

Traitement des eaux destinées à la consommation humaine

Éliminations domestique et industrielle du fluor en excès

Maxime Pontié, Courfia K. Diawara, Abdelhadi Lhassani, et Jean-Christophe Schrotter

Résumé La problématique de l'élimination de l'excès d'ions fluorure présents dans les eaux destinées à la consommation humaine est un thème scientifique aux multiples facettes qui nécessite une approche pluridisciplinaire tant les opérations de traitement mises en œuvre sont nombreuses. Cet article est un état de l'art du domaine ; il présente un tour d'horizon actuel des traitements possibles à deux échelles différentes : à l'échelle domestique, avec des procédés rustiques d'adsorption employant des matériaux locaux, et à l'échelle industrielle avec la nanofiltration pour une défluoruration sélective d'eaux saumâtres hyperfluorurées. Des résultats récents d'essais menés par nanofiltration ont montré leur pertinence à l'échelle industrielle sur des eaux en région endémique au Sénégal et le caractère prometteur de cette opération pour un dessalement partiel et sélectif des eaux saumâtres en remplacement de l'osmose inverse.

Mots-clés Défluoruration sélective, nanofiltration, osmose inverse, eaux saumâtres, développement durable.

Abstract **Domestic and industrial defluorination for drinking waters**
This article is a review of all the processes reported for drinking water defluorination at both domestical and industrial scales. Recent results dedicated to the comparison of reverse osmosis and nanofiltration for a selective defluorination of drinking waters in Senegal are discussed.

Keywords **Selective defluorination, nanofiltration, reverse osmosis, brackish waters, sustainable development.**

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

La présence d'ions fluorure en excès dans les eaux destinées à la consommation humaine est alors à l'origine d'intoxications graves. Comme tout oligo-élément, le fluor est 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 dès 0,8 mg/L, le risque de fluorose débute et devient fort au-dessus de 1,5 mg/L. La norme admise varie dans un domaine de concentration de 0,7 à 1,5 mg/L pour des températures de 12 à 25 °C [1].

Les premières atteintes sont d'ordre esthétique avec des taches caractéristiques sur les dents (fluorose dentaire). 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.

Des atteintes plus graves encore concernant les os et les articulations (fluoroses osseuses) sont observées lorsque l'eau contient plus de 7 mg/L (figure 1). Ces photographies, et en particulier la radiographie de la main, laissent apparaître des excès de matière au niveau des articulations : il s'agit



Figure 1 - Illustration d'une fluorose osseuse de la main : main d'un tailleur sénégalais après 15 années d'exposition à une eau de boisson contenant plus de 4 mg/L de F^- en région endémique (Fatick, Sénégal).

d'une accumulation de fluorure de calcium, CaF_2 , sur l'os, sous la forme cristallographique cubique face centrée, alors qu'initialement la structure de l'os est amorphe [2-3].

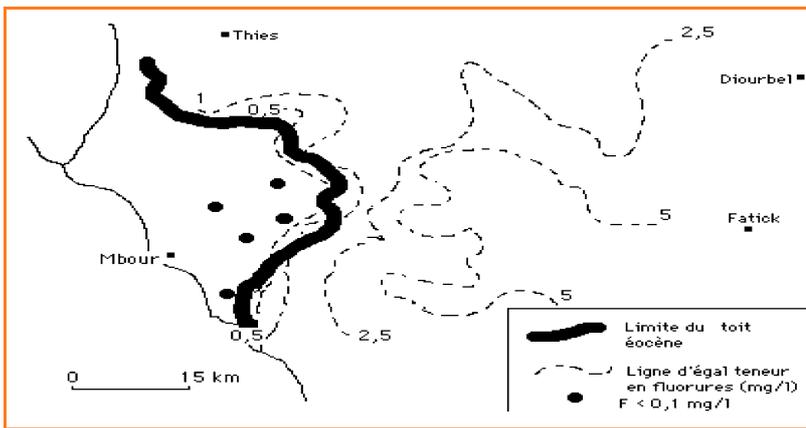


Figure 2 - Schéma montrant la relation teneur en F/toit éocène⁽²⁾ phosphaté dans la nappe paléocène de la région de Mbour (Sénégal) (d'après [4]).

