



ETUDE DE L'ELIMINATION DES FLUORURES DES EAUX DE BOISSON PAR ADSORPTION SUR BENTONITE

YOUCEF L., ACHOUR S.

*Laboratoire de recherche en hydraulique souterraine et de surface (LARHYSS)
Université de Biskra, B.P.145, R.P., 070000, Biskra, Algérie
E-mail : info@larhyss.org , Tel/fax : (+213) 33 74 08 54*

RESUME

Les travaux réalisés dans cette étude ont eu pour objectif l'application d'un procédé d'élimination des fluorures des eaux par adsorption sur deux types de bentonite. Cette argile a été utilisée à l'état brut puis activé, par de l'acide sulfurique pour différents temps et taux d'activation. Nous avons déterminé l'effet de la dose de bentonite, du temps d'agitation, de la teneur initiale en fluor ainsi que la contribution de la minéralisation totale par application du procédé sur des eaux naturellement fluorées. Le rôle de la présence des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} a été considéré également.

Les meilleurs résultats de défluoruration que nous avons obtenus ont été pour un rapport H_2SO_4 / bentonite égal à 0,2 et un temps d'activation de trois heures pour la bentonite de Maghnia et d'une heure pour la bentonite de Mostaghanem.

MOTS CLES :

Fluor, Sahara septentrional, bentonite, activation chimique, adsorption, minéralisation

I. INTRODUCTION

Le fluor est un élément fréquemment présent dans les eaux souterraines du Sahara septentrional algérien. Bien qu'assez rares, des études épidémiologiques donnent une idée éloquente de la fluorose dentaire et squelettique dans la partie orientale du Sahara septentrional (BOUARICHA, 1971; AROUA, 1981). De plus, ces études s'accordent à attribuer l'apparition de cette toxicité aux fluorures contenus dans les eaux de consommation et partiellement aux aliments riches en

fluor tels que le thé, les dattes et certains légumes arrosés par des eaux hyperfluorées (POEY, 1976).

Il semble établi que la quantité de fluor fixée dans l'organisme humain dépend en grande partie de la concentration des fluorures dans les eaux et des conditions climatiques.

De ce fait, et afin d'éviter les effets toxiques des fluorures des eaux chargées, différentes législations ont fixé des concentrations maximales en fluor en fonction de la température ambiante. Ainsi d'après l'O.M.S. (1972), la norme relative à notre région est de 0,6 à 0,8 mg/l en ions fluorures.

Dans le sud du pays, l'alimentation en eau potable est assurée par des eaux souterraines provenant des nappes du continental intercalaire et des nappes les plus exploitées du complexe terminal, dont la teneur en fluor dépasse dans la plupart des cas les normes. Ces eaux constituent par ailleurs l'unique source d'approvisionnement en eau de consommation de ces régions. Le traitement de ces eaux fluorées semble donc de plus en plus une nécessité.

Actuellement, il existe plusieurs techniques d'élimination partielle des ions fluorés. Des procédés de précipitation; d'échange d'ions, électrodialyse, osmose inverse, la nanofiltration ou des procédés d'adsorption sur lits d'alumine activée, ou sur lits de phosphates tricalciques (MAZOUNIE et MOUCHET, 1984; PONTIE et al., 1996) ou par utilisation d'argiles tels que le kaolin et la bentonite (KAU et al., 1998; BAR-YOSEF et al., 1988). Le choix d'une technique de défluoruration pour les eaux souterraines du Sahara septentrional doit être essentiellement guidé par la qualité physico-chimique de ces eaux, les contraintes économiques du pays, la simplicité de déroulement du procédé et la disponibilité du matériau mis en oeuvre. L'examen des différentes possibilités de défluoruration confrontées à ces exigences, nous a conduit à tenter, dans une étude antérieure, d'explorer la technique d'élimination des fluorures par précipitation chimique à la chaux et par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium (ACHOUR et YOUCEF, 2001; ACHOUR et YOUCEF, 2002). Il s'est avéré que l'élimination du fluor est dépendante de la concentration initiale en F^- de l'eau à traiter. Les deux procédés deviennent par ailleurs peu intéressants pour une eau fortement chargée en fluor. De plus, les deux procédés exigent des doses élevées en réactifs, et peuvent provoquer parfois une détérioration de la qualité finale de l'eau. De ce fait, nous avons pensé à l'utilisation de deux argiles bentonitiques, disponibles en Algérie, comme matériau adsorbant.

