336	0,774	0,797	0,569	0,746	1					
NO3	-0,152	0,081	-0,362	0,448	-0,004	0,185	-0,077	0,382	1				
HCO3	0,631	0,376	0,357	-0,079	0,393	0,005	0,450	0,224	0,067	1			
TH	-0,348	0,907	-0,144	0,665	0,872	0,312	0,816	0,932	0,323	0,359	1		
NO2	-0,096	0,501	0,148	0,054	0,597	0,026	0,633	0,160	-0,785	0,106	0,292	1	
F	-0,922	0,266	-0,881	0,777	0,171	0,722	0,121	0,445	0,395	-0,603	0,191	-0,222	1

III.2 Cas de la nappe Ordovicien supérieur

Cette matrice de corrélation montre que les sulfates présentent une forte corrélation avec Ca^{2+} (0,998), Na^+ (0,966), K^+ (0,994), Cl^- (0,985). De même que les chlorures avec Ca^{2+} (0,974), Na^+ (0,996) et K^+ (0,998). Les fortes teneurs de ces ions détectés dans les eaux de la nappe ordovicienne supérieure peuvent suggérer la dissolution des sels de sulfates et de chlorures. Les sulfates peuvent également provenir de la dissolution des minéraux sulfatés comme la pyrite ou la marcasite dans l'eau (Droubiet et al., 1976). Le fluor, les bicarbonate et les nitrates présentent une bonne corrélation entre eux, indiquant une origine commune. Il existe aussi une forte corrélation entre le pH et les ions de SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Cl^- (Tableau 14).

Tableau 14: Matrice de corrélation des éléments chimiques des eaux de la nappe ordovicienne supérieure

Variable	pH	EC	Ca	Mg	Na	K	Cl	SO4	NO3	HCO3	TH	TAC	NO2	F
pH	1													
EC	0,975	0,955												
Ca	0,997		1											
Mg	-0,940	-0,992	-0,912	1										
Na	0,970	1,000	0,950	-0,995	1									
K	0,996	0,991	0,987	-0,967	0,988	1								
Cl	0,988	0,998	0,974	-0,981	0,996	0,998	1							
SO4	1,000	0,970	0,998	-0,933	0,966	0,994	0,985	1						
NO3	-0,879	-0,751	-0,912	0,663	-0,738	-0,833	-0,795	-0,888	1					
HCO3	-0,946	-0,850	-0,968	0,779	-0,840	-0,914	-0,885	-0,952	0,986	1				
TH	0,984	0,919	0,995	-0,864	0,912	0,964	0,945	0,987	-0,950	-0,989	1			
TAC	-0,942	-0,843	-0,964	0,771	-0,833	-0,908	-0,879	-0,948	0,988	1,000	-0,987	1		
NO2	0,895	0,972	0,860	-0,994	0,976	0,932	0,953	0,887	-0,575	-0,703	0,802	-0,694	1	
F	-0,919	-0,808	-0,946	0,729	-0,796	-0,880	-0,847	-0,926	0,996	0,997	-0,975	0,998	-0,647	1

III.3 Cas de la nappe Tertiaire Continental (Hamada)

On remarque que la conductivité électrique (EC) est fortement corrélée au sodium (0,850), chlorure (0,908), sulfate (0,839) et dureté totale (0,806) (Tableau 15). Il est à noter que la conductivité électrique décrit les sels inorganiques présents en solution dans l'eau. Le sodium a une bonne corrélation au chlorure et sulfate indique une origine commune. Il existe aussi une mauvaise corrélation entre le fluor et les autres éléments chimiques, indiquant que l'origine de fluor est de source anthropique.

Tableau 15: Matrice de corrélation des éléments chimiques des eaux de la nappe Tertiaire Continental (Hamada)

Variable	pH	EC	Ca	Mg	Na	K	Cl	SO4	NO3	HCO3	TH	TAC	NO2	F
pH	1													
EC	0,090	1												
Ca	-0,039	0,469	1											
Mg	-0,154	0,411	-0,389	1										
Na	0,265	0,850	0,302	0,151	1									
K	0,472	-0,039	0,112	-0,439	0,146	1								
Cl	0,069	0,908	0,525	0,354	0,745	-0,122	1							
SO4	0,144	0,839	0,462	0,258	0,736	0,103	0,637	1						
NO3	0,276	0,498	0,251	0,235	0,417	-0,245	0,650	0,232	1					
HCO3	-0,199	0,073	-0,460	0,444	0,086	-0,147	-0,144	-0,046	-0,326	1				
TH	-0,168	0,806	0,456	0,640	0,423	-0,315	0,788	0,657	0,442	0,044	1			
TAC	-0,195	0,164	-0,392	0,454	0,164	-0,145	-0,071	0,051	-0,283	0,986	0,116	1		
NO2	0,041	-0,021	0,064	-0,105	0,047	-0,080	-0,022	0,006	-0,106	0,048	-0,056	0,022	1	
F	-0,045	0,186	0,089	0,078	0,129	-0,039	0,099	0,185	-0,002	0,248	0,143	0,258	-0,057	1

Partie B : Caractérisation de l'argile locale de Tabelbala la région de Bechar

I Caractérisation physico- chimique de l'argile étudiée

Afin de connaître les propriétés des argiles étudiées dans ce travail et d'élucider les mécanismes d'interaction adsorbant/adsorbat, une caractérisation physico-chimique la plus fine possible est nécessaire. C'est l'objectif principal de ce chapitre.

I.1 Analyse par la diffraction des rayons X (DRX)

L'étude radiocristallographique entamée dans le cadre de ce travail avait pour but de déterminer la composition minéralogique de l'argile locale étudiée. Les mesures ont été réalisées selon la méthode de poudre. Elle permet une analyse qualitative des minéraux présents dans une poudre sèche et désorientée. La figure 30 présente les diffractogrammes de cette argile qui a été échantillonnée dans la région de Tabelbala wilaya de Bechar.

D'après le diagramme DRX obtenu, des réflexions caractéristiques de kaolin ont été détectées à $2\theta = 12,39 ; 20,36 ; 23,11 ; 24,94$ et $39,37$. Ces pics correspondent au rapport entre les intensités des pics de la diffraction basale à (0 0 1) ($d=0,714$ nm), (11 0) ($d=4,35$ nm), (1 0 1) ($d=3,84$ nm), (0 0 2) ($d=3,566$ nm) et (0 0 2) ($d=3,570$ nm), respectivement (Žbik et al., 2010 ; Zhang et al., 2018). Nous soulignons aussi la présence du quartz et de l'illite comme minéraux associés.

Le kaolin présent dans l'argile locale est souvent rencontrée dans les sols et les milieux aquatiques naturels. Ce minéral appartient à la famille d'argile de structure TO. Il est caractérisé par la présence de cinq groupes fonctionnels : Les cavités siloxanes ditrigonales sur la face de la couche tétraédrique, les aluminols sur la face de la couche octaédriques, les groupes silanols, les groupes aluminols et les Sites (Al^{3+} , H_2O) acides de Lewis localisés en bordures des feuillets. Toutefois, les sites aluminols des bords du feuillet sont des sites accepteurs de proton et peuvent donc former des complexes avec les anions (Davis et Kent, 1990).

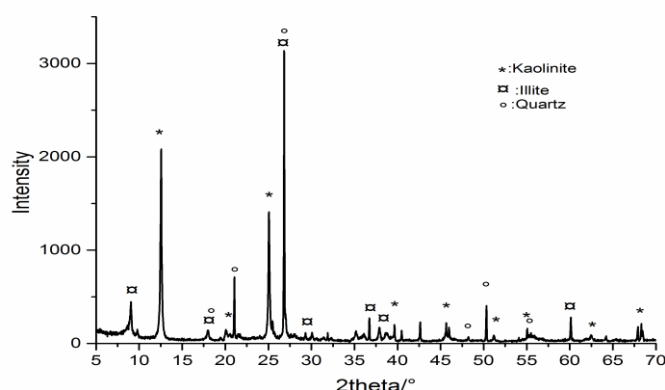


Fig. 30 Digramme de diffraction des rayons X de l'argile de Tabelbala

I.2 Analyse par spectroscopie Infrarouge Transfert de Fourrier (IRTF)

L'étude de l'argile par spectroscopie infrarouge FTIR a pour but de déterminer les différentes fonctions chimiques présentes à la surface de ce solide. Il s'agit d'une technique complémentaire qui se focalise en générale sur l'étude des échantillons à l'échelle moléculaire. Elle est souvent exploitée pour caractériser la nature des interactions adsorbant/adsorbat.

La figure 31 présente le spectre infrarouge de l'argile étudiée. Généralement Les bandes d'adsorption qui apparaissent dans la région 3700 à 3620 cm^{-1} correspondent aux vibrations des groupements hydroxyles structuraux caractéristiques de la kaolin (Farmer, 1974). La position exacte de ces bandes et leurs intensités varient selon la nature des liaisons des molécules. Elles se manifestent dans l'argile de Tabelbala vers 3619 cm^{-1} , 3649 cm^{-1} (OH externe) et 3690 cm^{-1} (OH interne).

Les bandes qui apparaissent approximativement vers 3430 cm^{-1} et 1630 cm^{-1} correspondent respectivement aux vibrations d'élongation et de déformation du groupement OH de l'eau adsorbée (Farmer, 1974 ; Horn, 1998). Elles se manifestent dans l'argile de Tabelbala vers 1648 cm^{-1} . Tandis que les bandes caractéristiques des vibrations de déformation de la liaison Si-O se situent entre 1000 et 500 cm^{-1} et les spectres infrarouges de cette argile montrent aussi les signaux correspondant à la vibration d'élongation de groupe Si-O-Si de kaolin à 1034 cm^{-1} (Bellamy, 1975 ; Onal, 2002).

Les spectres infrarouges de ce solide montrent aussi des signaux à 985, 836, 797, 674 et 508 cm^{-1} correspondant aux vibrations de déformation des liaisons Al-

OH-Al, Si-O-Al/Al-Mg-OH, cristobalite, Si-O-Mg et Mg-OH, respectivement (Onal, 2002). La bande caractéristique à 915 cm^{-1} n'est pas attribuée uniquement aux vibrations de déformation Al-OH-Al mais est également attribué à la présence de kaolin (Madejova et al., 1992). On remarque l'absence totale des bands caractéristiques des matières organiques, (2920 et 2850 cm^{-1}) pour la vibration d'élongation des liaisons C-H de la chaîne aliphatique, $1740\text{-}1720\text{ cm}^{-1}$ pour la liaison C=O d'esters) (Bellamy, 1975)

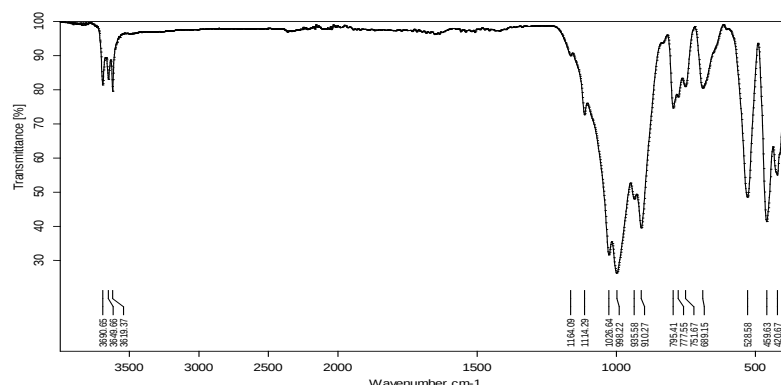


Fig. 31 Spectres IRTF de l'argile de Tabelbala.

L'étude réalisée par infrarouge est en bon accord avec les résultats révélés par les analyses de diffraction des rayons X. La présence de kaolin a été confirmée dans l'argile naturelle.

I.3 Analyse par Fluorescence des rayons X (FX)

Une analyse par Fluorescence X a été effectuée pour l'argile étudiée afin de déterminer leur composition chimique. Le tableau 16 regroupe la teneur des éléments chimiques présents dans l'argile locale. L'oxyde de silicium et L'oxyde d'aluminium sont logiquement les constituants majeurs pour le kaolin un pourcentage de 53,83 et 39,81 respectivement. Une faible teneur de l'oxyde de potassium, de fer et de titane a été observée. Les argiles riches en Aluminium peuvent être des bons candidats pour l'adsorption des anions comme le fluor grâce à l'affinité de ce dernier envers ces éléments (Agarwal et Shrivastav, 2002)

Tableau 16 : Résultat de la composition chimique de l'argile de Tabelbala

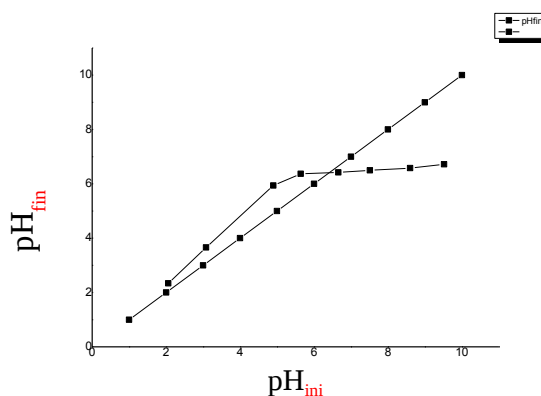
Composition chimique	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	SO ₃	TOT
(%)	53.83	39.81	1.150	0.15	0.46	0.01	0.67	2.39	0.18	1.27	<0.01	99.92

II Propriétés physico-chimiques des argiles

Les principales propriétés physico-chimiques de l'argile déterminées dans ce travail sont pH au point zéro charge, la capacité d'échange cationique (CEC) et la surface spécifique. Les valeurs de ces paramètres physico-chimiques sont présentées dans le Tableau 14.

II.1 Détermination du pH au point zéro charge (pH_{PZC})

Pour déterminer le pH au point zéro charge, On trace en premier lieu la courbe du pH final en fonction du pH initial et en second lieu la droite formée par pH initial égale à pH initial. Le point d'intersection entre les deux courbes correspond au pH_{PZC} de notre matériau. La surface est chargée positivement pour des pH inférieurs au pH_{PZC}, alors que, pour des pH supérieur la surface est chargée négativement. Selon la figure 32 :

**Fig. 32** Diagramme de détermination de pH_{PZC} de l'argile de Tabelbala

Le kaolin de Tabelbala a un point isoélectrique de 6,4 (Tableau 14). 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. D'après Smolik et Harman (1966), Le point de charge nulle des aluminosilicates (Al_2O_3 , SiO_2) a été estimé à un pH compris entre 6 et 7 et le pH_{pzc} de l'illite est 8. Notre argile présente un pH_{pzc} qui est relativement important dans cette gamme (6 – 7).

