

Mise au point d'un procédé d'élimination du fluor en excès dans l'eau de boisson : la nanofiltration

Focusing on excess of fluoride removal process from drinking water: Nanofiltration

Diop, S.N.¹, Diawara, C.K.^{1*}, Diasse-Sarr, A.¹, Masse, A.², Jaouen, P.², Pontie, M.⁽²⁾³

Résumé

Les eaux souterraines constituent les principales ressources pour les besoins de la consommation humaine dans beaucoup de pays notamment ceux en développement. Ces eaux souterraines sont très souvent contaminées par des éléments chimiques tel que le fluor et cet excès de fluor dans l'eau de boisson engendre des difficultés telles que la fluorose dentaire, osseuse, etc...

Pour faire face aux problèmes liés à l'excès de fluor dans l'eau de boisson, plusieurs méthodes chimiques classiques et physico-chimiques ou à membrane ont été mises en œuvre. Dans ce travail nous exposerons brièvement différents procédés décrits dans la littérature avant de présenter des résultats de nanofiltration qui influent aussi bien sur la concentration en fluor que sur la salinité. L'analyse des travaux exposés permettra de conclure que la qualité de l'eau à traiter influe suffisamment sur le choix du procédé basé essentiellement sur le taux de rétention du fluor, l'abattement de la salinité combiné à la consommation d'énergie.

Mots clés :

Fluor ; eau de boisson ; nanofiltration.

Abstract

Generally underground waters are the main resources for drinking water particularly in developing countries. These resources are mostly contaminated by chemicals as fluoride; and their excess cause diseases like dental and/or bone fluorosis etc...

For solving difficulty linked to the excess of fluoride in drinking water, many methods are improved. In this paper, authors briefly exhibit different processes found in the literature before giving results obtained by nanofiltration and their evolution according fluoride concentration and salinity.

Different results set down in this article indicated that the quality of water to treat have a very important effect on the choice of the process which is essentially based on fluoride retention rate, desalination efficiency and energy consumption.

Key words:

Fluoride; drinking water; nanofiltration

^{1*}Correspondant : *Courfia Kéba Diawara* – Laboratoire de Chimie Minérale et Analytique Université Cheikh Anta DIOP de Dakar Sénégal. Email : courfia@ucad.sn. Tel : +221 33.825.02.02 – Fax : +221 33.824.63.18.

² GEPEA, Université de Nantes – Saint Nazaire France.

³ GAP, Faculté des Sciences, université d'Angers France.

1. Introduction

Les eaux souterraines riches en fluor sont notées dans beaucoup de pays du monde (Inde, Chine, Mexique, Niger, Tanzanie, Maroc, Sénégal, etc. ...) [1]. La particularité du Sénégal est qu'en plus de l'excès de fluor, la salinité est importante généralement au dessus de 2,5 g/L. Au Sénégal, les populations du bassin arachidier (Diourbel, Fatick, Kaolack) consomment une eau hyper fluorée et sont confrontées à des fluoroses dentaire et osseuse [1, 2, 3]. Pour faire face aux problèmes de santé liés à la consommation des eaux excessivement fluorées, il est nécessaire de les traiter.

Les techniques dites classiques (précipitations, adsorptions) et celles à membranes (résines échangeuses d'ions, électrodialyse, osmose inverse, nanofiltration,...) ont été abordées afin d'étudier leur efficacité sur l'élimination du fluor en excès dans l'eau de boisson. Des études faites sur la nanofiltration montrent l'effet de ce procédé aussi bien sur la réduction du fluor que de la salinité [4].

2. Sources du fluor

Le fluor est l'élément le plus électronégatif du tableau de classification périodique et constitue un oxydant puissant de la chimie. Communément présent dans la fluorine (CaF₂), la cryolithe (Na₃AlF₆), la fluoroapatite (3Ca₃(PO₄)₂.CaF₂), il vient au 13^{ième} rang des éléments les plus abondants dans

de l'aquifère (bassins sédimentaires, zones de socle cristallins et régions volcaniques), du temps de contact entre l'eau et les minéraux fluorés [2].