L'objectif de notre étude est donc de tester l'efficacité de la rétention du fluor par adsorption sur ces argiles à l'état brut et traitées chimiquement. Dans un premier temps, il s'agit de déterminer les conditions optimales d'utilisation des deux bentonites sur des solutions synthétiques de fluorure de sodium. La seconde étape

a pour but de vérifier l'efficacité du procédé d'adsorption sur chacune des bentonites en le testant sur des eaux naturellement chargées en fluor

II. PROCEDURE EXPERIMENTALE

II.1 Méthodes de dosage

Les analyses physico-chimiques relatives aux eaux ont été réalisées selon les techniques standard d'évaluation de qualité (APHA, 1992 ; RODIER, 1984) :

- pH: pH mètre OP211/1 équipé d'une électrode combinée Bioblock S0437.
- Conductivité: conductimètre électrique Bioblock WTWLF 315.
- Titre alcalimétrique et titre alcalimétrique complet: méthode volumétrique.
- Dureté totale et calcium: par complexométrie à l'EDTA. Le magnésium est obtenu par différence entre ces deux derniers.
- Chlorures: méthode de Mohr.
- Sulfates, Silice et phosphates: méthode colorimétrique en utilisant un photomètre PALINTEST. Pour chaque élément dosé, correspond des réactifs spécifiques et une longueur d'onde indiquée sur la notice d'utilisation de l'appareil.
- Fluorures: méthode potentiométrique en utilisant une électrode spécifique aux ions F⁻ (ISE 944099/1).

II.2 Caractéristiques des bentonites testées

Les argiles que nous avons utilisées sont des bentonites riches en montmorillonites et provenant du Nord-Ouest de l'Algérie. Les tableaux 1 et 2 présentent quelques caractéristiques de ces bentonites.

Tableau 1: Caractéristiques physico-chimiques des bentonites testées (SEGHAÏRI, 1998)

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

Tableau 2 : Composition chimique des bentonites testées (BENDJAMA, 1982)

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

On constate d'après les deux tableaux précédents que la bentonite de Mostaghanem est calcique, de pH basique tandis que la bentonite de Maghnia est sodique, de pH légèrement acide. Les oxydes prédominants dans la structure des deux bentonites sont SiO₂ et Al₂O₃.

II.3 Description des essais d'adsorption

La première étape de notre travail a consisté à déterminer les conditions optimales d'activation chimique des deux bentonites. Nous avons utilisé pour l'activation l'acide sulfurique à 10 % afin d'expérimenter les rapports massiques acide/bentonite égaux à 0,2 et 0,6. Chaque rapport massique a été testé pour les temps d'activation suivants: 15 minutes, 1 heure, 3 heures, et 6 heures. Les essais d'adsorption ont été réalisés en batch en utilisant des bechers en matière plastique de 500ml et en agitant les solutions sur des agitateurs magnétiques. Après le temps d'équilibre, les échantillons sont filtrés sous vide à l'aide d'une membrane à 0,45 microns de porosité. Nous avons ensuite relevé pour chaque échantillon le pH final et la teneur résiduelle en ion F⁻. Au cours de nos essais, différents paramètres réactionnels ont été variés. L'influence de la dose de bentonite (2 à 20 g/l), le temps d'agitation (30 minutes à 6 heures), l'effet de la teneur initiale en fluor (2 à 10 mg/l) ceci sur solutions synthétiques d'eau distillée dopée en F⁻. L'effet de la minéralisation totale sur l'efficacité du traitement a été aussi testé. Nous avons enfin testé l'effet de certains ions (Ca²⁺ et Mg²⁺) sur le procédé de défluoruration par les deux types de bentonite.

III. RESULTATS ET DISCUSSION

III.1 Effet de la dose de bentonite

Au cours de la deuxième phase de notre étude, nous avons suivi les cinétiques des réactions pour une teneur initiale constante en fluor (4 mg/l) et pour des masses variables de bentonites (2, 4, 6, 8, 10 g/l). Sur la figure 1 apparaît l'évolution du rendement de défluoruration à la fois en fonction du temps d'agitation et en fonction de la dose de bentonite. Nous avons présenté le cas des deux bentonites activées avec un rapport acide/bentonite égal à 0,6.