La cartographie des teneurs en fluor des eaux du bassin du Sénégal indique que les fortes valeurs se localisent dans les zones où la présence de gisements de phosphates est constatée et dans les zones de gisements reconnus. Les caractéristiques physico-chimiques proches des sols phosphatés et des sols fluorés expliquent la présence du fluor là où il y a des phosphates. En effet, le fluorure de calcium ayant des propriétés voisines du phosphate de calcium, on les trouve généralement associés dans la nature sous forme de fluoro-apatite.

C'est la raison pour laquelle dans les pays producteurs de phosphates (Tunisie, Algérie, Sénégal, etc.), on observe souvent des problèmes de fluoroses, dus essentiellement aux eaux destinées à la consommation humaine. Les eaux les plus riches en fluorures sont souvent légèrement saumâtres ; il n'est pas nécessaire de défluorurer toutes les eaux domestiques, mais seulement les eaux destinées à la consommation humaine.

Pour détailler cette corrélation entre indices phosphatés des sols et présence d'eaux hyperfluorurées, on peut prendre l'exemple de la zone de Mbour-Thiès-Diourbel-Fatick au Sénégal (figure 2). Des eaux très chargées en ions fluorure circulent dans un paléokarst⁽¹⁾ situé sous une couche quasi-continue de sédiments phosphatés ; la concentration en ions fluorure chute dès l'interruption de cette couverture pour se trouver en dessous de 0,1 mg/L au-delà. Dans les régions phosphatées, les eaux en provenance des nappes captives peuvent avoir couramment des concentrations qui varient de 5 à 15 mg/L selon la saison. Exceptionnellement, des pointes maximales jusqu'à 20 mg/L peuvent être rencontrées.

En France, l'inventaire cartographique réalisé par le Ministère des Affaires sociales et de la Solidarité nationale (1985) montre que les eaux de consommation les plus chargées en ions fluorure se regroupent dans le bassin parisien et dans le bassin aquitain, où là aussi les indices phosphatés des sols jouent un rôle majeur. Dans le bassin parisien, les concentrations en ions fluorure dans les différentes nappes peuvent varier entre 0,3 et 12 mg/L. Dans le bassin aquitain, la présence d'eaux assez fortement fluorurées a été mise en évidence avec des teneurs variant entre 0,6 et 4,2 mg/L.

Chimie du fluor dans les eaux

Les eaux souterraines

Les eaux souterraines se chargent en fluor après lessivage de roches phosphatées probablement par dissolution des

apatites fluorées dont la solubilité augmente avec la température des nappes considérées (à $T > 35\text{ °C}$). Le niveau de saturation des eaux dépend principalement du déplacement de l'équilibre (1) de formation de la fluorine (CaF_2) :

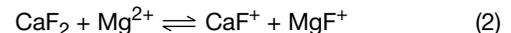


La teneur en calcium, l'équilibre des eaux en calcite (CaCO_3), gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), et la formation de complexes calciques (CaSO_4 , CaHCO_3^+ , CaCO_3) sont des facteurs importants pour le déplacement de cet équilibre.

Les eaux du bassin du Sénégal peuvent être soit sous-saturées, soit sur-saturées en fluorine. Pour les eaux sous-saturées, c'est le rôle de l'écoulement dans le réservoir qui est prépondérant. En effet, un forage peut modifier la nature des écoulements et la vitesse d'échange des sels minéraux entre le réservoir et la nappe. Pour les eaux sur-saturées, l'équilibre de formation de la fluorine contrôle la concentration en ions fluorure.

Les eaux 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 :



La solubilité totale dans l'eau de mer du fluor (MgF^+ , CaF^+ , F^-) est de l'ordre de $3,8 \cdot 10^{-3}$ mole/L, soit 70 mg/L en ions F^- . On y rencontre habituellement une concentration qui varie de 0,8 à 1,4 mg/L. Cette concentration en fluorure soluble peut rester constante dans un large domaine de pH. Le risque de contamination par la chaîne trophique est alors plus important que par la voie aqueuse directe (absorption cumulative par les animaux marins).