II.2 Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC)

La capacité d'échange cationique (notée CEC) correspond au nombre de charges négatives susceptibles de fixer des cations (Meunier, 2003). Elle s'exprime en cmol.kg^{-1} ou en milliéquivalents (meq) pour 100g. La mesure de la capacité d'échange cationique a été effectuée par la méthode de bleu de méthylène. La détermination de ce paramètre a été faite par la détection des taches sur un papier filtre. La capacité d'échange cationique des argiles de type kaolin est entre 3-15 meq/100g (Morel, 1996 ; Vasconcelos et al 2008). Notre argile présente une CEC de 08 meq/100g (Tableau 14) qui est relativement importante dans cette gamme, en comparaison avec un autre kaolin Algérien de Tamazert- Mila qui présente une $\text{CEC}=5$ meq/100g (Benguella, 2009), ceci est probablement dû à la présence de l'illite dans notre kaolin. Tandis que, le kaolin de la chine a une $\text{CEC}=12$ meq/100g qui a été déterminée par la même méthode

II.3 Détermination de la surface spécifique

La mesure de la surface spécifique a été effectuée par la méthode de l'apparition des taches de bleu de méthylène sur papier filtre. La première conclusion qu'on peut tirer de ce résultat c'est qu'elle est en accord avec les caractérisations physico-chimiques de l'argile déterminées précédemment. La surface spécifique de notre Kaolin est de $10.60 \text{ m}^2/\text{g}$ (Tableau 17) ; elle se situe bien dans l'intervalle de 5 – $20 \text{ m}^2/\text{g}$ qui correspond la surface spécifique totale des argiles de type kaolin selon Morel (1996) et Harrat (2007). Ce qui justifie la présence des minéraux non gonflants tels que le kaolin, l'illite et la muscovite. La surface spécifique de kaolin de la Chine est de $24 \text{ m}^2/\text{g}$ qui a été déterminée par la même méthode

Tableau 17 : propriétés physico-chimiques de l'argile de Tabelbala

pH_{pzc}	CEC (meq/100g)	Surface spécifique (m^2/g)
6.4	08	10.60

Partie C : l'adsorption des ions fluorure sur l'argile locale de Tabelbala de la région de Bechar

I L'étude de l'adsorption en batch

Les essais d'adsorption des ions fluorures sur le kaolin naturel de Tabelbala ont été réalisés selon la méthode du réacteur fermé « batch ». Plusieurs paramètres ont été étudiés à savoir le temps de la mise en équilibre, le pH, la masse du kaolin naturel utilisé, la température de la solution et l'effet de la présence d'autres ions générant l'adsorption de fluor. Les isothermes d'adsorption ont été modélisées en utilisant deux modèles empiriques : modèle de Langmuir et celui de Freundlich. Les résultats de la cinétique d'adsorption ont été analysés en appliquant les deux modèles cinétiques les plus utilisés dans la littérature : modèle du pseudo premier ordre et modèle du pseudo second ordre.

I.1 L'effet du temps de contact (cinétique de l'adsorption)

Il est essentiel d'évaluer le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre. En fait, une étude cinétique permet de déterminer la nature du processus. Dans ce travail, l'étude de la cinétique d'adsorption du système fluor/ kaolin a été réalisée pour une durée maximal de 350 min à température 28 ± 2 et à pH 5,8. La concentration initiale des ions fluorure a été fixée à 5 mg/L. L'agitation de la suspension se fait à l'aide d'un agitateur rotatif avec une vitesse de 200 rpm. La masse de le kaolini 10g/l. La figure 33 représente la variation de la quantité adsorbée de fluor par le kaolin de Tabelbala en fonction du temps. Les résultats obtenus révèlent que le temps nécessaire à l'équilibre est atteint au bout de 2 heures.

On observe que 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 fluorures est rapide : moins de 30 min. Ceci montre que la réaction de sorption est très rapide en raison d'interactions physico-chimiques spécifiques (ou d'affinité) avec la surface de l'adsorbant. Dans la deuxième phase, on assiste à une migration d'ions fluorures à partir de la surface vers les sites internes dans les pores.

Dans la dernière phase, c'est à dire, au-delà de 120 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 (Goswami et Purkait, 2011)

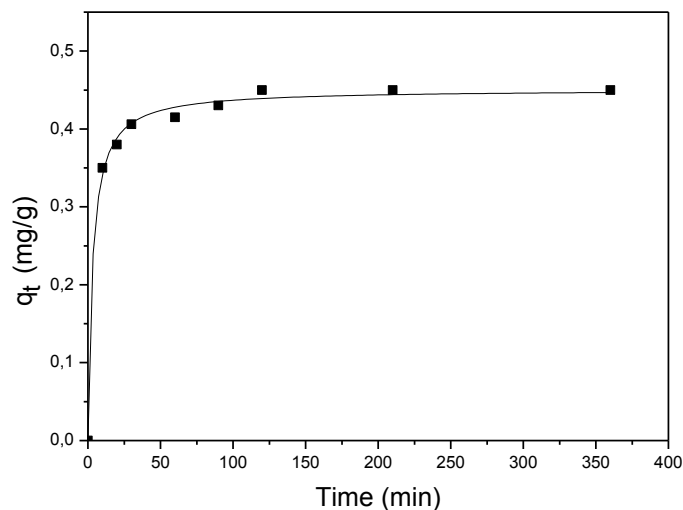


Fig. 33 Effet de temps de contact de l'adsorption de fluor par le kaolin naturelle

I.2 Effet du pH

L'effet du pH de la solution sur l'élimination du fluorure par l'argile a été abordé en utilisant les mêmes conditions que celles de l'étude cinétique. La concentration initiale des ions fluorures a été fixée à 5 mg/L. Le pH exploré varie de 2 à 12 en utilisant du HCl 0,1 N et du NaOH 0,1 N, la masse de l'adsorbant 10 g/l et la température 28 ± 2 ° C. Le temps d'agitation est celui correspondant au temps de la mise en équilibre.

Dans ce travail, nous avons mesuré le pH correspondant au point de zéro charge de kaolin de Tabebala qui est égale à 6,4. Selon la figure 34, qui représente la variation de l'adsorption de fluor en fonction du pH, on observe une forte adsorption à pH acide ($4,5 < \text{pH} < 6$). La surface de l'argile est chargée positivement, ce qui peut améliorer l'adsorption des ions fluorure. On a remarqué que la capacité d'adsorption était relativement constante lorsque le pH augmentait de 4,5 à 6, conduisant à des valeurs de 0,442 et 0,448 mg/g, respectivement (Fig. 34).

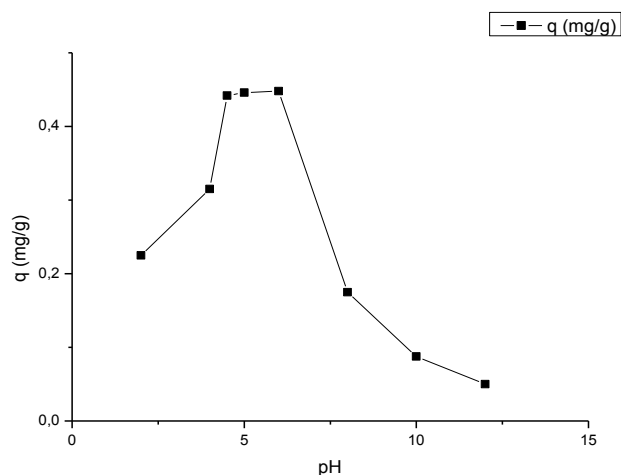


Fig. 34 Effet de pH sur l'adsorption de fluor par le kaolin naturel

Les argiles sont caractérisées généralement par la présence de trois principaux sites actifs localisés en bordure des feuillets, les deux groupements hydroxyles de surface qui sont les groupes silanols, les groupes aluminols et les acides de Lewis. Les groupes aluminols constituent les sites les plus favorables pour l'adsorption des anions vue la présence importante des atomes d'oxygène par rapport aux sites silanols (Farquhar, 1997). En milieu acide, ces sites sont caractérisés par une présence des groupements fonctionnels chargés positivement (AlOH_2^+) permettant la rétention des ions fluorures. Par contre en milieu basique la charge de ces sites devient négative ce qui entraîne une répulsion électrostatique entre ces sites et les ions fluorures.

La charge de surface des particules argileuses est un paramètre important permettant la compréhension des interactions électrostatiques qui règnent à leur surface. La charge de la surface est nulle à pH correspondante au point de zéro charge. A ce pH, où les charges positives et négatives se compensent, il n'y a pas d'interactions électrostatiques entre les particules. Pour des pH en dessous du pH_{pzc} , la charge de surface est positive alors que pour des pH en dessus de pH_{pzc} , la surface prend une charge globale négative (Tombácz et al., 2004). En outre, la présence des sites réactionnels sur les faces latérales des feuillets qui résultent de l'hydrolyse des liaisons aluminols Al-OH et silanols Si-OH . Ces deux groupements hydroxyles peuvent capter ou céder un proton selon le pH de milieu. Ces sites étant chargés positivement en milieu acide (site de bordure Si-OH^{2+}) et négativement en milieu

basique (Si-O^-) Ceci génère un excès de charges positives (pH acide) ou négative (pH alcalin) aux bords du feuillet (Tombácz & Szekeres, 2004).

À pH fortement acide, le fluorure pourrait exister de préférence sous forme de HF, et l'adsorption du fluorure dans l'argile naturelle pourrait être réduite de manière significative. À pH=2, la capacité d'adsorption a considérablement diminué jusqu'à 0,225 mg/g.

Cependant, la capacité d'adsorption a fortement diminué pour atteindre 0,05 mg/g à pH 12. La compétition entre les ions fluorure et hydroxyde peut être un autre phénomène qui réduit l'élimination des ions fluorure de l'eau par Tor (2006) et Nan et al. (2010). Dans les solutions fortement alcalines (pH=12), le fluorure pourrait exister de préférence sous forme de NaF du fait de l'ajout de NaOH dans la solution. À un pH supérieur à 6,4 (pH_{PZC}), l'adsorption diminue en raison de la répulsion électrostatique entre la charge négative de la surface de l'argile et la charge négative d'ions fluorure.

Une observation similaire a été rapportée par d'autres études. Dans la littérature, d'après l'étude de Kau et al. (1998), les meilleurs rendements de défluoruration par des argiles sont obtenus à pH 6. Les résultats montrent que les valeurs de q_m (capacité maximale d'adsorption), à pH 6, font apparaître une meilleure capacité d'adsorption sur la bentonite calcique. Elle est de l'ordre de 64,6 mg/g pour cette bentonite alors qu'elle se situe à 4,76 mg/L pour le Kaolin de la Caroline du sud et de 3,49 mg/g pour le Kaolin de l'Australie. Goswami et Purkait (2011) ont observé une augmentation de pourcentage d'élimination des fluorures (de 35% à 84%) à la surface de la pyrophyllite avec une augmentation du pH de 2,8 à 4,9. Le point de charge nulle (pH_{PZC}) pour la surface de pyrophyllite était à pH 5,12.

I.3 Effet de masse du kaolin naturel de Tabelbala

Afin d'optimiser la masse de kaolin de Tabelbala pour l'élimination des ions fluorures, l'étude a été effectuée avec différentes de masses de kaolin variant de 1 mg/L jusqu'à 10 mg/L avec une concentration initiale des ions fluorures correspondante constante de 5 mg/L, dans un pH 5,8, durant 180 minutes et pour un volume de 100 mL. Les courbes représentant la variation du pourcentage et la quantité

absorbée d'élimination du fluor dans la solution en fonction de la masse de kaolin naturelle sont représentées par la Figure 35.

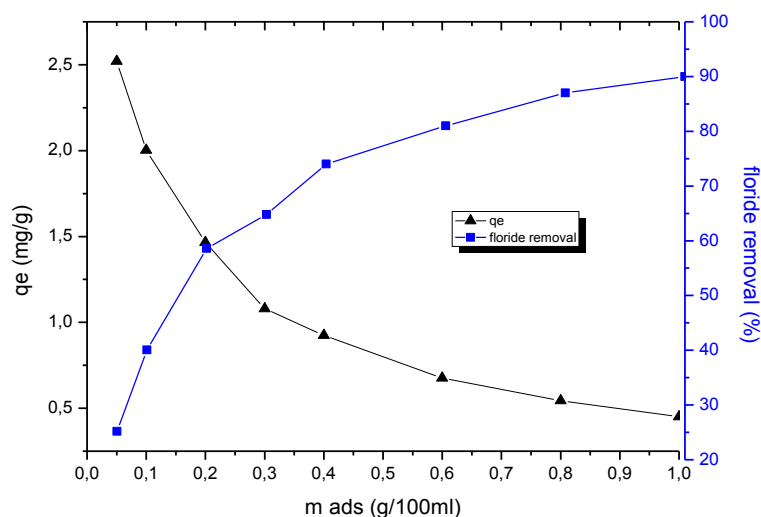


Fig. 35 la variation du pourcentage et la quantité absorbée d'élimination du fluor dans la solution en fonction de la masse de kaolin naturelle

D'après cette figure, on observe que l'élimination du fluorure augmente de 46% à 90% et que la quantité résiduelle diminue de 2,83 à 0,45 mg / g lorsque la masse d'adsorbant augmente de 0,1 à 1 g, respectivement. Dans les mêmes conditions opératoires (avec la même dose de 10 g/L et la même concentration initiale de 5 mg/L), des résultats similaires ont été observés pour l'adsorption de fluor sur la chitosane modifiée (20% lanthane/chitosane) (Sanjay et al., 2007). Aneza et al. (2013) avaient évalué une forte élimination de fluor par un pourcentage de 95% sur l'alumine modifiée, immobilisée et activée (MIAA). Jenish et Methodis (2011) ; Aneza et al. (2013) et Sanjay et al. (2007) avaient remarqué une bonne adsorption de fluor de pourcentage d'élimination de 85, 84 et 65% sur les feuilles de Thé, charbon du bois activé et la bentonite modifiée (10% lanthane/bentonite), respectivement. Tandis que, Srimanth et al. (2009) avaient observé une faible élimination de pourcentage de 28% sur la poudre de blanchiment (CaOCl_2). Cela montre clairement que le kaolin de Tabelbala est parmi les meilleurs adsorbants de fluor.

I.4 Effet de la température

L'adsorption est un processus qui peut être exothermique ou endothermique. A cet effet, nous avons suivie l'impact de la température sur l'adsorption des ions fluorures sur le kaolin locale. Nous avons adopté le même protocole expérimental à pH=5,8. L'agitation des suspensions a été faite à l'aide d'un incubateur pendant 180 min pour les températures suivantes : 30, 45 et 50 °C. La figure 36 représente les courbes de variation de la quantité adsorbée des ions fluorures par le kaolin en fonction du temps pour les trois températures étudiées. Selon cette figure, On observe que la quantité adsorbée du fluor augmente légèrement avec la température ce qui reflète la nature endothermique de l'adsorption.

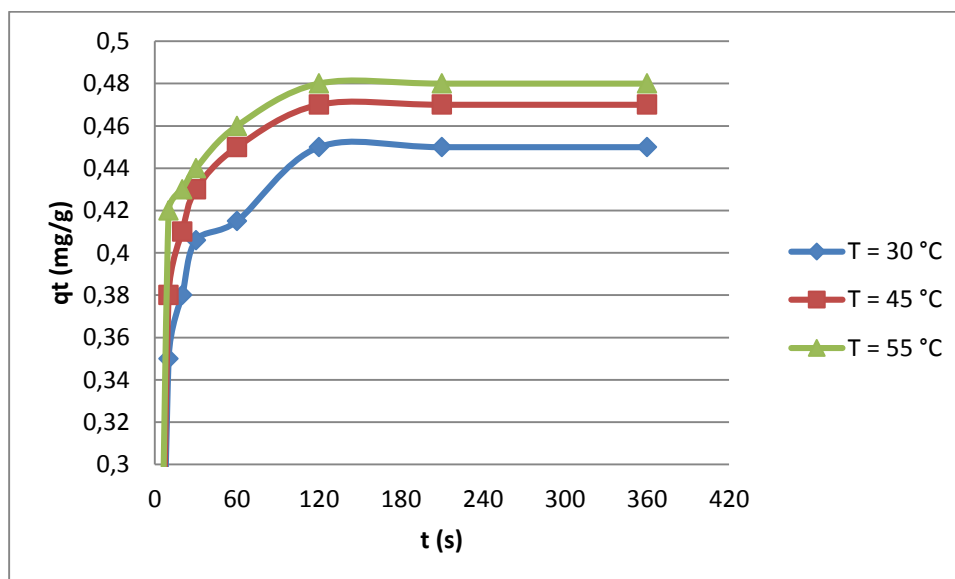


Fig. 36 Effet de la température sur l'adsorption de fluor par le kaolin naturel

I.4.1 L'étude thermodynamique

La détermination des paramètres thermodynamiques est très importante pour mieux comprendre l'effet de la température sur l'adsorption. Elle permet aussi en principe de prédire la force des liaisons entre l'adsorbant et l'adsorbat.