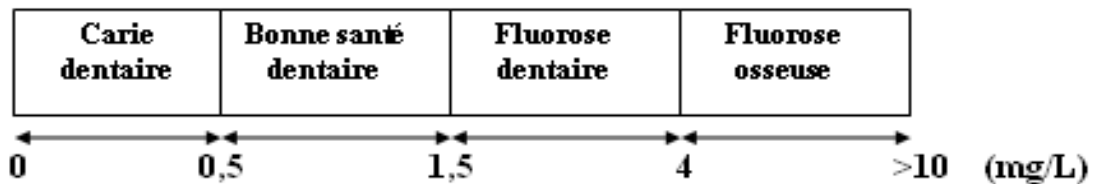
Au Sénégal, les nappes des formations quaternaires et de la partie superficielle du Miocène ont des teneurs en ions fluorures faibles, de l'ordre de 1 mg/L, alors que les aquifères de l'Oligo-Miocène, du Paléocène, de l'Eocène et du Maestrichtien présentent des teneurs relativement fortes, supérieures à 1 mg/L et atteignant même 13 mg/L dans le réservoir du paléocène de la région de Mbour. La présence de la nappe maestrichtienne est importante pour le Sénégal car, avec près de 30 milliards de m³ évaluées, elle constitue la réserve d'eau potable la plus importante du pays dans l'avenir [3].

Les sources anthropiques de fluor proviennent de l'utilisation d'engrais phosphatés, d'insecticides ou d'herbicides contenant des fluorures, de la présence de minerai de phosphate dans les sols, des rejets d'acide phosphorique, des rejets de gaz contenant du fluor par les industries ... [2].

3. Fluor et santé

Le fluor est comme tout oligo-élément nécessaire et bénéfique pour l'organisme humain à de faibles concentrations, mais toxique à plus fortes doses (Tableau1).

Tableau 1. Domaine de concentration en fluor et santé



la nature [5,6]. Les ions fluorures contenus dans l'eau proviennent de sources naturelles ou anthropiques.

La présence naturelle du fluor dans les eaux souterraines dépend de la nature des roches

La fluorose dentaire est une hyper minéralisation de l'émail dentaire induite par le fluor à proximité de la dent en développement pendant les phases sécrétoires et/ou de maturation de l'amélogénèse [7]. Elle se manifeste par des

tâches sur les dents, des gonflements au niveau des gencives ; la sévérité dépend de la concentration en fluor et de la durée d'exposition comme le montre les images suivantes sur la figure 1 :

La fluorose osseuse est une atteinte du squelette liée à une intoxication chronique



Figure 1. Formes respectivement légère, modérée et sévère de fluorose dentaire.

au fluor (ingestion prolongée et intense, de l'ordre de 10 à 40 mg/j). Elle se révèle au bout d'un certain nombre d'années (au moins 10 ans) pour des concentrations en fluor au dessus de 4 mg/L [8]. Elle se manifeste par des malaises, des douleurs et inflexibilités au niveau des membres au début, par des déformations squelettiques à un stade sévère [1, 9,10].

4. Procédés de défluoration

Les procédés de traitement des eaux fluorées sont de deux sortes : les procédés chimiques classiques (précipitations, adsorptions) nécessitant l'ajout de réactifs et les procédés à membrane (échangeuses d'ions, électrodialyse, osmose inverse, nanofiltration) ne nécessitant pas l'ajout de réactifs chimiques.

4.1. Procédés chimiques classiques

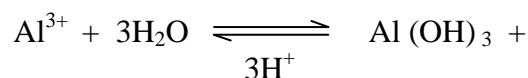
4.1.1 Précipitations

Elles sont basées sur la formation de composés insolubles à partir des ions fluorures contenus dans l'eau à traiter [3]. La méthode de traitement la plus courante est la précipitation du fluorure de calcium provenant soit de la chaux $[Ca(OH)_2]$, soit du chlorure de calcium $[CaCl_2]$ [11]. Cette technique étudiée sur l'eau d'un forage de Fatick (Sénégal) de concentration initiale en fluor $[F^-] = 5,2$ mg/L, a permis avec une masse de 0,75 g/L de $Al_2(SO_4)_3$, d'avoir une teneur en fluor inférieure à 1 mg/L [12].

4.1.2. Co-précipitation

C'est un procédé par lequel des sels d'aluminium tels que $AlCl_3$ et $Al_2(SO_4)_3$ sont simultanément ajoutés aux eaux de boisson contaminées par le fluor. Lorsqu'on ajoute un sel d'aluminium à une solution contenant des fluorures, il se produit

d'abord une hydrolyse de l'aluminium suivant la réaction suivante :



En présence de fluorures, il y a co-précipitation de l'hydroxyde d'aluminium et il se produit alors des oxyfluorures $AlOF$ ou plus probablement $Al_6(OH)_{15}F_3$. La solution obtenue est débarrassée de ses fluorures, mais est acidifiée et chargée en d'autres anions venant du sel d'aluminium ajouté (Tableau 2). Ce procédé permet d'avoir des teneurs en fluor inférieures à 1 mg/L [11].