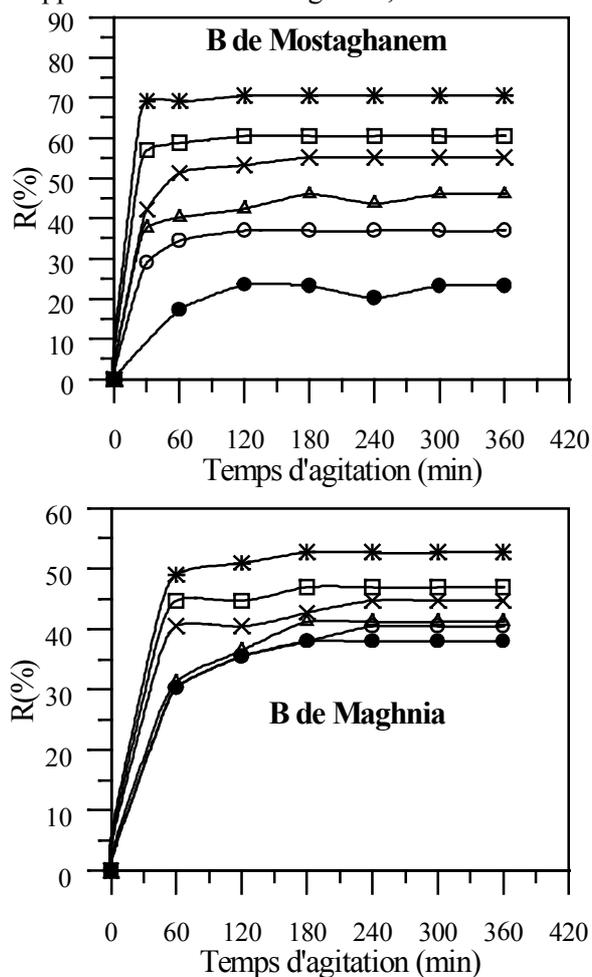
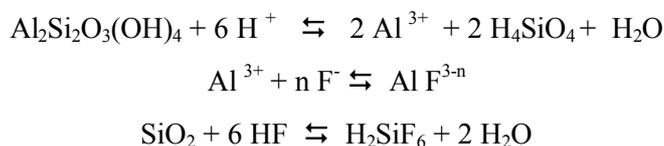


Fig.1 : Effet de la dose de bentonite sur les cinétiques et les rendements d'adsorption du fluor. (●) 2 g/l; (○) 4 g/l; (Δ) 6 g/l; (x) 8 g/l; (◻) 10 g/l; (Σ) 20 g/l. Rapport Acide/Bentonite = 0,6; $F_0 = 4$ mg/l

De ces résultats, nous pouvons constater que les rendements de défluoruration varient avec la masse de bentonite introduite et que la cinétique de fixation du fluor sur les bentonites peut atteindre l'équilibre après 3 heures d'agitation quelque soit le type de bentonite (Maghnia ou Mastaghanem et pour toutes les doses d'adsorbants testées). Au delà la teneurs résiduelle en fluor reste pratiquement stable.