Les variations de l'énergie libre de Gibbs (ΔG^0), l'enthalpie (ΔH^0), et l'entropie (ΔS^0) pour le processus d'adsorption sont obtenues par les équations suivantes (Jain, 2004) :

$$\text{Log (a } q_e/C_e) = (\Delta S^0/2.303R) + (- \Delta H^0/2.303 RT) \quad (20)$$

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad (21)$$

Où

a : la masse de l'adsorbant (g/l)

R : la constante de gaz parfait ($8,314 \times 10^{-3}$ kJ /mol.K).

T : la température (K)

Le tracé de $\log(a q_e/C_e)$ en fonction $1/T$ donne une droite de pente $(-\Delta H^0/2.303R)$, et une ordonné à l'origine $\Delta S^0/2.303R$ (fig. 37). Les valeurs obtenues sont présentées dans le tableau 18.

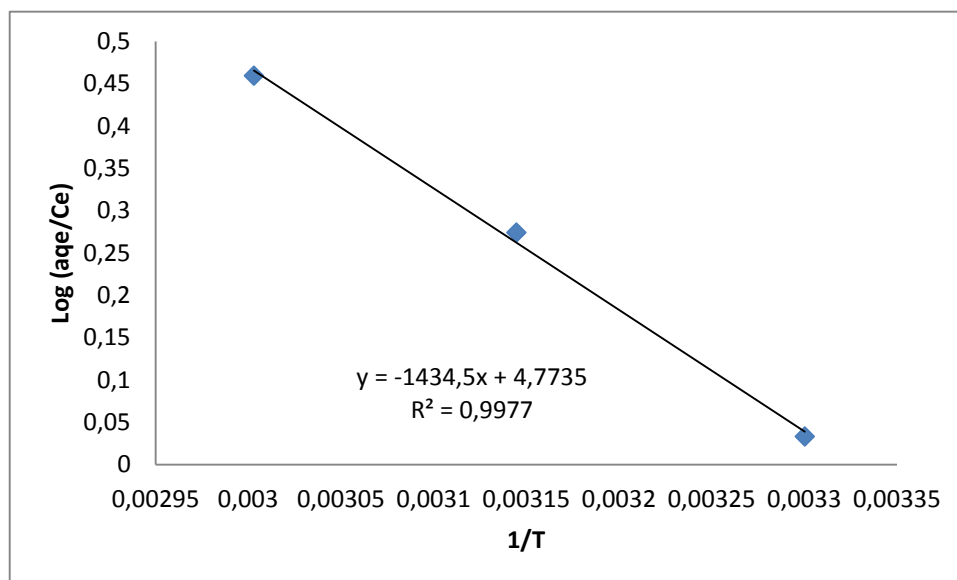


Fig.37 Représentation de la variation du Log (a qe/Ce) en fonction de (1/T) pour l'adsorption de fluor par le kaolin naturel

Les valeurs négatives de l'énergie libre de Gibbs (ΔG^0) augmentent avec l'augmentation de la température, ce qui indique la faisabilité et la spontanéité du procédé d'adsorption des ions fluorures par le kaolin de Tabelbala, tandis que la valeur positive de l'enthalpie (ΔH^0) suggère que le processus de sorption est endothermique. La nature endothermique de la réaction explique pourquoi la valeur de (ΔG^0) devient plus négative avec la montée en température. Les valeurs de l'entropie positives (ΔS^0) indiquent 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. Les résultats trouvés dans ce travail sont en accord avec d'autres travaux antérieurs sur l'adsorption des ions fluorures par les argiles telles que Mg/Al/Fe double couches d'hydroxides (Ma et al., 2011), magnésium incorporé dans la bentonite (Thakre et al., 2010), attapulgite (Zhang et al., 2009), kaolin micronisé (Meenakshi et al., 2008) et pyrophyllite (Eskandarpour et al., 2008).

Tableau 18 : paramètres thermodynamiques de l'adsorption de fluor par le kaolin

T (°C)	ΔH° (kJ/ mole)	ΔS° (kJ/ K mole)	ΔG° (kJ/ mole)
30	27.466	91.4	-0.227
45			-1.60
55			-2.97

I.5 L'effet de la présence des autres ions sur l'adsorption

Les eaux souterraines de la région de Tindouf contiennent plusieurs ions compétiteurs tels que NO_3^- , Cl^- , Na^+ , SO_4^{2-} et CO_3^{2-} , qui ont un effet sur l'adsorption. Il est très important d'évaluer l'effet de ces ions sur l'adsorption du fluor par le kaolin naturel de Tabelbala.

Dans cette étude, on a préparé des eaux synthétiques de mêmes caractéristiques physico-chimiques que les eaux naturelles de Tindouf par la dissolution de différentes quantités appropriées des sels de sodium de nitrate, de chlorure, de sulfate et de carbonate.

Des expériences d'adsorption ont été effectuées en ajoutant 50 à 300 mg/L de nitrate, chlorure, sulfate et ions carbonates en des solutions de 5 mg/L de fluorure. Ensuite, 10 g / L d'argile naturelle de Tabelbala ont été ajoutés à chaque réacteur. L'étude d'adsorption a été réalisée dans les mêmes conditions expérimentales à pH= 5,8, température de $28 \pm 02^\circ \text{C}$, temps de contact de 3 h et vitesse d'agitation de 200 rpm. La figure 38 représente l'effet de la présence de ces ions sur l'adsorption de fluorures par le kaolin naturel. D'après cette figure, aucun effet remarquable n'a été détecté sur l'adsorption de fluor à la présence des ions nitrate et chlorure. Des observations similaires ont été rapportées par Eskandarpour et al. (2008).

En revanche, la présence des carbonates et les sulfates diminuent la capacité d'adsorption de fluorures sur ce kaolin. L'élimination du fluorure diminue en

présence d'ion sulfate peut être attribuée à l'augmentation de la force ionique qui augmente les attractions électrostatiques entre l'ion sulfate et les sites actifs présents à la surface de l'argile (Onyango et al., 2004). La capacité d'adsorption du fluorure diminue en présence d'ion carbonate peut s'expliquer par la compétition sur les sites d'adsorption entre les ions fluorures et carbonates et peut également être dû à la forte affinité des ions carbonate à la surface de l'argile. Des résultats similaires ont été rapportés par Nan et al. (2010), Kagne et al. (2008) et Abhijit et al. (2011), où l'élimination efficace du fluorure n'est pas considérablement influencée par les chlorures, les nitrates et les sulfates, mais est notamment influencée par les carbonates.

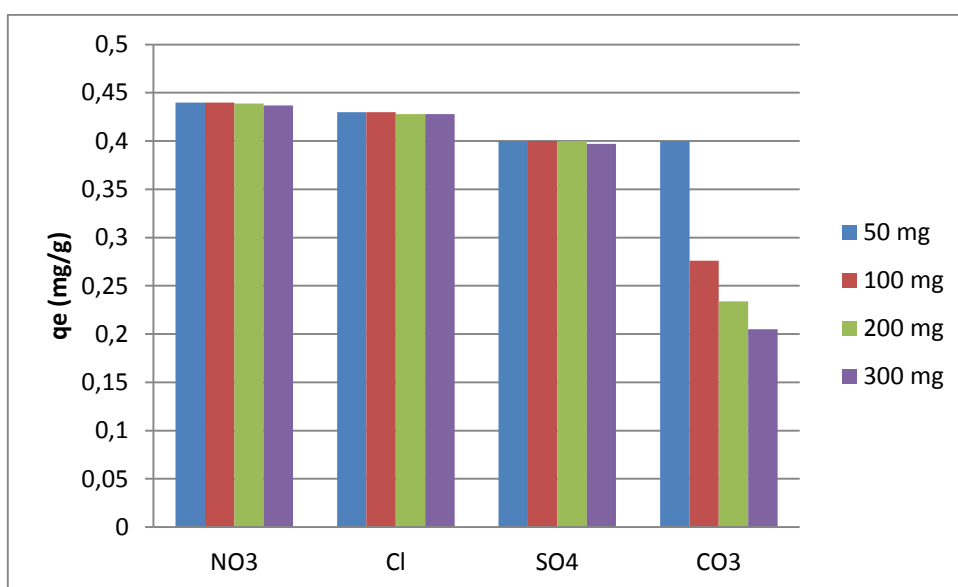


Fig.38 Effet de la présence des autres ions sur l'adsorption de fluor par le kaolin naturel

I.6 Modélisation des isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est un outil simple mais il joue un rôle très important pour la compréhension des mécanismes d'adsorption et pour accéder au meilleur adsorbant dans le but d'une application à grand échelle. On a examiné les deux modèles les plus largement utilisés dans ces systèmes tels que modèles de Langmuir et Freundlich. Le but principal est de déterminer la capacité d'adsorption de l'argile étudié et le modèle que suit le système d'adsorption fluor/kaolin.

Afin d'étudier l'équilibre dans le processus de sorption de fluor par le kaolin locale, les expériences ont été menées avec des différentes concentrations initiales de F^- allant de 5 à 100 mg/L à une température de 28 ± 02 , une dose de 10 g/L de kaolin locale, pH=5,8, et un temps de contact de 3 h ont été utilisés pour cette étude.

Les résultats de l'application de l'isotherme de Freundlich et de Langmuir pour les résultats expérimentaux sont présentés dans la figure 39. L'analyse de la régression non linéaire des modèles utilisés dans cette étude, montre que l'ensemble des valeurs expérimentales (Tableau 19) peuvent être interprété par les deux modèles de Freundlich et Langmuir avec des coefficients de corrélation supérieurs à 0,9. Néanmoins, le modèle de Freundlich décrit mieux les résultats expérimentaux avec un coefficient de corrélation égale à 0,984. Ce qui montre que la surface de l'adsorbant est hétérogène.

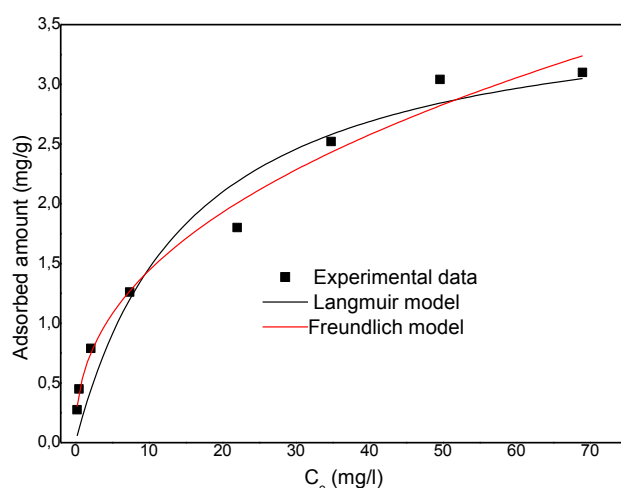


Fig.39 Isothermes de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption de fluor par le kaolin naturel

Tableau 19 : Constantes des isothermes de Freundlich et Langmuir pour l'adsorption du F^- sur le kaolin de Tabelbala

Freundlich model			Langmuir model		
K	$1/n$	R^2	q_0	b	R^2
$(mg/g.(mg/L)^n)$			(mg/g)	(L/mg)	
0.548	0.419	0.984	3.74	0.064	0.938

On peut conclure que le kaolin possède une efficacité d'adsorption de fluor plus importante. Cette efficacité provient de la structure de ce minéral argileux qui est constituée d'une alternance de feuillets octaédrique et tétraédriques ce qui permet aux sites réactifs aluminols de la couche octaédrique d'être mieux exposés. Le kaolin possède en outre la surface latérale la plus importante, ce qui signifie que les sites Al-OH de la couche octaédrique sont plus nombreux et vont être plus exposés et par conséquent plus réactifs. Contrairement aux autres argiles (illite et montmorillonite) qui appartiennent aux minéraux de types 2 :1 formé par une couche octaédrique d'aluminium située entre deux couches tétraédrique de silice, les sites Al-OH sont masqués par les deux couches tétraédriques de silice non réactive (Derjaguin et Landau, 1941).

Cette étude a montré que les données expérimentales ont été bien décrites au modèle de Freundlich. Les constantes de ce modèle d'adsorption par le kaolin local étaient de $K=0.548$ et de $n=2.386$. Ces valeurs sont dans une fourchette excellente pour l'adsorption de fluor lorsqu'on les compare à d'autres adsorbants argileux naturels tels que la montmorillonite et latérite (Tableau 20).

Tableau 20 : les constantes d'isotherme de Freundlich pour l'adsorption de fluor sur différents adsorbants

adsorbant	K	n	Référence
Argile rouge neutre (en poudre)	1.14	1.29	Cengeloglu et al. (2002)
Argile rouge activée par l'acide (en poudre)	5.06	1.97	Cengeloglu et al. (2002)
Montmorillonite	0.26	1.77	Tor (2006)
Latérite	0.13	1.70	Sarkar et al. (2006)
boue résiduaire	1.04- 10.79	1.79- 2.29	Kemer et al. (2009)
Alumine	0.42	3.87	Maliyekkal et al. (2006)
Grains d'argile rouge	0.851	2.082	Zhang et al. (1998)
Grains de bentonite traitée par l'acide	0.094	2.082	Ma et al. (2011)
Pyrophyllite	0.737	0.244	Kim et al. (2013)
Kaolin de Tabelbala	0.548	2.386	Cette étude

I.7 Modélisation cinétique

Afin d'étudier la cinétique de sorption du fluor, deux modèles cinétiques, à savoir pseudo premier ordre et pseudo-second ordre ont été utilisés dans cette étude.

I.7.1 Le modèle pseudo-premier ordre

A partir de courbe $\log(q_e - q_t)$ vs t (voire équation 14 en matériels et méthodes partie C), on observe que le modèle pseudo-premier ordre est applicable pour les premiers 30 min (Fig. 40). Ho et McKay (1999) ont rapporté que les données de la sorption ont été bien représentées par le modèle pseudo-premier ordre seulement dans la première étape où la rapidité de sorption a eu lieu, confirmant que ce n'était pas approprié d'utiliser ce modèle cinétique pour prévoir la cinétique de l'adsorption de fluorure sur le kaolin de Tabelbala. La constante de vitesse k_1 et la capacité calculée à l'équilibre de l'adsorption $q_{e,cal}$ obtenues à partir de la pente et intercepte de la droite sont données dans le tableau 18. La valeur du coefficient de corrélation R^2 était de 0,9282. La valeur calculée $q_{e,cal}$ et la valeur expérimentale $q_{e,exp}$ ne sont pas similaires, montrant que la cinétique de cette adsorption n'a pas suivi le modèle pseudo premier ordre.