Tableau 2. Avantages et inconvénients de la précipitation

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Teneurs en F < 1 mg/L ▪ Efficaces pour eaux peu chargées en F < 10 mg/L. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Difficulté de mise en œuvre ▪ Discontinuité de la méthode ▪ Investissements importants et coûteux ▪ Quantités élevées de réactifs et relargage de Al^{3+}.

4.1.3 Adsorption

Le fluorure est éliminé par échange d'ion ou par réaction chimique avec l'adsorbant qui peut être l'apatite, l'alumine, le charbon actif, la chaux enrichie de magnésie, les poudres d'os, les charbons d'os... [13,14]. Les facteurs jouant un rôle important dans le mécanisme d'adsorption sont le temps de contact, le pH, la salinité, la concentration initiale de fluor et la compétition ou

l'interférence entre le fluor et d'autres espèces chimiques capables d'être adsorbées [12]. Ce procédé aussi permet d'atteindre des teneurs acceptables (Tableau3) pour des eaux faiblement fluorées ($[F^-] < 10 \text{ mg/L}$).

Tableau 3. Avantages et inconvénients de l'adsorption

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Facilité de mise en œuvre ▪ Possibilité de régénération ▪ Disponibilité des matériaux localement ▪ Coûts abordables ▪ Teneur fluor $< 1 \text{ mg/L}$ 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Grandes quantités de réactifs. ▪ Efficace que pour eaux peu chargées. ▪ Re largage de Al^{3+}.

4.2. Procédés à membranes

Les procédés membranaires produisent en 2008 plus 60 millions de mètre cubes d'eau potable par jour à travers le monde dont les 59% (environ 37 millions de m^3/j) par osmose inverse avec une fourchette entre 200 et 600 fcfa le m^3 d'eau de mer traitée[15].

4.2.1 Résines échangeuses d'ions

C'est un procédé qui utilise des résines ioniques ayant une certaine affinité pour l'ion fluorure. Les résines échangeuses d'anions sont souvent peu spécifiques et fixent mieux les ions monovalents OH^- et les divalents SO_4^{2-} que les ions F^- [3]. Ce fait n'est pas souhaitable en dé fluoration et provoque un surdimensionnement de réactifs de régénération [14].

4.2.2 Electrodialyse (ED)

C'est un procédé de séparation mettant en œuvre un champ électrique qui permet d'obtenir (Tableau4) une saumure très concentrée d'un côté et de l'autre, une eau diluée [3]. Les espèces à extraire sont séparées de la solution à épurer par migration sélective à travers des membranes à perméabilité sélective.

L'Office Nationale de l'Eau Potable du Maroc (ONEP) a initié des études d'élimination du fluor par électrodialyse.

Les résultats montrent qu'en opérant à certaines conditions, une bonne qualité d'eau de boisson satisfaisant aux niveaux admissibles en sel total dissous, nitrates et fluorure est obtenue [16].

Tableau 4. Avantages et inconvénients de l'électrodialyse

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Élimination des sels des eaux saumâtres. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Problèmes de polarisation ▪ Grande consommation d'énergie. ▪ Manque de sélectivité des membranes / F^-

4.2.3 Osmose inverse (OI) :

L'osmose inverse est le procédé (Tableau5) par lequel on fait passer l'eau pure du milieu concentré vers le milieu dilué sous l'action d'une pression supérieure à la pression osmotique de la solution pure. En osmose inverse les transferts de solvant et de soluté se font par solubilisation-diffusion : toutes les espèces moléculaires (soluté et solvant) se dissolvent à travers la membrane et diffusent à l'intérieur de celle-ci comme dans un liquide sous l'action d'un gradient de concentration ou de pression. Le transfert ne dépend donc plus de la dimension des particules mais de leur solubilité dans le milieu membranaire.

Ce procédé a été étudié sur une eau de la région de Kaolack (Sénégal) de teneur initiale 2,4 ppm en fluor avec une membrane commerciale ESPA3. Les résultats des essais donnent une teneur en fluor résiduelle de 0,04 ppm soit un taux de rétention d'environ 98% [17].