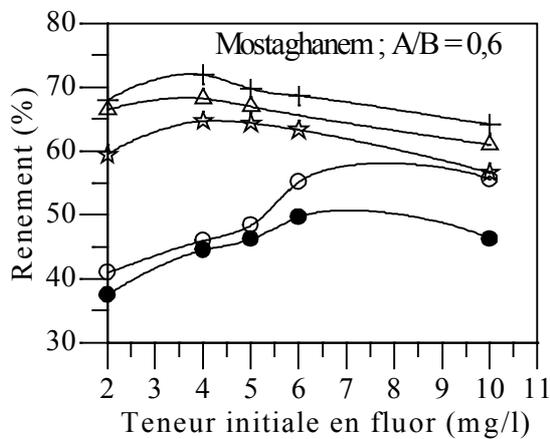
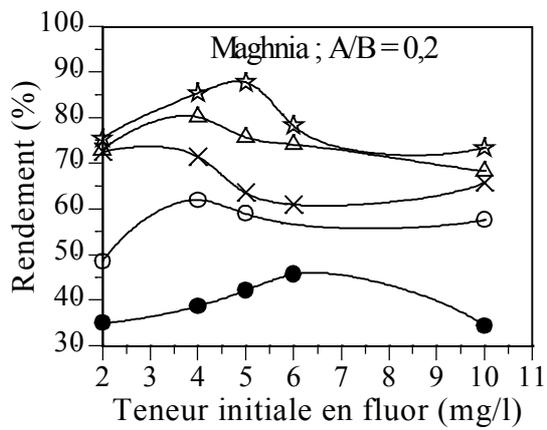
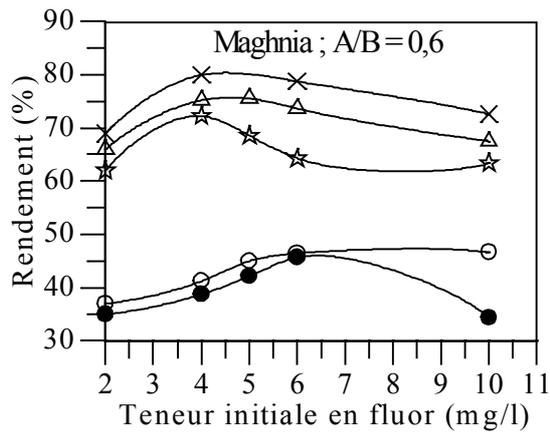
Nous avons été amenés à mesurer le pH des suspensions argileuses contenant des quantités croissantes de bentonites activées. Nous avons pu constater que lorsque la concentration en argile augmente, le pH des suspensions diminue. Il semble donc que l'augmentation de la masse de bentonite provoque une augmentation de l'acidité du milieu. D'après LINDSAY, (1979) l'acidité du milieu provoque la formation de complexes alumino-fluorés. Dans les argiles alumino-silicatées, une augmentation de l'acidité favorise le relargage des ions aluminium et ions silicates de la matrice argileuse; ceux-ci peuvent former des sels avec le fluor comme le montrent les réactions suivantes :



On peut aussi admettre qu'il se forme du HF avec l'augmentation de l'acidité (pH < 5), ce qui fait augmenter la solubilité des ions fluorures.

III.2 Effet de la teneur initiale en fluor

Pour pouvoir comparer l'efficacité des deux argiles, nous avons ainsi opté pour le reste de nos essais pour une masse de bentonite constante de 6 g/l. Nous avons ensuite fait varier la teneur initiale en fluor (2, 4, 5, 6, et 10 mg/l) pour les deux bentonites à l'état brute et activée en testant les rapports acide/bentonite 0,2 et 0,6. D'après la figure 2, nous pouvons constater que l'activation chimique améliore les rendements de défluoruration et que les bentonites activées à un rapport 0,2 sont plus efficaces que celles activées à un rapport 0,6.



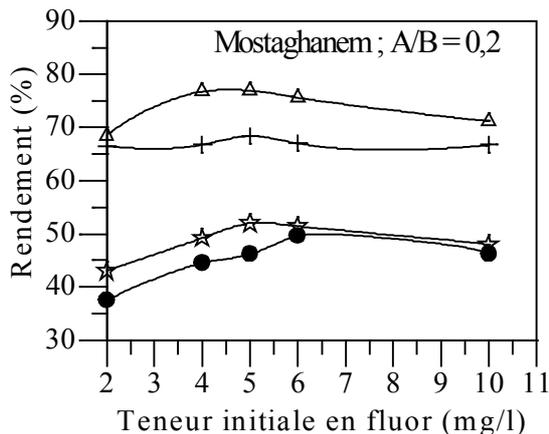


Fig.2 : Effet de la teneur initiale en fluor sur l'efficacité d'adsorption sur les bentonites de Maghnia et de Mostaghanem pour des rapports acide/bentonite 0,2 et 0,6.

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

Les résultats optima sont présentés dans le tableau 3.

Tableau 3 : Teneurs résiduelles en fluor en solutions synthétiques de NaF

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

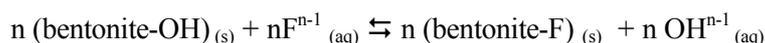
Il faut toutefois noter que la teneur résiduelle en fluor après traitement avec les deux bentonites activées, n'est conforme aux normes de potabilité que pour des teneurs initiales en fluor inférieures à 5 mg/l.