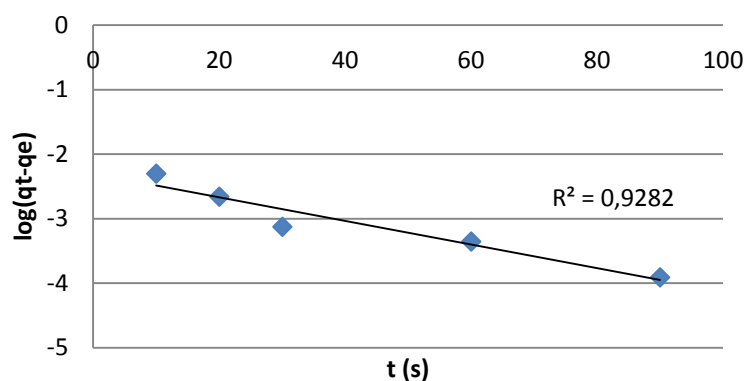


Fig. 40 Modélisation Pseudo premier ordre de la cinétique d'adsorption du fluor par le kaolin naturel

I.7.2 Le Modèle Pseudo-second ordre

En traçant t/q_t en fonction de t de l'équation de ce modèle (voire équation 14 en matériels et méthodes partie C) une ligne droite est obtenue (Fig. 41). La constante de vitesse k_2 et la capacité de l'adsorption calculée à l'équilibre $q_{e,cal}$ obtenues à partir de l'intercepte et de la pente de droite sont données dans le tableau 21.

Le coefficient de corrélation est proche de l'unité. En outre, la valeur de $q_{e,cal}$ montre un bon accord avec celle des données expérimentales. Ces données confirment que le modèle cinétique pseudo-second ordre est le plus fiable pour décrire l'adsorption de fluor par le kaolin naturel. Ce qui est en bon accord avec des travaux antérieurs cités dans la littérature (Goswami et Purkait, 2011 ; Guo et Reardon, 2012).

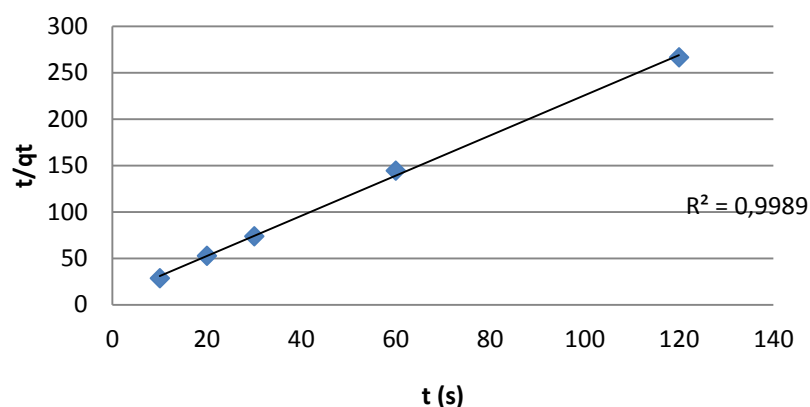


Fig. 41 Modélisation Pseudo second ordre de la cinétique d'adsorption du fluor par le kaolin naturel

Tableau 21 : Paramètres calculés selon le modèle du premier ordre, modèle du second ordre de l'adsorption de fluor par le kaolin de Tabelbela

	Modèle Pseudo premier ordre			Modèle Pseudo second ordre		
$q_{e,exp}$ (mg/g)	K_1 (mn ⁻¹)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	R^2	K_2 (g/mg.mn)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	R^2
0.450	0.042	0.100	0.9282	0.496	0.463	0.9989

Lorsqu'un système obéit au modèle du pseudo premier ordre, le mécanisme d'adsorption est souvent régi par le mode de diffusion alors que le modèle du pseudo-second ordre est basé sur l'hypothèse que le mécanisme d'adsorption est de nature chimique (chimisorption) mettant en jeu des forces de valence par le partage ou l'échange d'électrons entre le solide et le soluté. L'interaction et la rétention du soluté serait donc forte (Ho et McKay, 1999).

Partie D: Etude de défluoruration des eaux de boisson de Tindouf par la filtration membranaire (osmose inverse dans la station de déminéralisation)

L'eau brute provient des forages existants et elle est, ensuite, refoulée jusqu'au bassin d'eau brute. Le débit provenant de chaque forage sera ajusté manuellement en agissant sur les vannes correspondantes afin d'avoir un débit total des eaux brutes de 10500 m³/j.

I Etapes de traitement

I.1 Pré chloration

Un pré chloration est prévu par injection d'eau de javel. Ce dernier est injecté avant de pomper les eaux des forages dans le réservoir d'eau brute. L'injection se fait par une pompe doseuse à partir d'une station de dosage d'eau de javel.

I.2 Filtration sur sable

I.2.1 Pompe de Gavage

La pompe de gavage est la première étape d'alimentation de la ligne des filtres à sable, cette pompe est dimensionnée de façon que la ligne fonctionne avec son débit nominal et une pression adéquate pour vaincre les pertes de charges le long du circuit. L'aspiration de la pompe se fait directement du réservoir d'eau brute (fig. 42)



Fig. 42 Photo de la pompe de gavage

I.2.2 Filtres à sable

Une batterie de filtre à sable sous pression (4 filtres par ligne) (fig. 43) est prévue pour améliorer l'indice de colmatage, bien que l'eau soit une eau de forage elle est naturellement filtrée. Elle possède des caractéristiques physiques bonnes (pas de matières en suspension, une bonne turbidité). Ces filtres travaillent d'une manière automatique par un jeu de vannes pneumatiques qui s'ouvrent et se ferment suivant le besoin de processus. Le colmatage de ces filtres est contrôlé par la mesure de pression différentielle qui déclenche automatiquement leur lavage en cas où cette pression atteint le point de consigne.



Fig. 43 Photo des filtres à sable

I.2.3 Lavage des filtres

Le lavage des filtres à sables se fait en plusieurs étapes, les deux étapes importantes sont :

I.2.3.1 Brassage avec de l'air

Une soufflante d'air est prévue pour injecter de l'air dans le lit de sable à contre-courant pour fluidiser le lit et faciliter le détachement des matières retenues par le filtre.

I.2.3.2 Lavage avec de l'eau

Une pompe de lavage est prévue pour injecter à contre-courant l'eau qui provient du réservoir 40m³, cette eau entraîne les matières retenues sur le lit de sable

et l'envoi vers le drainage le lavage s'arrête lorsque l'eau sera limpide. Ce cycle de lavage sera déterminé en phases et en temps lors de mise en service.

I.3 Acidification

A sa sortie du filtre à sable l'eau sera dirigée vers les étapes de traitement. Une injection d'acide sulfurique pour correction de pH est prévu en cas de nécessité puisque l'eau est déjà acidifié au début. L'injection se fait par une pompe doseuse à partir d'une station de dosage d'acide sur la conduite principale de la ligne des filtres à cartouche

I.4 Dosage du séquestrant

Pour protéger les membranes de précipitation des sels, une injection d'antitartre (séquestrant) et des réducteurs est prévue. L'injection se fait par une pompe doseuse à partir d'une station de dosage de Séquestrant sur la conduite principale de la ligne des filtres à cartouche (fig. 44)



Fig. 44 Photo de la pompe injection d'antitartre (anti scalant)

I.5) Filtration sur cartouche

Une filtration sur cartouche est prévue afin de mieux protéger les membranes contre les matières en suspension. Les cartouches seront soit thermo soudé soit en fils bobiné avec un seuil de 5μ (fig. 45). La différence de pression qui sera mesurée sert comme indicatif pour le contrôle du colmatage des filtres.



Fig. 45 Photo des filtres a cartouche

I.6 Pompage Haute pression

Afin de vaincre la pression osmotique et garantir une production d'eau osmosée, une pompe aspire l'eau à partir des filtres à cartouches et le porte à une pression adéquate pour traverser le train des membranes (fig. 46). Cette augmentation de pression sera réglée de façon à produire la quantité d'eau nécessaire.



Fig. 46 Photo de pompe haute pression

I.7 Filtration membranaire (osmose inverse)

I.7.1 Unité d'osmose inverse

I.7.1.1 Le premier Etage

Les membranes réalisées dans cette station sont de type osmose inverse en polyamide (modèle Toray TM 720D-400), de forme spirale et de surface 37 m^2 (fig. 47)



Fig. 47 Photo d'une membrane d'osmose inverse

Les membranes de l'unité d'osmose inverse sont mises en deux étages de type série de 24 tubes (fig. 48) (chaque tube contenant 07 membranes) pour atteindre un taux de conversion totale de 75%.

Le premier étage comprend 24 U tube/U 7 mbrn. La pression à l'entrée est de 10 bar et celle à la sortie est de 8 bar ($\Delta P = 1.5$ à 2 bar). Le flux entrant sera divisé en deux flux, eau osmosée ou perméat et eau saumâtre (concentrât ou rejet)

I.7.1.2 Deuxième Etage

Le deuxième étage travaille en série avec le premier, il reçoit le rejet du premier étage pour produire encore de l'eau osmosée. La production du deuxième étage sera regroupée avec la production du premier étage pour donner la production totale de la ligne d'osmose inverse.



Fig. 48 Photo d'un étage d'osmose inverse

I.7.2 Station de rinçage

Après chaque arrêt de la ligne et afin de protéger les membranes d'osmose inverse une station de rinçage des membranes par de l'eau osmosée est prévu. L'eau est aspirée à partir de la bache de rinçage et refoulé par la pompe de rinçage sur les membranes pendant un temps bien déterminé pour les laisser imbibées dans l'eau propre.

I.7.3 Station de nettoyage chimique

Une station de nettoyage chimique est prévue pour un éventuel nettoyage chimique des membranes en cas de colmatage. Ce nettoyage se fait à partir d'une bache de préparation de produits chimiques pour un nettoyage soit acide soit basique et avec des pompes prévues pour cet effet. Le nettoyage se fera lorsqu'on atteint une différence de pression consigne soit pour le premier étage ou pour le deuxième.

I.8 Eau traité de consommation (le mélange)

L'eau osmosée produite par les deux lignes sera mélangée avec de l'eau de filtre à sable pour éviter la légèreté d'eau osmosé et avoir une salinité n'excédant pas les 600 ppm, Ces eaux sont stockées dans les réservoirs pour être distribuées vers la ville.

I.9 désinfection

L'eau de production qui sera distribuée vers les citoyens sera désinfectée par injection d'eau de javel afin de le rendre potable. L'injection de l'eau de javel se fait à travers une pompe doseuse à partir d'une station de dosage de javel.

II Résultats des analyses des échantillons

D'après les résultats obtenus, nous remarquons que le pH de l'eau brute est de l'ordre de 7,45, cette valeur est conforme aux normes de l'OMS (6,5 – 8,5), ainsi que pour la dureté totale (94 F°), Concernant la conductivité électrique a été très élevées (4,08 ms/cm), L'eau brute de cette station est très minéralisée (2529,6 mg/L), cela revient de la teneur élevée en calcium, bicarbonates, sulfates et en chlorures (fig. a dans l'anexe). La teneur en fluorures ainsi est élevée (2.05 mg/L) par rapport aux normes de l'OMS.

Les résultats obtenus des analyses de l'eau traitée, montrent une diminution de tous les paramètres physicochimiques. Un pH qui tend vers la neutralité (7,09), une CE faible (1, 41 ms/cm), une minéralisation très réduite (133,61), une dureté de l'ordre de 10,7 F° et la diminution de toutes les concentrations des ions (fig. b dans l'annexe)

Les résultats de dosage du fluor au niveau de plusieurs équipements de cette station sont représentés dans le Tableau 22 et la figure 49. D'après cette figure nous avons constaté que la station de déminéralisation a un bon rendement de 98% pour la minéralisation. On remarque bien que cette station est favorise la réduction de fluor qui se trouve au-delà des normes. Des petites quantités de fluor, sous formes des précipités tel que CaF_2 dans la matière en suspension, ont été éliminées au niveau de la filtration sur sable et sur cartouche

Généralement on a vu que le taux de fluor est réduite à partir de 2,05 mg/L dans l'eau de brute jusqu'à 0,05 mg/L dans l'eau de osmosée (E4). Aussi on remarque que la valeur de fluor est élevée relativement dans l'eau de consommation (0.68) car l'eau osmosé a été mélangée avec une quantité calculée d'eau de filtre à sable pour éviter la légèreté d'eau osmosé.

Tableau 22: teneur en fluor des différents équipements de la station de déminéralisation.

Echantillon	E1	E2	E3	E4	E5
F ⁻ (mg/L)	2,05	1.98	1.82	0,05	0,68

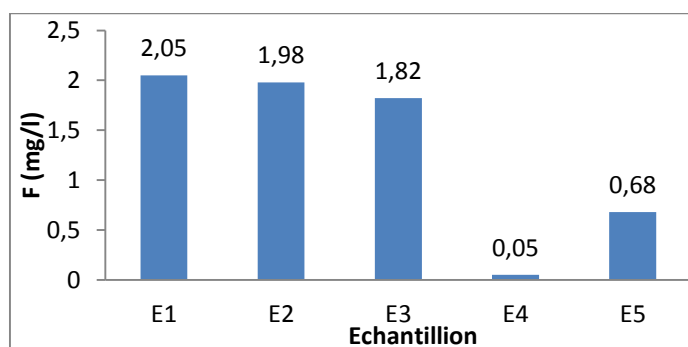


Fig. 49 Teneur en fluor après les différents équipements de la station de déminéralisation de Tindouf

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

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

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

Conclusion générale et perspectives

La problématique de l'élimination de l'excès d'ions fluorure présents dans les eaux de forages destinées à la consommation humaine peut être résolue. 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 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 l'osmose inverse s'avère à l'heure actuelle être le seul traitement efficace pour réaliser une défluoruration sélective des eaux saumâtres hyperfluorées.

L'adsorption et la filtration membranaire restent conditionnées par la qualité physicochimique de l'eau à traiter, la simplicité du procédé et la situation socioéconomique du pays concerné. Confrontés à ces exigences, nous avons axé notre travail sur l'étude du pouvoir défluorant de l'argile naturelle de Tabelbala et la membrane d'osmose inverse vis-à-vis des eaux souterraines du sud algérien (Tindouf). Nous nous sommes également intéressés à leur incidence sur la qualité physico-chimique de ces eaux en fin de traitement. Les résultats des analyses physicochimiques des eaux montrent que la plupart des eaux de forages de cette région sont légèrement saumâtres et hyperfluorées. La teneur en fluor des aquifères sélectionnées varie entre 0 et 4 mg/L

Dans le but de mieux comprendre le mécanisme d'adsorption de fluor par l'argile locale, le support proposé a été caractérisé par différentes méthodes telles que l'analyse par la spectroscopie de diffraction des rayons X (DRX), d'infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et de fluorescence X (FX), la détermination de la surface spécifique, de la capacité d'échange cationique (CEC) et de pH au point zéro charge (pH_{PZC}). L'ensemble des résultats obtenus montre que l'argile de Tabelbala est de nature kaolin de composition majoritaire de SiO_2 (53,85%) et Al_2O_3 (39,81%), de CEC égale à 8meq et de pH_{PZC} égale à 6.4.

L'adsorption des ions fluorures par le kaolin de Tabelbala a été effectuée en solutions aqueuses. L'effet du temps de contact, du pH, de la masse d'adsorbant, de la température et de la présence d'autres ions a été examiné. Les constantes cinétiques et thermodynamiques ont été calculées. Un temps de contact d'une durée de 120 min a permis d'avoir une quantité adsorbée de 0.45mg/g. Les paramètres thermodynamiques (ΔH° , ΔS° et ΔG°) correspondant à l'adsorption des ions fluorures indiquent que le processus est endothermique et spontané. La présence d'ions nitrate et chlorure n'influe pas l'adsorption des ions fluorures ; tandis que, les sulfates et les carbonates diminuent leur adsorption par la kaolinite, montrant que ces ions pouvaient entrer en compétition les uns avec les autres.