Tableau 5. Avantages et inconvénients de l'osmose inverse

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Enlèvement total du fluor et de la salinité ▪ Très efficace pour le dessalement de l'eau de mer et des eaux saumâtres ▪ Production d'eau ultra pure pour l'industrie. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Prétraitements et post-traitements ▪ Reminéralisation indispensable pour rendre l'eau potable. ▪ Grande consommation d'énergie.

4.2.4 Nanofiltration (NF) :

La nanofiltration est un procédé utilisant un gradient de pression dont le mécanisme de transfert est à la fois physique et de solubilisation-diffusion. Des expériences de nanofiltration ont été menées sur des membranes NF90 et NF400 afin de déterminer leur sélectivité vis-à-vis des ions fluorures et des sels. Les résultats expérimentaux montrent que les fluorures sont quasiment retenus par la membrane NF90 indépendamment de la concentration initiale en fluor. Par contre, pour la membrane NF400, la concentration en fluor dans le perméat augmente avec celle contenue dans l'eau brute. Pour cette membrane, une concentration inférieure à 1,5 ml/L en fluor dans le perméat était obtenue uniquement pour une concentration initiale de 1,8 ppm (parmi les concentrations qui étaient choisies pour l'étude 1,8 ; 5 ; 10 ; 20 ppm). Ce qui nécessite donc au moins un deuxième étage pour les concentrations supérieures à 1,8 ppm. La rétention des sulfates est totale pour les deux membranes et celle des nitrates à un taux de 87 % avec la membrane NF90 et 40 % avec la NF400.

La nanofiltration a aussi été étudiée pour évaluer la capacité d'élimination des fluorures en présence d'autres ions tels que les chlorures, les nitrates et les sulfates. L'identification de la sélectivité a été effectuée en combinant les solutions de NaF, NaCl, NaNO₃ et Na₂SO₄ dans des mélanges. Les types de membranes utilisées sont NF70, DESAL5 DL et MT08. Les concentrations initiales des différents ions sont données dans le tableau 6 suivant :

Tableau 6. Concentration des différents anions dans les solutions.

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

Ces valeurs ont été choisies afin de simuler le caractère saumâtre des eaux de boisson de certaines régions du Sénégal (Diourbel,

Fatick, Gossas, Thiadiaye....). Les expériences sont menées à 25 ° C, 8 bar et à un débit de 600 L/h [4]. Les résultats expérimentaux donnent, pour les trois types de membrane, un taux de rétention élevé (environ 80 %) pour la solution contenant le sel de fluor seul (NaF). Les membranes DESAL5 DL et MT08 donnent des taux de rétention beaucoup plus élevés dans le cas de la solution de fluorure seul (83 % et 90 % respectivement) que dans le cas de mélange avec des chlorures uniquement (69 % et 85 % respectivement) et aussi des nitrates uniquement (59 % et 63 % respectivement). Pour un mélange avec des ions sulfates seulement, la rétention est presque totale (99 % et 98 % respectivement). Ainsi il ressort que la rétention du fluor dépend donc de la composition des sels de la solution à filtrer, facteur majeur de la rétention en fluor [4, 18, 19].

La capacité de production en nanofiltration varie de 50 à 100 l/h/m² pour une consommation d'énergie de 1 à 2 KWh/m³ pendant que celle de l'osmose inverse varie entre 10 et 60 l/h/m² pour une consommation d'énergie variant de 2 à 10 KWh/m³. Ce qui témoigne l'avantage de la nanofiltration (Tableau7) comparée à l'osmose inverse lorsqu'il s'agit d'eau saumâtre [3].

Tableau 7. Avantages et inconvénients de la nanofiltration

Avantages de	Inconvénients de la nanofiltration
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Bonne sélectivité pour les sels et les ions. ▪ Taux de rétention variant 20 - 95 %. ▪ Pressions < 25 bars limitant l'énergie ▪ Ne nécessite pas de reminéralisation. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Certaines membranes denses (NF 90) peuvent nécessiter une reminéralisation.

5. Conclusion

Les techniques classiques sont convenables à l'échelle domestique, donnent de bons résultats (F⁻<1 mg/L); leur inconvénients

sont la discontinuité, la nécessité de réactifs chimiques en grande quantité, le manque d'efficacité sur la salinité et les eaux de concentrations supérieures à 10 mg/L de fluor.