En raison d'échanges ioniques, les eaux en provenance des nappes captives doivent être soigneusement contrôlées. La directive de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) donne une teneur limite à 1 mg/L pour les fluorures. La directive des Communautés européennes donne un tableau de concentrations maximales admissibles variables suivant la température moyenne de l'aire géographique considérée, ceci pour tenir compte de la consommation quotidienne d'eau en fonction de la chaleur ambiante. Ainsi, elle préconise 1,5 mg/L de 8 à 12 °C et 0,7 mg/L de 25 à 30 °C. Les normes américaines donnent des valeurs s'échelonnant de 1,4 à 2,4 mg/L selon la température. La valeur moyenne retenue par l'ensemble des organismes de normalisation est de 1 mg/L à 20 °C. Sauf cas particuliers, la concentration des eaux de surface est généralement inférieure à 1 mg/L. En France, une étude réalisée en 1974 par le Ministère de la Santé fait apparaître que globalement 90,7 % des eaux distribuées ont une teneur inférieure à 0,3 mg/L. Quelques sites isolés présentaient des teneurs supérieures à 1 mg/L et un seul atteignait 6 mg/L. Cette enquête épidémiologique a poussé le gouvernement français à proposer l'implémentation de fluor dans l'alimentation sous la forme de cachets de NaF chez la femme enceinte, le nouveau-né et les jeunes enfants (de moins de huit ans).

Tableau I - Teneurs en ions fluorure de diverses eaux françaises (en mg/L).

Eaux minérales plates		Eaux minérales gazeuses		Eaux de sources	
Charrier	0,5	Perrier	0,4	Airline	0,97
Contrexéville Pavillon	0,7/0,29	St Galmier-Badoit	1,3	Amanda	2,4
Contrexéville Source Légère	0,5	Vals St Jean	0,8	Chantereine	0,68
Evian Cachat	0,07/0,5	Bassin de Vichy	9,4	Ogeu Centrale	0,05
Hépar	0,6	Vichy Célestins	4,5	Pierval	0,09
Vittel Grande Source	0,4	Vichy Hôpital	7,2	Roxane	0,05
Volvic Clairvic	0,2	Vichy St Yorre	8,6		

problème de santé publique (comme au Sénégal, en Mauritanie, au Maroc, en Tunisie, etc.), semble être de traiter le principal vecteur de fluorose, c'est-à-dire l'eau.

Les techniques de défluoruration des eaux

Elles sont de deux sortes : les procédés chimiques (précipitation), et les procédés physico-chimiques classiques (adsorption, échange d'ions) et à membranes (électrodialyse, osmose inverse et nanofiltration).

Les eaux minérales

Certaines eaux minérales sont connues pour renfermer des teneurs importantes en fluorures comme cela est indiqué dans le *tableau I*. Les différences de composition en F^- des eaux dites « minérales » obligent le consommateur à en changer régulièrement ; cela est d'ailleurs bien compréhensible, notamment si l'on considère la concentration en F^- présente dans les eaux de Vichy (jusqu'à huit fois la norme préconisée !).

Les eaux de surface

Dans les eaux de surface, la présence de fluorures est surtout liée aux rejets des unités de production d'acide phosphorique et d'engrais phosphatés, ainsi qu'à ceux des usines d'aluminium dont le principe de fabrication repose sur l'électrolyse d'une solution d'alumine dans la cryolithe fondue (AlF_3 , 3 NaF). Les opérations particulières susceptibles d'introduire des poussières fluorées dans l'atmosphère sont le broyage, la calcination, la fusion des minéraux contenant du fluor et le traitement électrochimique pour la fabrication de l'aluminium. Dans ces installations, les efforts (tours de lavage) faits pour diminuer la pollution atmosphérique peuvent avoir pour conséquence un accroissement de la charge en fluor des eaux de surface par les rejets liquides. Le rejet de certains déchets fluorurés en mer peut provoquer des bouleversements sur l'écosystème marin ; ce problème est encore peu soulevé aujourd'hui.