Dans le cas des bentonites brutes la diminution de la teneur initiale du fluor peut être attribuée au calcium échangeable qui peut contribuer à la diminution de la teneur du fluor par précipitation. Ceci a été confirmé par une étude de BAR-YOSEF, (1988) ceci par la détection de CaF₂ dans la solution par l'analyse au XRD. Ce qui explique le fait que la bentonite calcique de Mostaghanem à l'état brut ait donné de meilleurs rendements de défluoruration que la bentonite sodique de Maghnia.

Une autre possibilité d'élimination du fluor est la précipitation complexation avec les cations échangeables (le magnésium, le fer et le calcium).

D'après Cousin, (1980) la seule possibilité d'échange d'anions en utilisant les argiles serait le remplacement dans la structure de l'argile des ions hydroxyle par d'autres anions. Or, ces ions OH⁻ sont situés à l'intérieur des feuillets et seuls de petits ions de rayons ioniques similaires à OH⁻ pourraient théoriquement y pénétrer, ce serait le cas de F⁻.

Selon KAU et al., (1997) le processus est défini comme une réaction d'équilibre dans le cas de l'élimination du fluor par la kaolinite. On peut adopter la même réaction comme suit et on peut écrire:



Dans le cas des bentonites activées, l'attaque acide provoque la réorganisation du réseau cristallin de la montmorillonite. Il se forme alors un grand vide et les valences des ions qui s'y trouvent deviennent insaturées et acquièrent, par voie de conséquence, la tendance de fixer d'autres particules (BENDJAMA, 1982).

La formation de complexes alumino fluorés dans le cas du traitement avec la bentonite de Maghnia serait plus grand du fait qu'elle contient dans sa composition chimique plus de Al₂O₃ (21,18 %) que dans le cas de la bentonite de Mostaghanem (14,35 %). Ceci explique probablement le meilleur rendement de défluoruration obtenu par la bentonite activée de Maghnia.

L'application de formes linéarisées des lois de FREUNDLICH et de LANGMUIR a permis de vérifier que ces deux modèles sont applicables et que les rendements d'élimination du fluor varient dans le même sens que les paramètres d'adsorption déduits des deux modèles. On constate également une meilleure adsorbabilité dans le cas de la bentonite de Maghnia par rapport à celle de Mostaghanem. Sur le tableau 4, nous présentons les paramètres d'adsorption obtenus à l'équilibre par exploitation des isothermes relatives aux deux bentonites activées.

Tableau 4 : Paramètres des isothermes de Freundlich et de Langmuir en eau distillée. Masse de bentonite = 6g/l ; rapport acide/bentonite = 0,6 ; temps d'activation= 1heure

Bentonite	Freundlich			Langmuir		
	n	k	corrélation (%)	q _m (mg/g)	b	Corrélation (%)
Maghnia	1,19	0,37	97,1	9,26	0,28	98,5
Mostaghanem	1,23	0,49	97,0	7,34	0,26	98,9

Il faut remarquer qu'un excès d'acide sulfurique, une longue durée, un rapport massique des deux phases élevé détruisent l'activation des bentonites (BENDJAMA, 1982).

III.3 Effet de la minéralisation

III.3.1 Essais de défluoruration d'eaux naturellement fluorées

Cette étape de notre travail a été réalisée sur trois eaux souterraines, naturellement fluorées, de la région de Biskra, toutes destinées à l'alimentation en eau potable. Leurs caractéristiques physico-chimiques sont regroupées dans le tableau 5.

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

Point d'eau	pH	Cond. mS/cm	TAC °F	TH °F	Ca ²⁺ mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Cl mg/l	SO ₄ ²⁻ mg/l	F ⁻ mg/l
Jardin London (Biskra ville)	7,55	5,69	22	71	208	46	269	225	1.50
Sidi khelil	7,65	1,33	18	86	218	76	135	580	2,29
Chaïba	7,84	1,45	17	72	115	80	1808	415	1,96

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

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

Bentonite	Sidi Khelil Fo=2,29 mg/l	Chaïba Fo=1,96 mg/l	Jardin London Fo=1,50 mg/l
Maghnia Acide/bentonite = 0,2 3h d'activation	0,15	0,40	0,57
Mostaghanem Acide/bentonite = 0,2 1h d'activation	0,19	0,86	0,66

Les résultats obtenus montrent que l'élimination du fluor pourrait dépendre non seulement de la teneur initiale en fluor mais aussi de la composante minérale des eaux traitées. Tout comme en solutions synthétiques, la bentonite de Maghnia reste plus efficace que la bentonite de Mostaghanem.