Cette étude a montré que les résultats expérimentaux ont été bien décrits par le modèle de Freundlich. La constante de ce modèle d'adsorption par le kaolin local était de 0.548. Cette valeur est dans une fourchette excellente pour l'adsorption de fluor lorsqu'on les compare à d'autres adsorbants argileux naturels. L'étude cinétique montre que le processus de l'adsorption de fluor suit le modèle pseudo-second ordre.

La qualité des eaux de consommation de la région de Tindouf est caractérisée par une forte salinité de l'ordre 4g/L. Cette dernière influe sur la santé du consommateur, qui provoque dans certains cas l'apparition des maladies graves. Pour cela la wilaya de Tindouf a bénéficié actuellement d'un programme d'envergure portant sur la réalisation d'une station de déminéralisation de l'eau potable. Notre étude consiste à vérifier le rendement du fonctionnement des membranes d'osmose inverse en fonction de la qualité de l'eau, particulièrement le fluor.

A l'aide de ce procédé, on obtient une eau très déminéralisée et cela revient de la sélectivité de membrane d'osmose inverse qu'il se traduit d'un fort taux de rétention pour tous les ions tel que le fluor (98%). L'eau osmosée est nettement en dessous des critères de potabilité d'une eau de consommation humaine sur le plan physico-chimique, une ré-minéralisation est indispensable pour obtenir une eau qui répond au goût agréable tout en respectant les normes.

La faisabilité de technique d'élimination des ions fluorure à partir d'eaux chargées en fluorures par les deux procédés (adsorption, osmose inverse) ayant été montrée. Cette thèse ouvre de nombreuses perspectives relatives à la recherche et à la

mise au point de matériaux applicables à la potabilisation des eaux et au traitement des effluents industriels en Algérie. Toutefois, il est nécessaire de:

- Tester d'autres matériaux.
- Tester les modalités de modification des matériaux.
- Etudier la mise en forme pratique des matériaux.
- Etudier l'élimination des autres polluants en eaux.
- Evaluer de la faisabilité économique du procédé de l'adsorption

Références bibliographiques

- Abe, I., Iwasaki, S., Tokimoto, T., Kawasaki, N., Nakamura, T., Tanada, S, (2004) Adsorption of fluoride ions onto carbonaceous materials. *J. Colloid Interface Sci.* 275: 35–39.
- Abhijit, M., Jayanta, K.B., Sirshendu, D, (2011) Chemical treated laterite as promising fluoride adsorbent for aqueous system and kinetic modeling. *Desalination*, 265: 28–36.
- Achour S, (1990) La qualité des eaux du Sahara septentrional en Algérie : étude de l'excès en fluor, l'eau dans le monde, tribune de l'eau. 42: 542, pp, 53-57.
- Agarwal, M., Rai, K., Shrivastav, R., Dass, S, (2002) A study on fluoride sorption by montmorillonite and kaolinite. *Water Air Soil Pollut.* 141: 247–261. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1021328525215>
- Ahmed Sabo, MSc Eyaife Ogaga Christopher, B Tech, (2014) Physicochemical and bacteriological quality of ground water at abubakar tatari ali polytechnic bauchi, nigeria. *European Scientific J.* 10 (18): 466 – 478
- Akiniwa, K, (1997) Re-examination of acute toxicity of fluoride, fluoride, 30(2): 89-104.
- Ambrina S K, Prateek S, (2012) Physico-chemical characteristics of Ground water in and around Allahabad City: A Statistical Approach. *Bulletin of Environmental and Scientific Research.* 1(2): 28-32
- Aneeza, R. M., Ali, A., Ayesha, W., Ishtiaq, A. Q., Muhammad, A, (2013) Removal of Fluoride from Drinking Water Using Modified Immobilized Activated Alumina. 1: 1-7 doi: <http://dx.doi.org/10.1155/2013/386476>
- Annouar, S., Mountadar, M., Soufiane, A., Elmidaoui, A., Sahli, M.A., Menkouchi, A, (2004) Defluoridation of underground water by adsorption on the chitosan and by electrodialysis. *Desalination* 165: 437–438.
- ANRH, (2011) Inventaire des forages d'eau de la Wilaya de Tindouf, ANRH, Adrar.
- Apparao, B.V., Kartikeyan, G, (1986) Permissible limits of fluoride on in drinking water in India in rural environment. *Ind. J. Environ. Protec.* 6: 172–175.
- Aptel P, Moulin P, Quemeneur F, (2002) Coordinateur : Les cahiers du CFM, n° 2, Micro et Ultrafiltration : conduite des essais pilotes – Traitement des eaux et effluents,.
- Arbab Chirani R., Foray H, (2005) Fluorose dentaire : diagnostic étiologique *Archives de pédiatrie* 12, , p. 284–287.

- Arora, M., Maheshwari, R.C., Jain, S.K., Gupta, A, (2004) Use of membrane technology for potable water production. *Desalination* 170: 105–112.
- Aroua A, Problèmes de santé liés à l'hyperminéralisation de certaines eaux en Algérie, Semaine sur la déminéralisation de l'eau potable, Alger, 14-19 Novembre 1981.
- Avgul, N. N., Kiselev, A. V., Kline, D. E., Maire, J., Méring, J., Puri, B. R. & Taylor, R. E, (1970) *Chemistry and physics of carbon* (Marcel Dekker, New York).
- Barry G.S., Sodium sulphate. Canadian minerals year book – 1988. Mineral Report, n° 37. Division des ressources minérales, énergie, mines et ressources Ottawa (1989).
- Bason, S., Ben-David, A., Oren, Y., Freger, V, (2006) Characterization of ion transport in the active layer of RO and NF polyamide membranes. *Desalination* 199, 31–33.
- Belkhodja, M.; Benseradj, M. Development of geological knowledge and oil problems of Tindouf Basin. internal report SH/Exploitation/ District-7, 2003.
- Bellamy L.J, (1975) *The IR spectra of complex molecules*. Hall, London.
- Belmabdi A., Messaïtfa A., (2011) Distribution des Ions Fluorures dans les Eaux et les Principaux Aliments. Evaluation du Risque de la Fluorose dans deux Communautés du Sud-Est Algérien Ouargla et El-Oued, Tunis. *J. Med. Plants Nat. Prod.* 5: 113 - 117.
- Belmabdi A., Messaïtfa A, (2014) Distribution of Fluoride Ions Water and the Main Food Assessing the Risk of fluorosis in Two Communities in South-Eastern Algeria: Ouargla and El Oued”, *APCBEE Procedia*; 172 - 176.
- Bengoumi M, (2004) Qualité de l'eau en aviculture. *Revue trimestrielle d'information scientifique et technique* 3(1): 5-25
- Benguella B, (2009) Valorisation des argiles algérienne: application à l'adsorption des colorants textiles en solution. Thèse de doctorat, Université de Tlemcen.
- Benrabah, S., Attoui, B., Hannouche, M, (2016) Characterization of groundwater quality destined for drinking water supply of Khenchela City (eastern Algeria). *Journal of Water and Land Development*, 30 (VII-IX): 13-20
- Bergaya, F., Lagaly, G, (2013) General introduction: clays, clay minerals, and clay science. *Dev. Clay Sci.* 5, 1–19. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-098258-8.00001-8>.
- Biswas, K., Saha, S.K., Ghosh, U.C, (2007) Adsorption of fluoride from aqueous solution by a synthetic iron(III)–aluminum(III) mixed oxide. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 5346–5356.

- Bohart G, Adams E.Q, (1920) Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine” J. Am. Chem. Soc. 42: 523-544
- Brindley,G.W, G.Brown, (1980) Crystal structures of Clay Minerals and Their Identification Mineralogical Society Monograph NO.5.Mineralogical Society, London
- Brinker C.J, (1990) Scherrer G.W, Academic Press, Boston, p 908.
- Brunauer S., D. L. S, (1940) Deming W.E. et Teller E.J., J. Am. Chem Soc 62, p1723
- Bulusu K.R, Sunderasan B.B, Pathak B.N, Nawlakhe W.G, Kulkarni D.N, Thergaonkar V.P, (1979) Fluoride in water, defluoridation methods and their limitations”, Journal of the Institution of Engineers (India) 60: 1–25.
- Caillère S, Henin S, Rautureau M: Minéralogie des argiles: 1. Structures et propriétés physico-chimiques. 2. Classification et nomenclatures, Masson, Paris, 1982,
- Caillère S: Minéralogie des argiles. 2. Classification et nomenclature. Actualités scientifiques et agronomiques. Minéralogie des argiles 2 Classification et Nomenclature Actualités scientifiques et agronomiques 1982
- Cardot C. Les traitements de l'eau. Première édition. Paris: TEC & DOC, 247. (1999).
- Castel C, Schweizer M, Simonnot M.O, Sardin M, (2000) Selective removal of fluoride ions by a two-way ion-exchange cyclic process”, Chemical Engineering Science, 55: 3341-3352.
- Cengeloglu Y, Kir E, Ersoz M, (2002) Removal of fluoride from aqueous solution by using red mud, Sep. Purif. Technol. 28: 81–86.
- Cervera, J., Garcia-Morales, V., Pellicer, J, (2003) Ion size effects on the electrokinetic flow in nanoporous membranes caused by concentration gradients. J. Phys. Chem. B. 107: 8300–8309.
- Chapman D., Kimstach V, (1996) Selection of water quality variables. Water quality assessments : a guide to the use of biota, sediments and water in environment monitoring, Chapman edition, 2nd ed. E & FN Spon, London, pp. 59-126.
- Chavassieux P, Meunier P.J, (1995) Bénéfices et risques des apports fluores, Arch. Radiat., 2(6): 568 - 572.
- Chen J.C, Li Q, (2004) Elimelech M, Adv Coll Int Sci, 107. p83.
- Chikuma M, Nishimura M, (1990) Selective sorption of fluoride ion by anion exchange resin modified with alizarin fluorine blue praseodymium (III) complex. Reactive Polymers, 13: 131–138.

- Chikuma M, Okabayashi Y, Nakagawa T, Inoue A, Tanaka H, (1987) Separation and determination of fluoride ion by using ion exchange resin loaded with alizarin fluoride blue. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*. 35 (9): 3734-3739.
- Chittour C.E, *Physicochimie des surface : L'adsorption gaz-solide et liquide-solide*, (2008) 415-17.
- Chubar, N.I., Samanidou, V.F., Kouts, V.S., Gallios, G.G., Kanibolotsky, V.A., Strelko, V.V., Zhuravlev, I.Z, (2005) Adsorption of fluoride, chloride, bromide, and bromate ions on a novel ion exchanger. *J. Colloid Interface Sci.* 291: 67–74.
- Clark R.N, (1987) Evaluating the cost and performance of fieldscale granular activated carbon Systems” *Environ. Sci. Technol*, 21 (6): 573-580.
- Cree MW., Juby AG. et Carriere KC, (2003) Mortality and morbidity associated with osteoporosis drug treatment flowing hep fracture. *Osteoporos Int.* 14: 722- 727.
- Cutress T. W. (1990) Differntiel diagnostic of dental fluorosis. *J. Dent. Res.*63: 714–720.
- Dahi E., Mtalo F., Njau B. and Bregnhj H., Defluoridation using the Nalgonda Technique in Tanzania, 22nd WEDC Conference, New Delhi, India,1996.
- Daifullah, A.A.M., Yakout, S.M., Elreefy, S.A, (2007) Adsorption of fluoride in aqueous solutions using KMnO₄-modified activated carbon derived from steam pyrolysis of rice straw. *J. Hazard. Mater.* 147: 633–643.
- David G., Dendry S. (1999) The differential diagnostic of fluorosis. *J. Public health dent.* 59 (4): 235–238.
- Davis J.A, Kent D.B, (1990) Surface complexation modeling in aqueous geochemistry. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry.* 23:177-260.
- Davis S N, Whittemore D.O, (1998) Fabryka-Martin J. Uses of chloride/bromide ratios in studies of potable water. *Ground Water.* 36 (2): 338–350.
- Dean H.T., (1942) The investigation of physiological effects by epidemiological method. *Am.Adv.Sci*, 19: 23-31.
- Debsikdar C.J, (1985) *Journal of Materials Sciences*, 20: p44.
- Deegan A.M, Shaik B, Nolan K, Urell K, Oelgemöller M, Tobin J, Morrissey A, (2011) Treatment options for wastewater effluents from pharmaceutical companies, *International Journal of Environmental Science Technology.* 8: 649-666.
- Derjaguin B.V, Landau L. (1941) Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes. *Acta physicochim URSS*;14:633-662.

Diawara C.K, Diop S.N, Diallo M.A, Farcy M.A, (2011) Determination Performance of nanofiltration (NF) and low pressure reverse osmosis (LPRM) membranes in the removal of fluorine and salinity from brakish drinking water”, *Journal of Water Resource and Protection*, 3: 912-917.

Diawara C.K, (2008) Nanofiltration process efficiency in water desalination. *Sep. Purif. Rev.* 37, 303–325.

Durmaz, F., Kara, H., Cengeloglu, Y., Ersoz, M, (2005) Fluoride removal by Donnan dialysis with anion exchange membranes. *Desalination* 177: 51–57.

Edier J-M., Monnet P., Fabry R, (2001) Intérêt pour la prévention des caries dentaires, de la présence de fluor dans l’eau d’adduction. Suivi d’une population d’enfants scolarisés, âgés de 6 à 10 ans *Presse termale et climatique* 138: 139-149.

Environnement Canada, Canada Water Quality, guidelines for the protection of aquatic life:Inorganic fluorides, science- based solution N°1-1, National guidelines and standards office, envirennemental quality branch, Environnement Canada, 2001.

Errais E: Réactivité de surface d'argiles naturelles: Etude de l'adsorption de colorants anioniques, Strasbourg, 2011

Eskandarpour, A., Onyango, M.S., Ochieng, A. (2008) Removal of fluoride ions from aqueous solution at low pH using schwertmannite. *J. Hazard. Mater.* 152: 571–579.

Esther Hellen Lugwisha and Galasia Lunyungu, (2016) Water Defluoridation Capacity of Tanzanian Kaolin-Feldspar. Blend Adsorbents *American Journal of Applied Chemistry*, vol. 4 (3): 77-83.

Evens E, Yanick S, Osnick J. (2013) characterization of hardness in the groundwater of port-au-prince. An overview on the health significance of magnesium in the drinking water. *Aqua-LAC*. 5 (2): 35 - 43.

Farmer. (1974) The infrared spectra of minerals. Mineralogical Society, London

Farrah, H., Slavek, J., Pickering, W.F, (1985) Fluoride sorption by soil components: calcium carbonate, humic acid, manganese dioxide and silica. *Aust. J. Soil Res.* 23: 429–439.

Farquhar M.L, Vaughan D.J, Hughes C.R, Charnock J.M, England K.E.R, (1997) Experimental studies of the interaction of aqueous metal cations with mineral substrates: Lead, cadmium, and copper with perthitic feldspar, muscovite, and biotite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 61: 3051-3064.

Fleischer, M.D.C, (1953). Recent Estimates of the Relative Abundance of theElements in the Earth’s Crust. Circular no 285, US Geological Survey, Washington.