Les techniques membranaires sont continues, donnent des résultats satisfaisants en une seule étape mais nécessitent des investissements coûteux avec une consommation d'énergie plus importante. Les différents procédés mis en œuvre tant du point de vue du rendement (concentration finale en ions fluorure et sels) que de la consommation énergétique montrent que la nanofiltration s'avère plus efficace pour l'élimination de l'excès de fluor des eaux du Sénégal à l'échelle communautaire où plusieurs mètres cubes d'eau potable peuvent être traités par jour. La nanofiltration semble être l'un des rares procédés permettant d'éliminer partiellement et en même temps le fluor et la salinité. *Le choix de la membrane en fonction de la qualité de la ressource à traiter lors de la mise en œuvre d'un tel procédé, apparaît comme un critère important de réussite.* Ces résultats satisfaisants de la nanofiltration ne devraient pas occulter l'approfondissement de la réflexion sur le devenir des concentrés et l'ouverture en vers les énergies renouvelables.

Remerciements:

Les auteurs remercient très sincèrement Madame Codou Mar DIOP de l'ESP à l'Université Cheikh Anta DIOP de Dakar et le PARPEBA au Sénégal.

Ce travail a reçu le soutien financier du « Fond d'Impulsion de la Recherche Scientifique et Technique » du ministère des biocarburants, des énergies renouvelables et de la recherche scientifique.

6. Bibliographie

[1] Mjengera H., Mkongo G. *Physics and Chemistry of the Earth* 2003; 28: 1097-1104.

- [2] Mazet P. Les eaux souterraines riches en fluor dans le monde. Université des Sciences et Technologies Montpellier II, IRD. 45 p.
- [3] Pontié M., Rumeau M., Ndiaye M., DIOP C. M. *Cahier Santé* 1996; 6 (1): 27-36.
- [4] Diawara C. K., Paugam L., Pontié M., Schlumpf J. P., Jaouen P. et Quémeneur F. *Separation Science and Technology* 2005; 400: 3339-3347.
- [5] Cotton F. A. et Wilkinson G. *Advanced inorganic chemistry*. John Wiley et Sons, New York NY 1988: 546.
- [6] Mackay K. M. et Mackay R. A. *Introduction to modern inorganic chemistry*. 4^e édition Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ 1989: 339.
- [7] Cutress T. W. et Suckling G. W. J. *Dent. Res.* 1992; 69 (numéro special): 714-721.
- [8] DIA M. N. M. Etude d'un foyer de fluorose dentaire et osseuse au Sénégal: village de Ndangarlame (région de Fatick); thèse de Doctorat en Médecine n° 4 (1999) 110 p; Université Cheikh Anta DIOP de DAKAR. Faculté de Médecine et de Pharmacie.
- [9] Evans R. W. et Stamm J. W. J. *Public Health Dent.* 1991; 51 (4): 251-259.
- [10] Sy M. H., Sene P., Diouf M. M. et Diouf S. *Ann. Chir. Main (Ann Hand Surg)* 1996; 15 (2) : 109-114.
- [11] Pontié M., Diawara C. K., Lhassani A., Dach H., Rumeau M., Buisson H. et Schrotter J. C. *Fluorine and the Environment* 2006; (2): chap 2 : 50-80.

- [12] Ndao I., Laguaude A., Travi Y. Sciences et Techniques de l'eau 1992; 3 (26) : 243-249.
- [13] Choi W. W. et Chen K. Y. Journal AWWA 1979; 10: 562-570.
- [14] Pontié M., Diawara C. K., Schrotter J. C., Lhassani A. Fluor et Environnement. L'actualité chimique - Octobre-Novembre 2006 – n° 301-302 : 2-7.
- [15] Water Desalination Report ; Global Water Intelligence ; 15 septembre 2008; vol.44 n°33.
- [16] Kailash C. A., Sunil K. G. et Akhilendra B. G. Wat. Sci. Tech. 1999; 2 (40): 167-173.
- [17] Gupta S. K. J. Environ. Sciences 1997; 1: 149-156.
- [18] Tahaikt M., Achary I., Menkouchi M. A. S., Amor Z., Taky M., Alami A., Boughriba A., Hafsi M., Elmidaoui A. Desalination 2006; 189: 215-220.
- [19] Diawara C. K. Separation and Purification Reviews 2008; 37(3-4) : 303-325.