III.3.2 Effet des ions calcium et magnésium

Il est probable que la présence de teneurs non négligeables en ions calcium et magnésium ait pu favoriser la rétention du fluor sur l'argile pendant le traitement des eaux naturellement fluorées, grâce à un effet de pontage. Pour confirmer cette hypothèse, quelques essais ont été réalisés avec des sels de calcium ($\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) et de magnésium ($\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$). Ainsi, pour une solution synthétique d'eau distillée contenant 4 mg/l de F^- et traitée avec 6 g/l de bentonite pendant 3 heures d'agitation (figure 3), nous pouvons remarquer que l'augmentation de la teneur des deux éléments inhibe la défluoruration dans le cas du traitement avec les bentonites brutes. Mais dans le cas des bentonites activées (pendant 3 h pour la bentonite de Maghnia et 1h pour la bentonite de mostaghanem) avec un rapport acide/bentonite = 0,2, les résultats sont encourageants et montrent une excellente amélioration des rendements en présence des ions calcium ou magnésium. Il est à noter que la présence des ions Mg^{2+} est plus promotrice que la présence des ions Ca^{2+} .

La diminution du rendement dans le cas de la bentonite brute peut être expliquée selon TOKUNAGA et al., (1995) par le fait que lorsque la teneur en Ca^{2+} devient supérieure à $7,9 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ (soit 31,6 mg/l), la formation du complexe CaF^+ augmente la solubilité du fluorure. Il en est de même pour MgF^+ dont l'influence débute pour une concentration plus faible en Mg^{2+} . Ceci pour des eaux dont le pH est compris entre 6 et 8,5, ce qui est le cas de nos essais. Dans le cas du traitement en milieu acide, et donc le cas de l'utilisation de bentonites activées, le phénomène prédominant serait la formation de complexes car la formation d'acide fluorhydrique augmente la solubilité des ions fluorures.