- Freundlich H: Ueber die adsorption in loesungen. Engelmann, Leipzig, 1906.
- Fu, P., Ruiz, H., Lozier, J., Thompson, K., Spangenberg, C, (1995) A pilot study on groundwater natural organics removal by low-pressure membranes. *Desalination* 102: 47–56.
- Garmes H., Persinb F., Sandeauxb J., Pourcellyb G., Mountadar M, (2002) Defluoridation of groundwater by a hybrid process combining adsorption and Donnan dialysis, *Desalination* 145: 287-291.
- Gedam V.V, Patil J.L, Kagne S, Sirsam R.S, Labhasetwar P, (2012) Performance evaluation of polyamide reverse osmosis membrane for removal of contaminants in ground water collected from Chandrapur district”, *Journal of Membrane Science & Technology*, 2 (3): 1 – 5.
- Glover, E.D., Sippel, R.F, (1962) Experimental pseudomorphs: replacement of calcite by fluorite. *Am. Mineral.* 47: 1156–1165
- Gogoi, P.K., Baruah, R, (2008) Fluoride removal from water by adsorption on acid activated kaolinite clay. *Indian J. Chem. Technol.* 15: 500–503.
- Goswami, A., Purkait, M.K, (2011) Kinetic and equilibrium study for the fluoride adsorption using pyrophyllite. *Sep. Sci. Technol.* 46:1797–1807. <http://dx.doi.org/10.1080/01496395.2011.572327>.
- Gruber H.E. et Baylink D.J. (1991) The effects of fluoride on bone. *Clin. Orthop*, 267 : 264-277
- Guinier. A. (1964) *Théorie et technique de la radiocristallographie*. Dunned, Paris, 740p
- Guo, Q., Reardon, E.J, (2012) Fluoride removal from water by meixnerite and its calcination product. *Appl. Clay Sci.* 56: 7–15. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2011.11.013>.
- Gupta D.P, Sunita, Saharan J.P, (2009) Physiochemical Analysis of Ground Water of Selected Area of Kaithal City (Haryana) India. *Researcher* 1(2) : 1-5
- Haikel Y., Voegel J.C., Frank R.M. (1986) Fluoride content of water, dust, soils and cereals in the endemic dental fluorosis area of Khouribga (Morocco). *Arch. Oral Biol.* 31: 279-286.
- Hall K. L, E. L. C., Acrivos A, Vermeulen T, (1966) Pore and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions. *Ind. Eng Chem. Fundam.* 5: 212, doi: 10.1021/i160018a011..
- Hani, A.I. Identification of underground flow paths in the aquifer systems of the Tindouf basin and the Annaba-Bouteldja plains. *Hydrology of the Mediterranean and*

- Semiarid Regions Proceedings of an international symposium held at Montpellier, April, 2003. IAI IS Publ. no. 278. 2003.
- HCEFLCD, Haut Commissariat Aux Eaux et Forêt et la Lutte Contre la Désertification (HCEFLCD). Etude sur la pisciculture au barrage Almassira, CR dar CHAFAAI, Cercle d'ELBROUGE, Province de Settat, (2006) 201p.
- Hichour M., Persin F., Sandeaux J., Molénat et Gavach C, (1999) Défluoruration des eaux par dialyse de Donnan et électrodialyse. *revue des sciences de l'eau* 12 (4): 671-686.
- Horn A. (1998) Spectroscopy for surface science. Edition John Wiley, New York.
- Hossain M A, Junji A, Hiroshi S, (2004) Mobilization of arsenic from subsurface sediments by effect of bicarbonate ions in groundwater. *Chemosphere*. 54: 753–762.
- Ho Y. S, McKay. G, (1999) Pseudo-second-order model for sorption processes,. *Process Biochem*. 34: 451, doi:10.101 6/S0032-9592(98)00112-5.
- Hu, K., Dickson, J.M, (2006) Nanofiltration membrane performance on fluoride removal from water. *J. Membr. Sci*. 279: 529–538.
- Idrotecnica (1979) Hydrogeological study of the Tindouf region. Final Report DROGE / AO-623.
- Jenish, S., Methodis, P.A, (2011) Fluoride Removal from Drinking Water Using Used Tea Leaves as Adsorbent. *Asian Journal of Chemistry*. 23 (7): 2889-2892.
- Kabay, N., Ara, O ., Samatya, S., Yu" kselU" ., Yu" ksela, M, (2008) Separation of fluoride from aqueous solution by electrodialysis: effect of process parameters and other ionic species. *J. Hazard. Mater*. 153: 107–113.
- Kagne, S., Jagtap. S., Dhawade, P., Kamble, S.P., Devotta, S., Rayalu, S.S, (2008) Hydrated cement: a promising adsorbent for the removal of fluoride from aqueous solution. *J. Hazard. Mater*, 154 : 88–95.
- Kahr, G., Madsen, F.T, (1995) Determination of the cation exchange capacity and the surface area of bentonite, illite and kaolinite by methylene blue adsorption. *Applied Clay Science* 9: 327-336 doi:https://doi.org/10.1016/0169-1317(94)00028-O
- Kalyana R B, Rupa K G. (2014) Study on Determination of Physicochemical Parameters of Ground Water in Industrial Area of Pydibheemavaram, Vizianagaram District, Andhrapradesh, India. *Austin J Public Health Epidemiol*. 1 (2): 1 – 2.
- Kamel A, (1972) Salinisation and water problems in the Algerian Northeast Sahara, the careless technology, p.276-287.

- Kanis J.A., Oden A., Johnell O., De Laet C., Jonsson B, (2004) Excess mortality after hospitalisation for vertebral fracture, *Osteoporos Int.* 15: 108 - 112.
- Karagag D. (2007) Modeling the mechanism, equilibrium and kinetics for the adsorption of Acid Orange 8 onto surfactant-modified clinoptilolite: The application of nonlinear regression analysis, *Dyes and Pigments*, 74: 659-664.
- Kau P.M.H., Smith D.W., Bining P. (1998) Experimental sorption of fluoride by kaolinite and bentonite, *Geoderma*, 84, 89-108.
- Kau, P.M.H., Smith, D.W., Binning, P, (1997) Fluoride retention by kaolin clay. *J. Contam. Hydrol.* 28: 267–288.
- Kebir L, (2009) Prospecting hydrogeological in the Tindouf basin using data Optical and Radar (cas basin Water Oued El Ma)." Proceedings of the scientific and technical workshop on "Space Tool for Development". Palace of Culture Moufdi Zakaria Alger. Algeria. 28- 29 March 2009.
- Kefyalew G, Zewge F, Hundhammer B, Megersa N, (2012) Fluoride removal by adsorption on thermally treated lateritic soils pretend in Ethiopia. *Chem. Soc. Ethiop.* 26: 361-372.
- Kemer B, Ozdes D, Gundogdu A, Bulut V.N, Duran C, Soylak M, (2009) Removal of fluoride ions from aqueous solution by waste mud, *J. Hazard. Mater.* 168: 888–894.
- Kessabi M et Hamliri A, (1983) Toxicité ostéodentaire du fluor. *Revue Vét.* 159 (9): 747-752.
- Kim, J.-H., Lee, C.-G., Park, J.-A., Kang, J.-K., Choi, N.-C., Kim, S.-B, (2013) Use of pyrophyllite clay for fluoride removal from aqueous solution. *Desalin. Water Treat.* 51: 3408–3416. <http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2012.749198>.
- Kura N U., Ramli M F., Azmin Sulaiman W N., Shaharin I., Aris A Z, (2015) An overview of groundwater chemistry studies in Malaysia. *Environ Sci Pollut Res.* 1-19: DOI 10.1007/s11356-015-5957-6
- Laatar A., Mrabet D., Zakraoui L, (2003) La fluorose en Afrique subsaharienne *Revue du rhumatisme* 70: 178–182
- Lagergren S, (1898) Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens; Handlingar.* 24: 1–39
- Lahnid, S., Tahaikt, M., Elaroui, K., Idrissi, I., Hafsi, M., Laaziz, I., Amor, Z., Tiyal, F., Elmidaoui, A, (2008) Economic evaluation of fluoride removal by electrodialysis. *Desalination.* 230: 213–219.
- Laluraj CM, Gopinath G, (2006) Assessment on seasonal variation of groundwater quality of phreatic aquifers - a river basin system. *Environ Monit Assess.* 117: 45-57.

- Langmuir I, (1918) The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am Chem Soc* 40: 1361-1403.
- Lecloux A. (1981). *Catalysis science and technology*. Edition Springer-Verlag, Berlin.
- Lefebvre, X., Palmeri, J, (2005) Nanofiltration theory: good co-ion exclusion approximation for single salts. *J. Phys. Chem. B* 109: 5525–5540.
- Lefebvre, X., Palmeri, J., David, P, (2004) Nanofiltration theory: an analytic approach for single salts. *J. Phys. Chem. B.* 108: 16811–16824.
- Li Y.H, Wang S, Cao A, Zhao D, Zhang X, Xu C, Luan Z, Ruan D, Liang J, Wu D, Wei B, (2001) Adsorption of fluoride from water by amorphous alumina supported on carbon nanotubes, *Chem. Phys. Lett.* 350: 412–416.
- Madejova J., Komadel P., Cicel B, (1992) *Geologica Carpathica-Series Clay*, Bratislava, 1: 9-12.
- Maheswari R.C, Hoelzel G, (2002) Potential of membrane separation technology for fluoride removal from underground water, *Proceedings of the Water Environment Federation*, 17: 620–636.
- Maliyekkal, S.M., Sharma, A.K., Philip, L, (2006) Manganese-oxide-coated alumina: a promising sorbent for defluoridation of water. *Water Res.* 40: 3497–3506.
- Mameri N., Yeddou A.R., Lounicim H., Belhocinem D., Grib H. et Bariou B, (1998) Defluoridation of Septentrional Sahara of North Africa by electrocoagulation process using bipolar aluminium electrodes *Wat. Res.* 32 (5): 1604-1612.
- Mar Diop C et Rumeau M, (1993) Les fluorures dans les eaux et dans l'environnement, *Symposium sur le fluor*, E.N.S.U.T.Dakar, pp 35-43.
- Martinez-Mier EA., Soto-Rojas AE., Buckley CM., Zero DT., Margineda J, (2005) Fluoride concentration of bottled water, tap water, and fluoridated salt from two communities in Mexico. *Int. Dent J.* 55: 93-99.
- Maurel A, (1993) Techniques séparatives à membranes : osmose inverse, nano filtration, ultrafiltration, microfiltration tangentielle – Considérations théorique, in *Techniques de l'Ingénieur*, 1-24.
- Maxime P., Jean-Christophe S., Abdelhadi L., Courfia K. D, (2006) Traitement des eaux destinées à la consommation humaine, Élimination domestique et industrielle du fluor en excès, *Fluor et environnement, l'actualité chimique* - octobre-novembre 2006 - N° 301-302.
- Ma Y, Fengmei S, Xilai Z, Jun M, Congjie G, (2011) Removal of fluoride from aqueous solution using granular acid-treated bentonite (GHB): Batch and column studies *Journal of Hazardous Materials* 185: 1073–1080

- Meenakshi R.C, (2006) Maheshwari, Fluoride in drinking water and its removal, *Journal of Hazardous Materials* 137: 456–463.
- Meenakshi S., Sundaram, C.S., Sukumar, R, (2008) Enhanced fluoride sorption by mechanochemically activated kaolinites. *J. Hazard. Mater.* 153: 164–172. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.08.031>.
- Mehari B.B, Mayabi A.O, Kakoi B.K, (2014) Development of Household Defluoridation Unit Based on Crushed Burnt Clay Pot as Sorbent Medium: A Case of Keren Community, Eritrea,” *Environment and Natural Resources Research*. 4 (3): 67-82.
- Messaïtfa A, (2008) Fluoride contents in groundwaters and the main consumed foods (dates and tea) in Southern Algeria region”, *Environmental Geology*, 55: 377 - 383.
- Meunier P.J., Fermenias M., Duboeuf F., Chapuy M.C. et Delmas P.D, (1989) Augmentation de la densité osseuse vertébrale chez les grands buveurs d'eau minérale riche en ions fluor, *Press. Med.* 18: 1423 - 1426.
- Meybeck M, (1986) Composition chimique des ruisseaux non pollués en France. *Sci. Géol. Bull* 39 (1): 3-77.
- Meybeck M., Friedrich G., Thomas R., Chapman D, (1996) Rivers Water quality assessments: a guide to the use of biota, sediments and water in environment monitoring, Chapman edition, 2nd ed. E & FN Spon, London, pp. 59-126.
- Miller-Ihli N J, Pehrsson P R, Cutrifelli R L, Holden J M, (2003) Fluoride content of municipal water in the United States: What percentage is fluoridated?. *J Food Comp Anal* 16: 621–628.
- Mohapatra M, Anand S, B.K. Mishra B.K, Giles D.E, Singh P, (2009) Review of fluoride removal from drinking water. *Journal of Environmental Management* 91: 67–77
- Murray, H. H, (2007) *Applied Clay Mineralogy. Occurrences, processing and application of kaolins, bentonite, palygorskite-sepiolite, and common clays*, *Developments in Clay Science*, Elsevier, Amsterdam, 180.
- Nan, C., Zhenya, Z., Chuanping, F., Miao, L., Dirui, Z., Rongzhi, C., Norio, S, (2010) An excellent fluoride sorption behavior of ceramic adsorbent. *J. Hazard. Mater.* 183: 460–465.
- Nawlakhe W.G, Kulkarni D.N, Pathak B.N, Bulusu K.R, (1975) Defluoridation of Water by Nalgonda Technique”, *Indian J Environ Health*, 17: 26-65.
- Nayak, P, (2002) Review aluminium: impacts and disease. *Environ. Res. Sec. A* 89: 101–115.

Ndiaye, P.I., Moulin, P., Dominguez, L., Millet, J.C., Charbit, F, (2005) Removal of fluoride from electronic industrial effluent by RO membrane separation. *Desalination* 173: 25–32.

Nekrassov B, *Chimie minérale*, Ed MIR, Moscou, 1969.

Norme Algérienne, (1992) Norme de potabilité des eaux de consommation, premier édition,.

OMS, (1985) Critères d'hygiène de l'environnement³⁶, fluor et fluorures, OMS, Genève.

OMS, (1972) Fluor et santé, série de monographie, Genève, 59 p.

OMS, (2002) Fluoride in drinking water, Environmental health information section.

OMS, (1994) Fluorure et santé buccodentaire, Rapport de comité d'experts sur la santé bucco-dentaire et l'utilisation des fluorures, Genève, 41 p.

Onal M, (2002) Determination of some physicochemical properties hexalaminereacted sodium bentonite. *Comm. Fac. Sci. Univ. Ankara. Series B.*, 48(2): 1-12.

Onyango, M.S., Kojima, Y., Aoyi, O., Bernardo, E.C., Matsuda, H, (2004) Adsorption equilibrium modeling and solution chemistry dependence of fluoride removal from water by trivalent- cation-exchanged zeolite F-9. *J. Colloid Interface Sci.* 279 (2): 341–350.

Orfao, J.J.M., Silva, A.I.M., Pereira, J.C.V., Barata, S.A., Fonseca, I.M., Faria, P.C.C., Pereira, M.F.R, (2006). Adsorption of reactive dye on chemically modified activated carbon – influence of pH. *Journal of Colloid and Interface Science* 296: 480–489.

Ouahes R, (1990) *Eléments de radiocristallographie*. Edition Publisud, France.

Palmeri, J., Blanc, P., Larbot, A., David, P, (1999) Theory of pressure-driven transport of neutral solutes and ions in porous ceramic nanofiltration membranes. *J. Membr. Sci.* 160: 141–170.

Pandey, S.K. and S. Tiwari, (2009) Physico- chemical analysis of groundwater of selected area of Ghazipur city-A case study. *Nature Sci*, 7(1): 17 20.