L'eau de mer

L'eau de mer contient des hydrogénocarbonates qui ont des propriétés amphotères à une concentration de 0,15 g/L (soit $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L), c'est-à-dire qu'elles ont un certain pouvoir tampon vis-à-vis des acides ou des bases. Elle contient également du magnésium à la concentration de 1,29 g/L ($5,3 \cdot 10^{-2}$ mol/L) et du calcium à 0,4 g/L ($1,02 \cdot 10^{-2}$ mol/L).

La pollution atmosphérique, la combustion du charbon et l'activité volcanique conduisent aussi à une élévation de la teneur en fluorures dans les précipitations atmosphériques.

Le déplacement des populations des zones touchées vers d'autres régions serait parfois indispensable, mais ne peut réellement être envisagé en raison du manque d'information des populations touchées sur l'origine de l'intoxication et aussi du poids des croyances locales. Le transport d'eau destinée à la consommation humaine vers les zones touchées est possible, mais l'évolution de la qualité de l'eau en fonction du mode de transport et de stockage est très importante et va dans le sens d'une dégradation importante. En définitive, le meilleur moyen de limiter l'intoxication fluoritrique dans les pays touchés où l'excès de fluor dans l'eau destinée à la consommation humaine est un véritable

Traitements chimiques des eaux hyperfluorurées

La précipitation [5]

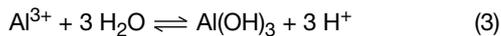
Compte tenu de la faible insolubilité des fluorures, il est difficile d'effectuer des traitements par précipitation de fluorures insolubles pour le traitement des eaux destinées à la consommation humaine. Des produits de solubilité de sels de fluorures sont donnés dans le *tableau II*. En pratique, peu de composés permettent de limiter la concentration en fluorures dans les eaux au-dessous des normes. Toutefois, le traitement à la chaux $[Ca(OH)_2]$ peut être utilisé pour traiter des effluents industriels contenant de l'acide fluorhydrique (HF). Il faut toutefois remarquer qu'au-delà d'une certaine concentration en calcium, des complexes solubles tels que CaF^+ se forment.

Tableau II - Produits de solubilité de certains sels de fluorures en fonction de la force ionique de la solution (T = 20 °C).

Composés insolubles	Force ionique	pKs
CaF_2	0	10,47
	0,1	9,8
MgF_2	0	8,15
	0,1	7,6
PbF_2	0	5,57
	0,1	6,9

Il est à noter que pour la limite en F^- de 1 mg/L à 20 °C, cela correspond à une concentration en calcium de $5 \cdot 10^{-5}$ mole/L. Pour obtenir cette valeur, il faudrait une concentration en calcium libre supérieure à 0,045 mol/L (soit 1,8 g/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 calcium dont l'organisme a besoin chaque jour chez un sujet normal, soit alors 3,5 g de calcium ingérés quotidiennement. On peut se demander si une ingestion de cet ordre peut avoir des effets toxiques sur l'organisme. 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. Cette même concentration de 0,045 mol/L est par contre impossible à atteindre avec le magnésium.

Lorsque l'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 :



Avec le sulfate d'aluminium, on a alors :



Dans les deux cas, cela provoque une acidification de la solution : il y a formation d'espèces du type AlOF ou plus probablement $\text{Al}_6\text{OH}_{15}\text{F}_3$. En présence de fluorures, il y a coprécipitation de l'hydroxyde formé avec le fluorure d'aluminium et formation d'un oxyfluorure d'aluminium. La solution obtenue est débarrassée de ses fluorures, mais est acidifiée et chargée en d'autres anions venant du sel d'aluminium ajouté.