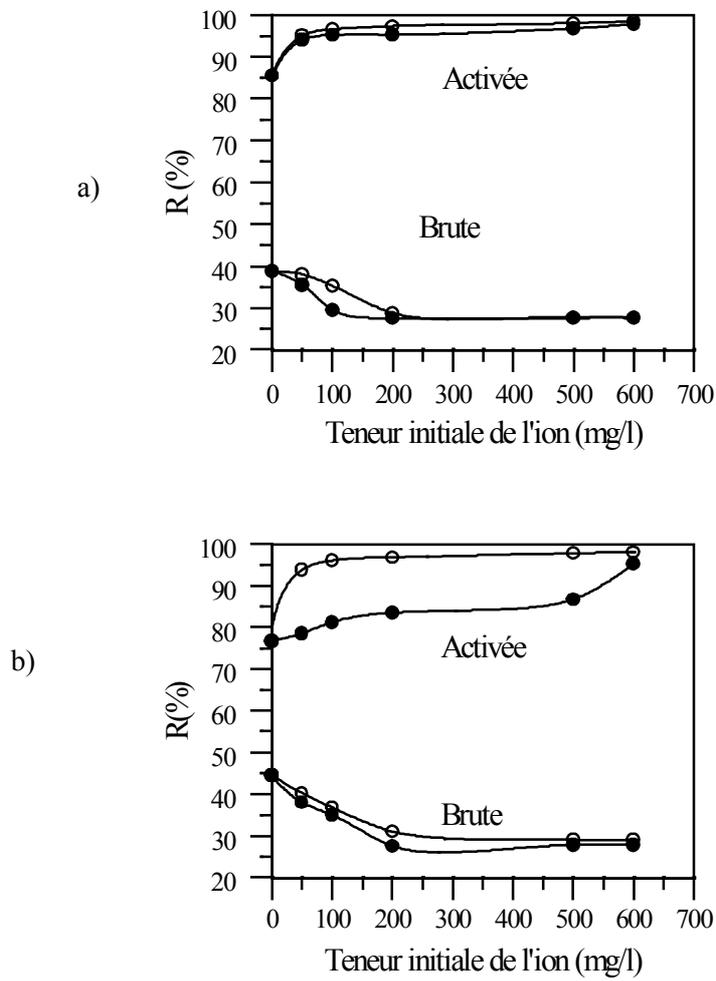


Fig.3 : Comparaison entre l'effet des ions calcium et magnésium.
 (●) Calcium; (○) magnésium.
 a) traitement avec la bentonite de Maghnia
 b) Traitement avec la bentonite de Mostaghanem

IV. CONCLUSION

Les résultats obtenus mettent en évidence que l'adsorption sur la bentonite activée peut constituer un procédé efficace pour l'élimination du fluor. Ce procédé est particulièrement adapté à la qualité des eaux de la région de Biskra qui présentent d'une part des teneurs moyennes en fluor et d'autre part des duretés totales importantes pouvant favoriser la fixation du fluor sur l'argile.

Par ailleurs, la bentonite sodique de Maghnia a permis d'atteindre de meilleurs rendements d'élimination du fluor en solutions synthétiques et en eaux naturelles destinées à la boisson.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ACHOUR S., YUCEF L. (2001). Excès des fluorures dans les eaux du Sahara septentrional oriental et possibilités de traitement. *E.I.N International*, n°6, 47-54.
- ACHOUR S., YUCEF L. (2002). Excès en fluor et essais de défluoruration des eaux souterraines du sud algérien, *Watmed*, 10-13 Octobre, Monastir (Tunisie)
- APHA (1992). *Standard methods for examination of water and wastewater*, 18th Ed., Washington D.C., American Public Health Association.
- AROUA A. (1981). Problèmes de santé liés à l'hyperminéralisation de certaines eaux en Algérie, Séminaire sur la déminéralisation de l'eau potable, 14-19 novembre, Alger.
- BAR-YOSEF B., AFIK I., ROSENBERG R. (1988). Fluoride sorption by montmorillonite and kaolinite. *Soil Sci*, 145, 194-200.
- BENDJAMA Z. (1982). Sorption du mercure par des bentonites algériennes activées, Thèse de Magister en chimie industrielle, Université des Sciences et de la technologie d'Alger.
- BOUARICHA K. (1971). Contribution à l'étude de l'intoxication fluorée, Thèse Doctorat en médecine, Alger.
- COUSIN S. (1980). Contribution à l'amélioration de la qualité des eaux destinées à l'alimentation humaine par utilisation d'argiles au cours des traitements de floculation-décantation, Thèse de Doctorat 3^{ème} cycle, Université Paris V, France.
- 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., BINING P. (1997). Fluoride retention by kaolin clay, *Journal of contaminant hydrology*, 267-288.

- LINDSAY W.L. (1979). Chemical Equilibria in Soils. John Weley and Sons, New York.
- MAZOUNIE P., MOUCHET P. (1984). Procédés d'élimination du fluor dans les eaux alimentaires, *Revue Française des Sciences de l'Eau*, 3, 1, 29-51.
- O.M.S. (1972). Normes internationales applicables à l'eau de boisson, Genève.
- POEY J. (1976). Evolution du bilan biologique en fonction du stade radiologique chez une population vivant dans une zone d'endémie fluorée du sud Algérien, *Eur.J.Toxicol*, n°9, 179-186
- PONTIE M., RUMEAU M., NDIAYE M., MAR DIOP C. (1996). Sur le problème de la fluorose au Sénégal: bilan des connaissances et présentation d'une nouvelle méthode de défluoruration des eaux, *Cahiers santé*, 6, 27-36.
- RODIER J. (1984). L'analyse de l'eau: eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer, 7^{ème} édition, Ed. Dunod, Paris.
- SEGHAIRI N. (1998). Possibilités de rétention des matières organiques par adsorption sur la bentonite, Thèse de Magister en Sciences Hydrauliques, Université de Biskra, Algérie.
- TOKUNAGA S., HARON M.J., WASAY S.A. (1995). Removal of fluoride ions from aqueous solutions by multivalent metal, *Intern. J. Enviro. Stud*, 84, 17-28.