Panno S V., Hackley K C., Hwang H H., Greenberg S E., Krapac I G., Landsberger S., O'Kelly D J, (2006) Characterization and Identification of Na-Cl Sources In Ground Water. *Ground Water*. 44(2): 176–187

- Paugam, L., Diawara, C.K., Schlumpf, J.P., Jaouen, P., Qué'meneur, F, (2004) Transfer of monovalent anions and nitrates especially through nanofiltration membranes in brackish water conditions. *Sep. Purif. Technol.* 40: 237–242.
- Pedro G. et Delmos A.G, (1970) Les principes géochimiques de la distribution des éléments traces dans les sols. *Annale Agronomique.* 21: 483-518.
- Peng, S., Zeng, Q., Guo, Y., Niu, B., Zhang, X., Hong, S, (2013) Defluoridation from aqueous solution by chitosan modified natural zeolite. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 88: 1707–1714. <http://dx.doi.org/10.1002/jctb.4022>.
- Pesson P, (1976) Pollution des eaux continentales. Incidence sur les biocénoses aquatiques Gauthier- Villars.
- Piekos R., Paslawska S, (1998) Fluoride uptake characteristics of fly ash. *Journal of Fluoride*, 31(4): 14-19.
- Pierre A.C, (1992) Edition Septima, Paris, p12.
- Pinard M, S. Pannuzzo, (1999) l'Eau, L'Industrie, les Nuisances, octobre, 225: 43-48.
- Pinet F., Pinet A., Barrière J., Bouche B, (1961) Endemic fluoroses of aqueous origin in Souf. Darnous and fluorosis osteopetroses. A report on 51 cases of condensing osteoses. *Alger Med.* 65: 737-749.
- Poey J, Elsair J, Morgan P, Reggabi M, Hataab F, (1976) Evaluation of biologic balance as a function of radiologic status in a population living in a endemic fluoride zone of southern Algeria. *Eur. J. Toxicol. Environ. Hyg.* 9: 179-186.
- Pontalier P.Y, Ismail A, Ghoul M, (1997) Mechanisms for the selective rejection of solutes in nanofiltration membranes, *Separation and Purification Technology*, 12: 175-181.
- Pontie. M, Rumeau. M, Ndiaye. M, Diop C.M, (1996) 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, p.27
- Raichur, A.M., Basu, J.M, (2001) Adsorption of fluoride onto mixed rare earth oxides. *Sep. Purif. Technol.* 24: 121–127.
- Raop L.K.M, (1988) Studies on distribution of fluoride in water sources of hydrabad, AP, Inde, *J, fluor, Chem.* 4: 9-16.
- Raymond Desjardins, (1997) Le traitement des eaux , Eddition de l'école polytechnique deMontréal. p182-238.
- Razbe N, Kumar R, Pratima, (2013) Various options for removal of fluoride from drinking water”, *IOSR Journal of Applied Physics*, 3 (2): 40-47.

- Reardon, E.J., Wang, Y, (2000) A limestone reactor for fluoride removal from wastewaters. *Environ. Sci. Technol.* 34: 3247–3253.
- Rodier J., et Coll., (2005) *L'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer*, 8^{ème} édition, Paris, pp. 219 - 310.
- Rodier J (2009) *Analyses de l'eau*. 9^{ème} édition. Dunod, Paris
- Rosene, Michael R., Ozcan, Mustata ,Manes, Milton, (1976) Application of the polanyi adsorption potentiel theory to adsorption from solution on activated carbon. 8. Idéal, nonideal and compétitive adsorption of some solïds from water solution” *J. Phys. Chem.* 80 (23): 2586-9.
- Rozic, L., Novakovic, T., Jovanovic, N., Terlecki-Baricevic, A., Grbavcic, Z, (2001) The kinetics of the partial dehydration of gibbsite to activated alumina in a reactor for pneumatic transport. *J. Serb. Chem. Soc.* 66: 273–280.
- Rozic, L., Novakovic, T., Petrovic, S., Cupic, Z., Grbavcic, Z., Rosic A, (2006) The sorption and crystallographic characteristics of alumina activated in a reactor for pneumatic transport. *J. Serb. Chem. Soc.* 71: 1237–1246.
- Saha, S, (1993) Treatment of aqueous effluent for fluoride removal. *Water Res.* 27: 1347–1350.
- Sahli, M.A., Annouar, A., Tahaikt, S., Mountadar, M., Soufiane, A., Elmidaoui, A, (2007) Fluoride removal for underground brackish water by adsorption on the natural chitosan and by electrodialysis. *Desalination.* 212: 37–45.
- Samak, chapman D., Kimstach V, (2002) Selection of water quality variables. *Water quality assessments : a guide to the use of biota, sediments and water in environment monitoring*, Chapman edition, 2nd ed. E & FN Spon, London, pp. 59-126.
- Sanjay, P. K., Sneha, J., Nitin, K. L., Dilip, T., Samuel, G., Sukumar, D., Sadhana, S. R, (2007) Defluoridation of drinking water using chitin, chitosan and lanthanum-modified chitosan. *Chemical Engineering Journal* 129: 173–180 doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.10.032>.
- Sarkar M, Banerjee A, Pramanick P.P, Sarkar A.R, (2006) Use of laterite for the removalof fluoride from contaminated drinking water, *J. Colloid Interface Sci.* 302: 432–441.
- Saxena VK., Ahmed S, (2001) Dissolution of fluoride in groundwater: a water–rock interaction study. *Environ Geol.* 40: 1084–1087.
- Schneider, R.W., Middlebrooks, E.J, (1983) Arsenic and fluoride removal from groundwater by reverse osmosis. *Environ. Int.* 9: 289–291.

- Schoeman, J.J., MacLeod, H, (1987) The effect of particle size and interfering ions on fluoride removal by activated alumina. *Water SA*. 13: 229–234.
- Seadar J.D, Heneley J.E, (2005) *The Separation Process Principles*, second ed., NJ: Wiley, pp. 521–523.
- Shimelis, B., Zewge, F., Chandravanshi, B.S, (2006) Removal of excess fluoride from water by aluminum hydroxide. *Bull. Chem. Soc. Ethiopia* 20: 17–34.
- Simard R, (1980) Des Rosiers. R., *Qualité des eaux souterraines du Québec*, Ministère de l'Environnement, Service des Eaux Souterraines du Québec, Gouvernement du Québec, p106.
- Simonsson, D, (1979) Reduction of fluoride by reaction with limestone particles in a fixed bed. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 18: 288–292.
- Smith et Martell, (1976) *Cristal stability constants*, Volume 4: *Inorganic complexes*, Plenum press, New York and London.
- Smolik T, Harman, Fuerstenau O, (1966) *Trans. Soc. Mining Eng. A.I.M.E.* 235, 367
- Srimanth, K., Sneha, J., Dilip, T., Sukumar, D, (2009) Sadhana, S. R., Bleaching powder: A versatile adsorbent for the removal of fluoride from aqueous solution. *Desalination* 243: 22–31 doi: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.04.012>.
- Srimurali M., Pragathi A. Karthikeyan J, (1998) A study on removal of fluorides from drinking water by adsorption onto low-cost materials. *Environmental Pollution*. 99: 285–289.
- Sun, Y., Fang, Q., Dong, J., Cheng, X., Xu, J, (2011) Removal of fluoride from drinking water by natural stilbite zeolite modified with Fe(III). *Desalination* 277: 121–127. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2011.04.013>.
- Symonds, R.B., Rose, W.I., and Reed M.H, (1988) Contribution of Cl- and F-bearing gases to the atmosphere by volcanoes. *Nature* 334: 415–418.
- Szymczyk, A., Fievet, P, (2005) Investigating transport properties of nanofiltration membranes by means of a steric, electric and dielectric exclusion model. *J. Membr. Sci.* 252: 77–88.
- Szymczyk, A., Sbai, M., Fievet, P., Vidonne, A, (2006) Transport properties and electrokinetic characterization of an amphoteric nanofilter. *Langmuir*. 22: 3910–3919.
- Tahaikt M., El Habbani R., Ait Haddou A., Achary I., Amor Z., Takya M., Alami A. Boughriba A., Hafsi M., Elmidaoui, A, (2007) Fluoride removal from groundwater by nanofiltration. *Desalination*. 212: 46–53.

- Tang, Y., Guanc, X., Wang, J., Gaob, N., McPhaild, M.R., Chusuei, C.C, (2009) Fluoride adsorption onto granular ferric hydroxide: effects of ionic strength, pH, surface loading, and major co-existing anions. *J. Hazard. Mater.* doi:10.1016/j.jhazmat.2009.06.079s
- Taylor S.R, (1964). Abundance of chemical elements in the continental crust; a new table. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 28(8) : 1273 - 1285.
- Thakre, D., Rayalu, S., Kawade, R., Meshram, S., Subrt, J., Labhsetwar, N, (2010) Magnesium incorporated bentonite clay for defluoridation of drinking water. *J. Hazard. Mater.* 180: 122–130.
- Tombácz, E., Libor, Z., Illés, E., Majzik, A., Klumpp, E, (2004) The role of reactive surface sites and complexation by humic acids in the interaction of clay mineral and iron oxide particles. *Org. Geochem.* 35: 257–267. doi:10.1016/j.orggeochem.2003.11.002
- Tombácz, E., Szekeres, M, (2004) Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: the specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes. *Appl. Clay Sci.* 27: 75–94. doi:10.1016/j.clay.2004.01.001
- Tor A, Danaoglu N, Arslan G, Cengeloglu Y, (2009) Removal of fluoride from water by using granular red mud: batch and column studies, *J. Hazard. Mater.* 164:271–278.
- Tor A, (2006) Removal of fluoride from an aqueous solution by using montmorillonite. *Desalination.* 201: 267–276.
- Tor A, (2007) Removal of fluoride from water using anion-exchange membrane under Donnan dialysis condition. *J. Hazard. Mater.* 141: 814–818.
- Tripathy, S.S., Bersillon, J.-L., Gopal, K, (2006) Removal of fluoride from drinking water by adsorption onto alum-impregnated activated alumina. *Sep. Purif. Technol.* 50: 310–317.
- Turner, B.D., Binning, P., Stipp, S.L.S, (2005) Fluoride removal by calcite: evidence for fluoride precipitation and surface adsorption. *Environ. Sci. Technol.* 39 :9561–9568.
- Valenzuela-Va´ squez L., Ramı´rez-Herna´ ndez J. , Reyes-Lo´ pez J. , Sol-Uribe A., La´zaro-Mancilla O, (2006) The origin of fluoride in groundwater supply to Hermosillo City, Sonora Mexico, *Environ Geol.* 51: 17–27.
- Van Bemmelen J.M. (1888) Die Adsorption Verbindungen and das Adsorption vermo¨gen der Ackererde. *Die Land wirtschaftlichen Versuchs-Stationen* 35: 69-136.
- Venkatramanan S, Chung S Y, Rajesh R, Lee S Y, Ramkumar T, Prasanna M V, (2012) Comprehensive studies of hydrogeochemical processes and quality status of groundwater with tools of cluster, grouping analysis, and fuzzy set method using GIS

platform: a case study of Dalcheon in Ulsan City, Korea. *Environ Sci Pollut Res.* 2(15):11209-23. doi: 10.1007/s11356-015-4290-45

Vukojevic Medvidovic N, Peric J, Trgo M, Muzek M.N, (2006) Removal of lead ions by fixed bed of clinoptilolite—the effect of flowrate, *Sep. Purif. Technol.* 49: 298–304.

Wasay S.A., Haron M.J, Tokunaga S, (1996) Adsorption of fluoride, phosphate and arsenate ions on lanthanum impregnated silica gel. *Water Environ. Res.* 68: 295–300.

Weber W. J, M. J. C, (1963) Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J. Sanit. Eng.* 89: 31.

Wedepohl. K. H, (1974) *Hand-book of Geochemistry.* Springer-Verlage, Berlin, Heidelberg, New York. 114: p.9.

Werwey E.J, (1948) Overbeek J.T.G: *Theory of the stability of lyophobic colloids,* Elsevier, Amsterdam.

Whitford, G.M, (1989) Plasma ion concentrations associated with acute fluoride toxicity. 18th annual session of the American Association for Dental Research», San Francisco, Californie, *J. Dent. Res.* 68 : p. 335.

WHO, (2006) *fluoride in drinking water,* IWA Publishing, London.

WHO, (2011) *Guidelines for drinking-water quality, 4th edn, vol 1: recommendations.* World Health Organization, Geneva.

Wildemeersch S., Orban P.H., Ruthy I., Grière O., Olive P.H., El youbi A., Dassargues A, (2010) Towards a better understanding of the Oulmes hydrogeological system (Mid-Atlas, Morocco) *Environmental geology*, 60:1753-1769.

William G.K., William R., Dolores M., Kera K.S, (2001) Recommendation for using Fluoride to prevent and control dental caries in the United States recommendation and reports, centre for disease control and prevention, vol.50, N°RR-14, 2001.

Wimalawansa S.J, (2013) Purification of contaminated water with reverse osmosis – Effective solution of providing clean water for human needs in developing countries”, *International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering*, 3 (12): 75-89.

Wojciech O, Krzysztof P, (2008) Magnesium, calcium, potassium and sodium content In groundwater and surface Water in arable lands In the commune (gmina) of kuty. *J. Elementol.* 13(4): 605-614

Wong Y. C. Szeto Y. S. Cheung W. H. McKay G, (2004) Adsorption of acid dyes on chitosan equilibrium isotherm analyses. *Process Biochemical* 39: 693-702.

Yadav M, Tripathi P, Choudhary A, Brighu U, Mathur S, (2015) Adsorption of fluoride from aqueous solution by Bio-F sorbent: a fixed-bed column study. *Desalination and Water Treatment*. 1–8: doi: 10.1080/19443994.2015.1011708

Youcef L, Achour S, (2001) défluoruration des eaux souterraines du sud algérien par la chaux et le sulfate d'aluminium. *Courrier du Savoir* 1: 65-71.

Žbik, M. S., Raftery, A.N., Smart, R. S. C., Frost, L.R, (2010) *Applied Clay Science*, 50 (3): 299-304.

Zhang, J., Xie, S., Ho Y.S, (2009) Removal of fluoride ions from aqueous solution using modified attapulgite as adsorbent. *J. Hazard. Mater.* 165: 218–222.

Zhang, Q., Yan, Z., Ouyang, J., Zhang, Y., Yang, H., Chen, D, (2018) *Applied Clay Science*. 157: 283-290.

Zhang T.Z, Shi Y.C, Wang H.L, Xu B.H, (1998) Ecology of nonmetallic deposits in Shandong, *Shandong Sci. Technol.* Jinan 145–165 (in Chinese).

Méthode de mesure de la concentration fluor :

Méthode par spectrométrie d'absorption moléculaire à l'alizarine et au nitrate de lanthane

➤ Principe

Le fluor donne avec l'alizarine complexons et le nitrate de lanthane un complexe ternaire susceptible d'un dosage spectrométrique.

➤ Réactifs

- Eau ultra-pure conservée dans des flacons en polyéthylène.
- Acide perchlorique ($d = 1,615$).
- Solution d'hydroxyde de sodium, environ N (40 g/L) préparée avec de l'eau ultra-pure.
- Solution alcoolique de phénolphtaléine à 0,1 %.
- Alcool isoamylique (distillation 129-131 °C).
- Solution d'alizarine complexons 0,0167 M .