Avec le polysulfate d'aluminium, qui est déjà partiellement hydrolysé, l'augmentation de la salinité et de l'acidité est moins importante [6] :

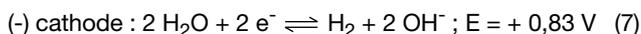
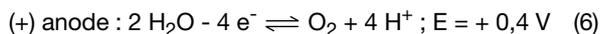


Toutefois, les procédés chimiques restent difficiles à mettre en œuvre : ils sont généralement discontinus, et nécessitent une maintenance, des investissements importants et coûteux (ouvrages de génie civil, installations de séparation...). Les coûts de traitement (un euro par jour et par consommateur) s'en ressentent et ne sont pas acceptables par les populations des pays du Sud.

En ce qui concerne le traitement des eaux destinées à la consommation humaine, il existe *a priori* des procédés physico-chimiques d'échange d'ions et surtout de membranes qui seraient plus efficaces et plus faciles d'emploi, comme nous le verrons par la suite. Les traitements chimiques peuvent toutefois rester valables pour le traitement de grosses quantités de fluorures ou d'acide fluorhydrique dans des effluents, mais il reste encore à mettre au point une technologie simple, efficace et économique de mise en œuvre.

L'électrocoagulation [7]

Il s'agit d'un procédé électrochimique qui permet, au cours du traitement d'épuration des eaux fluorurées, de produire des microbulles d'oxygène et d'hydrogène suivant les réactions :



En remontant à la surface, ces bulles finement divisées (< 10 μm) vont entraîner les matières en suspension, les hydrocarbures, les colloïdes, et arriver ainsi à une clarification totale des solutions. De plus, l'oxygène naissant, très réactionnel, fait office d'oxydant puissant et permet aux molécules organiques de se scinder plus facilement, favorisant un traitement biologique ultérieur éventuel. L'hydrogène produit à la cathode est utilisé comme réducteur et permet d'hydrogéner les molécules organiques, les rendant moins réfractaires à l'oxydation. L'électrocoagulation met en œuvre une seconde réaction électrochimique, qui permet de générer au cours du traitement des cations solubles d' Al^{3+} suivant la réaction :



Ces réactions ayant lieu en milieu légèrement alcalin (pH compris entre 6,5 et 8), les cations se transforment immédiatement en leurs hydroxydes correspondants qui, de

par leur réactivité, permettent une coprécipitation des hydroxydes des autres métaux.

En résumé, le traitement des effluents très chargés en F^- (> 100 mg/L) serait envisageable par les traitements chimiques, alors que pour le traitement des eaux destinées à la consommation humaine, d'autres techniques sont recommandées, en particulier les techniques à membranes, et plus spécialement la nanofiltration.

Traitements physico-chimiques classiques des eaux hyperfluorurées

L'échange d'ions

L'échange d'ion est un procédé qui utilise des résines ioniques ayant une certaine affinité pour l'ion fluorure. Malheureusement, les résines actuelles sont souvent peu spécifiques pour ce type d'application. En effet, l'affinité des échangeurs d'ions vis-à-vis de l'ion fluorure est généralement plus faible que pour les autres ions ; il s'en suit une élimination préalable de tous les autres anions, ce qui n'est pas toujours souhaitable et provoque un surdimensionnement des installations ainsi qu'une surconsommation de réactifs de régénération.

Le *tableau III* présente la sélectivité de différents anions par rapport à la sélectivité de l'ion hydroxyde pour deux types courants de résines anioniques.

Tableau III - Sélectivités relatives des anions sur résines anioniques fortes.

Anions	Type 1 ($-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)^{3+}$)	Type 2 ($-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}^+$)
OH^-	1	1
I^-	175	17
NO_3^-	65	8
Cl^-	22	2,3
HCO_3^-	6	1,2
F^-	1	0,3

Les problèmes du devenir ou de l'élimination des réactifs régénérants et des coûts de régénération des résines limitent fortement l'utilisation de ce procédé.

L'adsorption [8-10]

Les seuls traitements chimiques vraiment utilisables consistent en fait en une adsorption, sur des oxydes ou des hydroxydes, avec une forte influence du pH (minimum de solubilité des hydroxydes, ou point isoélectrique des oxydes), ou en une permutation d'ions avec des anions (phosphates, carbonates...). Les procédés d'adsorption mettent en œuvre essentiellement un phénomène de physisorption très rapide qui peut être suivi, du fait de la diffusion dans les pores, d'un phénomène de fixation chimique beaucoup plus lent. Les fluorures ont la propriété de s'adsorber sur différents composés minéraux (comme l'apatite ($3 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2, \text{CaCO}_3$) où l'ion carbonate peut être remplacé par les ions fluorure pour donner une fluoroapatite insoluble), mais également sur l'alumine, le charbon actif, la chaux enrichie de magnésie, et aussi des poudres ou des charbons d'os (*tableau IV*).

Le traitement par précipitation avec l'aluminium, l'adsorption sur alumine activée ou sur charbon d'os (contenant des phosphates) relèvent de ces techniques.

Tableau IV - Capacités de défluoruration de différents adsorbants chimiques.

Matériaux	Hydroxyde d'aluminium	Charbon actif	Apatite	Charbon d'os	Alumine activée
Capacité utile (g/L de F ⁻ par g de matériau)	0,05	0,2	0,3	1	3,3

Comme on peut l'observer dans le *tableau IV*, le meilleur adsorbant est l'alumine activée ; elle donne actuellement les meilleurs résultats. La zircone devrait donner des résultats encore supérieurs en raison de la stabilité des complexes formés. Il resterait alors à étudier le coût de l'opération et les possibilités de régénération des colonnes d'adsorption. En ce qui concerne l'alumine activée, la régénération au sulfate d'aluminium ou à l'acide sulfurique donne de bons résultats.

On peut également envisager l'utilisation d'adsorbants disponibles sur place : noix de coco carbonisée, attapulgite (adsorbants minéraux), ou bien encore des cendres noires volatiles (« fly ash ») issues des centrales thermiques. Même si leur pouvoir de fixation pour l'ion fluorure est faible, l'abondance de ces matériaux diminue le coût de l'opération. Il s'agit là d'études menées dans le cadre d'une défluoruration à l'échelle domestique. L'utilisation d'adsorbants locaux a permis de réaliser des colonnes de défluoruration très simples, tant dans leur conception que dans leur utilisation, et de réaliser des traitements à petite échelle de très faible coût de revient.

Traitements physico-chimiques par les procédés à membranes [11-18]

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 d'électrodialyse, d'osmose inverse (OI), et plus récemment, de nanofiltration (NF). Dans ce paragraphe sera présentée une comparaison des performances de la NF et de l'OI vis-à-vis d'eaux destinées à la consommation humaine prélevées au Sénégal et présentant à la fois une hyperfluoruration et une salinité excessive. L'électrodialyse a été écartée du fait du manque de sélectivité vis-à-vis des ions fluorure des membranes actuelles et de l'absence de désinfection. La NF et l'OI font partie intégrante des procédés de séparation à membranes qui font appel à un gradient de pression pour leur fonctionnement. Comme illustré dans le *tableau V*, les procédés à membranes de NF et d'OI concernent le domaine des très faibles diamètres de pores (< 1 nm).

La nanofiltration est une technique de séparation utilisant une membrane qui permet le fractionnement de solutés dont la masse molaire se situe entre 100 et 1 000 g/mol, alors que l'osmose inverse concerne les solutés de masses molaires inférieures à 100 g/mol ; ces deux procédés fonctionnant par perméation sous pression.

En NF par contre, il est possible de réaliser un dessalement partiel d'une eau saumâtre en évitant une reminéralisation après traitement, et de fixer le taux d'abattement en sel souhaité en jouant sur les paramètres opératoires (pression transmembranaire, taux de conversion, force ionique). Par ailleurs, il est intéressant de noter qu'en NF, du fait d'une plus grande ouverture des pores, la perméabilité hydraulique est environ cinq fois celle obtenue en OI (*figure 3a-b*). De plus, le passage plus important de solutés en NF s'accompagne d'un abaissement de la pression osmotique.