Dissoudre 0,643 g d'alizarine dans 50 ml d'eau ultra-pure, puis ajouter de l'ammoniaque jusqu'à pH 7. Ce réactif est à renouveler après 15 jours.

- Solution de nitrate de lanthane 0,0167 M :
 - Nitrate de lanthane 3,616 g
 - Eau ultra-pure 500 ml
- Solution tampon à pH 4 :
 - Acétate de sodium tri hydraté 60 g
 - Eau ultra-pure 500 ml
 - Acide acétique 115 ml
 - Eau ultra-pure *q.s.p.* 1 000 ml
- Réactif :
 - Acétone 660 ml
 - Eau ultra-pure 100 ml
 - Solution tampon à pH 4 136 ml
 - Solution d'alizarine 0,0167 M 20 ml
 - Solution de nitrate de lanthane 0,0167 M 20 ml
 - Eau ultra-pure *q.s.p.* 1 000 ml

Ce réactif est à renouveler après 5 jours.

Annexe

- Solution mère étalon de fluor à 100 mg/L :
 - Fluorure de sodium 221 mg
 - Eau ultra-pure *q.s.p.* 1 000 ml

Cette solution est à conserver en flacon en polytétrafluoréthylène et à renouveler tous les deux mois.

- Solution fille étalon à 5 mg/l, à préparer au moment de l'emploi. Diluer 50 ml de la solution mère à 1 000 ml avec de l'eau ultra-pure.

1.1. Établissement de la courbe d'étalonnage pour $C_0 = 5\text{mg/l}$

Dans une série de fioles jaugées de 50 ml, introduire successivement : Laisser reposer 20 minutes. Effectuer les lectures au spectromètre à la longueur d'onde de 620 nm. Construire la courbe d'étalonnage.

Tableau 4 : Courbe d'étalonnage de fluor

Numéro des fioles	T	I	II	III	IV	V
Solution étalon de fluor à 5 mg/L (ml)	0	1	2	3	4	5
Réactif (ml)	15	15	15	15	15	15
Eau ultra-pure (ml) <i>q.s.p.</i>	50	50	50	50	50	50
Correspondance en μg de fluor	0	5	10	15	20	25

Annexe

Table a: les caractéristiques physicochimiques des eaux souterraines étudiées de wilaya de Tindouf

Bore well symbol	Bore well name	aquifer formation	pH	EC (ms/cm)	Ca (mg/L)	Mg (mg/L)	Na (mg/L)	K (mg/L)	Cl (mg/L)	SO4 (mg/L)	NO3 (mg/L)	HCO3 (mg/L)	TH (°F)	TAC (°F)	NO2 (mg/L)	F (mg/L)
S1	S.A.6	V.SUP	7,3	3,4	220	100	343	10,4	497	664	78	244	95	20	0,09	1,79
S2	S.A.3	V.SUP	7,42	3,25	208	95	332	11	473	690	82	244	90	20	0,022	1,86
S3	S.A.9	V.SUP	7,29	3,23	228	80	322	16,5	550	570	56	244	89	20	0,076	2,02
S4	S.A.5	V.SUP	7,06	3,44	216	90	360	25	560	660	67	244	90	20	0,02	1,93
S5	S.A.8	V.SUP	7,3	4,29	200	100	500	19	720	720	54	247	90	20	0,016	2,27
S6	S.A.7	V.SUP	8,06	4,10	212	87	530	8	800	735	67	244	88	20	0,025	2,32
S7	G.C.02	Ordo-SUP	7,36	3,66	202	114	416	11	662,5	655	92	201	96	17	0,015	0,16
S8	DAKHLA01	Ordo-SUP	7,33	3,77	173	45	575	12	870	420	3,2	171	61	14	0,2	0,28
S9	DAKHLA02	Ordo-SUP	7,18	1,6	120	59	450	5,2	300	280	5	210	53	17	0,016	0,42
S10	Oued Zez 02	W.TER.	7,15	3,8	115	180	418	21	550	875	94	290	101	24	0,019	2,38
S11	Aéroport 01	T.CON	7,28	2,08	111	101	160	6	245	380	64	311	68	26	0,015	1,36
S12	Oued Naga	T.CON	7,74	1,63	87	55	145	21	86	399	18	268	44	22	0,014	1,37
S13	F.T.07	T.CON	7,28	2,2	62	137	180	7	260	400	80	317	70	26	0	1,47
S14	G.T.12	T.CON	7,01	1,82	45	152	110	4	210	300	92	296	72	24	0,001	1,49
S15	G.T.10	T.CON	7,09	1,73	82	87	150	6,7	190	330	72	241	55	20	0,018	1,55
S16	H.NT.110	T.CON	7,59	2,07	91	109	170	6,6	262	375	83	250	66	21	0,001	1,6
S17	HT.29	T.CON	7,36	1,994	62	140	150	6	230	350	60	320	71	26	0	1,63
S18	G.T.6	T.CON	7,02	1,94	87	117	140	6,5	202	400	72	253	68	21	0,019	1,66
S19	O M 07	T.CON	6,98	2,07	82	117	165	5,5	238	365	70	320	67	26	0,12	1,66
S20	O M 02	T.CON	6,99	2,04	74	117	220	4,2	260	388	70	345	65	28	0,21	1,68
S21	GLT 01	T.CON	7,77	2,31	111	114	190	7,3	296	420	80	284	73	23	0,45	1,69
S22	O M 06	T.CON	6,15	2,08	128	96	155	7	250	400	3,2	290	70	24	0,13	1,71
S23	F.T.10	T.CON	7,49	2,3	115	121	190	7,5	270	460	87	302	77	25	0,04	1,71

Annexe

S24	G.T.5	T.CON	6,94	2,2	58	140	180	5,5	270	400	79,5	308	70	25	0,016	1,72
S25	G.T.1	T.CON	7,28	1,97	124	71	180	8,1	230	370	85	241	59	20	0,018	1,75
S26	G.T.11	T.CON	7,14	2,11	107	101	180	4,8	250	360	69	329	67	27	0,011	1,8
S6	F.T.09	T.CON	7,34	2,16	70	129	170	6,4	248	380	65	323	69	27	0	0,89
S28	P.C.SOST.	T.CON	7,16	2,26	128	106	180	9,5	280	422	60	311	74	26	0,006	1,83
S29	QG Hotel militaire	T.CON	7,32	3,11	170	120	300	7	450	648	110	234	94	23	0,01	1,83
S30	H.T.12 ROT	T.CON	7,65	2,21	78	129	190	10	300	415	60	284	71	23	0,002	1,83
S31	G.T.4	T.CON	6,85	2,68	99	158	232	5,5	350	495	82	299	88	25	0,014	1,85
S32	POLIZARIO FRANTIERE	T.CON	7,36	3,31	186	123	310	8	500	650	113	238	99	20	0,01	1,87
S33	H.NT.114	T.CON	7,27	2,22	120	111	190	9	305	395	73	268	74	22	0,008	1,89
S34	O.E.A IR 03 (OEAS 03)	T.CON	7,08	1,74	124	96	90	3,5	127,08	498	30	204	69	17	0,06	1,92
S35	O.A.01	T.CON	7,16	1,99	169	95	98	6	374,26	301	120	107	80	9	0,002	0,97
S36	9EME CAMPA GENIE	T.CON	7,08	2,14	66	132	170	6,4	260	380	65	323	69	27	0	1,19
S37	G.T.7	T.CON	6,93	2,13	120	111	140	4,8	250	400	69	332	74	27	0,014	2,02
S38	H.T.23	T.CON	7,08	1,76	70	95	130	5,3	201	282	63	235	55	19	0,045	2,02
S39	F.T.16	T.CON	7,28	2,11	128	91	170	7,5	229	366	72	308	68	25	0,03	2,03
S40	F02/152	T.CON	7,17	2,23	115	101	190	9	300	400	55	308	69	25	0,008	2,06
S41	G.T.8	T.CON	6,89	2,31	95	157	140	4,8	280	430	57	357	87	29	0,018	2,07
S42	AEROPORT 03	T.CON	7,36	2,05	95	109	160	6	250	380	67	299	67	25	0,025	2,16
S43	Oued Sonatr	T.CON	7,36	2,11	87	124	180	7,3	253	359	64	296	71	24	0,001	2,21
S44	O M 05	T.CON	6,99	2,11	66	154	155	5,6	250	403	66	342	78	28	0,014	2,21
S45	Bandes 01	T.CON	7,21	2,02	82	112	175	6	210	405	63	308	65	25	0,02	2,22
S46	GLT 02	T.CON	7,26	2,24	74	132	180	6,8	278	400	77	302	71	25	0	2,22
S47	F.T.05	T.CON	7,42	2,17	70	132	160	8,5	248	390	83	302	70	25	0,001	2,31
S48	TOUHAMI	T.CON	7,23	1,94	91	107	155	5,9	225	360	90	235	65	19	0,01	1,26
S49	G.T.9	T.CON	6,73	2,11	95	157	100	4,8	240	400	56	339	87	28	0,02	2,36

Annexe

S50	H.T.13	T.CON	7,26	2,72	95	151	240	8	370	560	97	287	84	24	0,001	2,38
S51	O M 01	T.CON	7,51	2,47	58	142	240	5,5	320	482	66	320	71	26	0,001	1,29
S52	C.147.Q.A.	T.CON	7,27	2,22	120	111	190	9	305	395	73	268	74	22	0,008	2,39
S53	espace verte 02	T.CON	7,5	2,03	91	126	145	6,6	230	389	59	299	73	25	0,01	2,39
S54	48 B (BRIGADE)	T.CON	7,18	1,938	82	94	175	6,6	235	340	77	281	58	23	0,001	2,49
S55	O M 03	T.CON	6,91	2,35	124	103	185	5,5	280	390	76	360	72	30	0,014	3,19
S56	HT.12.BIS	T.CON	7,57	2,36	99	114	210	8	316	490	85	265	70	22	0,04	3,31

Annexe

Fig. a: analyse de l'eau de l'alimentation (mélange des forages de Hassi Abdallah) de la station de déminéralisation de Tindouf

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
 REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATE ET POPULAIRE
 وزارة الموارد المائية
 MINISTRE DES RESSOURCES EN EAU
 الوكالة الوطنية للموارد المائية
 AGENCE NATIONALE DES RESSOURCES HYDRAULIQUES
 Créée par décret N°81/167 du 25 juillet 1981- Compte Trésorerie d'Alger N°00198000065clé59
 الفرع الجهوي للجنوب الغربي
 Antenne Régionale Sud Ouest

31/12/2018

Demandeur : ADE UNITE TINDOUF
 Anayse demandee : AF
 Date de Réception : 25/10/2018
 N de laboratoire : 299
 Designation : MELANGE HASSI ABDALLAH TINDOUF

RESULTATS D'ANALYSES

PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES	RESULTATS	NORMES DE POTABILITE	MINERALISATION GLOBALE	RESULTATS	NORMES DE POTABILITE
PH :	7.45	>6.5 et <9	Calcium Ca++ mg/l	224	200.00
Conductivité ms/cm	4.08	2.80	Magnésium mg++ mg/l	95	150.00
Turbidité eau brute NTU	0.06	5.00	Sodium Na+ mg/l	365.9	200.00
Turbidité eau déc. NTU	-		Potassium K+ mg/l	12.3	12.00
Résidu sec a 110° C mg/l	2560	1500.00	Chlorures Cl- mg/l	504.84	500.00
Temperature °C	23.9	25.00	Sulfates SO4-- mg/l	726.97	400.00
PARAMETRES DE POLLUTION	RESULTATS		Bicarbonates HCO3- mg/l	274.5	-
			Carbonate CO3-- mg/l	ID	-
			Silice SiO2 mg/l	11.67	-
Oxygène Dissous mg/l	-		TH °F	94	-
Ammonium NH4+ mg/l	0.001	0.50	TAC °F	22.5	-
Nitrite NO2- mg/l	0.09	0.20	TA °F	ID	-
Nitrate NO3- mg/l	82.74	50.00	Minéralisat mg/l	2529.6	-
O.phosphate PO4- mg/l	0.0007	0.50	Somme des ions mg/l	2286.25	-
Mat .Ox .(mil.Ac.) mg/l O2	6	5.00	F - mg/l	-	-
Fer mg/l	-	0.30	DBO mg/lo2	-	-
DCO mg/lo2	-				

Interpretation :
 Eau très fortement minéralisée de qualité physico - chimique mauvaise
 Le prélèvement a été fait par le demandeur
 Éditeur : sahraoui

CHEF DU LABORATOIRE

رئيس مختبر
 ناصر بن كسوس

ANRH/ D.R.S.O : B.P 364 Adrar (W.ADRAR) - 364 أدرار - و.م.م.
 Tél : 049.36.04.67 Fax :049.36.03.95

Annexe

Fig. b: analyse de l'eau traitée de consommation (mélange de l'eau osmosée et l'eau de filtre à sable) de la station de déminéralisation de Tindouf

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATE ET POPULAIRE
 وزارة الموارد المائية
MINISTRE DES RESSOURCES EN EAU
 الوكالة الوطنية للموارد المائية
AGENCE NATIONALE DES RESSOURCES HYDRAULIQUES
 Créée par décret N°81/167 du 25 juillet 1981 - Compte Trésorerie d'Alger N°00198000065clé59
 Antenne Régionale Sud Ouest
 الفرع الجهوي للجنوب الغربي

الوكالة الوطنية للموارد المائية
ANRH

Demandeur : ADE UNITE TINDOUF

Analyse demandée : AF

Date de Réception : 25/10/2018

N de laboratoire : 301

Désignation : STATION 02 TINDOUF

31/12/2018

RESULTATS D'ANALYSES

PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES	RESULTATS	NORMES DE POTABILITE	MINERALISATION GLOBALE	RESULTATS	NORMES DE POTABILITE
PH :	7.45	>6.5 et <9	Calcium Ca++ ml/l	80	200.00
Conductivité ms/cm	1.43	2.80	Magnésium mg++ mg/l	40	150.00
Turbidité eau brute NTU	0.04	5.00	Sodium Na+ mg/l	160	200.00
Turbidité eau déc. NTU	-		Potassium K+ mg/l	5.5	12.00
Résidu sec à 110° C mg/l	898	1500.00	Chlorures Cl- mg/l	240	500.00
Temperature °C	24	25.00	Sulfates SO4-- mg/l	248.8	400.00
PARAMETRES DE POLLUTION	RESULTATS		Bicarbonates HCO3- mg/l	91.5	-
			Carbonate CO3-- mg/l	-	-
Oxygène Dissous mg/l	-		Silice SiO2 mg/l	4.07	-
Ammonium NH4+ mg/l	0.0002	0.50	TH °F	36	-
Nitrite NO2- mg/l	0.004	0.20	TAC °F	7.5	-
Nitrate NO3- mg/l	40	50.00	TA °F	ID	-
O.phosphate PO4- mg/l	0.0001	0.50	Minéralisat mg/l	886.6	-
Mat .Ox .(mil.Ac.) mg/l O2	1.8	5.00	Somme des ions mg/l	905.8	-
Fer mg/l	-	0.30	F - mg/l	-	-
DCO mg/lo2	-		DBO mg/lo2	-	-

Interpretation :

Eau minéralisée de bonne qualité physico-chimique

Le prélèvement a été fait par le demandeur

Éditeur : sahraoui

CHEF DU LABORATOIRE

رئيس مصلحة المختبر
 ناصري بصوص

ANRH/ D.R.S.O : B.P 364 Adrar (W.ADRAR) - 364 أدرار - و.و.م.م. م.ص.ب

Tél : 049.36.04.67 Fax :049.36.03.95