Tableau V - Caractéristiques comparées des techniques d'osmose inverse et de nanofiltration.

Technique	Osmose inverse	Nanofiltration
Diamètre des pores (nm)	Membrane dense < 0,5	≈ 1
Rétention des molécules ou des sels (%)	Sels > 95 %	Petites molécules (M ≈ 300 g/mol) et selon le type de sel : 20 à 95 %
Mécanisme de transfert de matière	Solubilisation-diffusion	Solubilisation-diffusion + convection
Pression (bar)	> 30	< 20
Prétraitement et post-traitement	Indispensables : limitation du colmatage physique et chimique	Simplifiés
Production (L.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹)	10 à 60	50 à 100
Énergie consommée (kWh.m⁻³)	2 à 10	0,5 à 2
Procédés concurrents	Évaporation Électrodialyse Échange d'ions	Échange d'ions Chromatographie

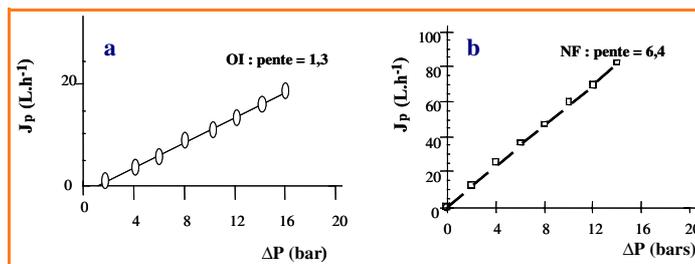


Figure 3 - a) débit de filtration en fonction de la différence de pression transmembranaire en osmose inverse (surface de membrane = 1 m²) ; b) flux de filtration en fonction de la différence de pression transmembranaire en nanofiltration (surface de membrane = 1 m²).

La comparaison de la potabilisation d'une eau saumâtre (salinité totale d'environ 2 g/L) hyperfluorurée contenant 13 mg/L de F⁻ par OI et NF a contribué à mettre en évidence les avantages très spécifiques de la NF sur l'OI (*tableau VI*). On a pu observer des teneurs en ions fluorure très au-dessus de celles habituellement rencontrées dans cette zone (3 à 6 mg/L). Ceci s'expliquait d'une part par le fait que les prélèvements avaient été réalisés au cours d'une période de sécheresse particulièrement longue (1970-1990) et en fin de saison sèche.

Tableau VI - Analyse de l'eau brute (EB), nanofiltrée (NF) et osmosée (OI).

(*) TH = (Ca²⁺ + Mg²⁺), 1 °F = 10 mg/L de CaCO₃ ; (**) en mg/L de KMnO₄.

	Salinité (mg/L)	TH (*) (°F)	pH	Cl ⁻ (mg/L)	F ⁻ (mg/L)	Oxydabilité à chaud (mg/L) (**)
EB	2025	4,55	8,35	655	13,5	2,66
NF	230	0	7,95	85	0,7	1,63
OI	30	0	7,2	10	0,05	0,5
Eau potable	300-500	8-12	6,5-9	< 250	< 1,0	< 10

Par contre, la dureté de ces eaux assez faible, puisqu'elle ne dépassait pas 5 °F, imposait alors de rajouter du carbonate ou du phosphate de calcium avant consommation, de manière à rétablir l'équilibre calco-carbonique de l'eau. D'autre part, il faut savoir que les eaux puisées dans des nappes d'eaux profondes (~ 300 m de profondeur) ne présentent qu'une faible turbidité (< 0,5 NTU⁽³⁾), ce qui limite le colmatage organique éventuel des membranes.

Cependant, un post-traitement de chloration permettait ensuite de conserver la qualité de l'eau destinée à la consommation humaine lors du stockage. Enfin, la rétention de la quasi-totalité du calcium et du magnésium après l'opération de NF ne permettait pas alors une distribution de cette eau sans un réajustement de leur niveau par ajouts de carbonate de calcium. Depuis, les membranes de NF ont évolué vers des matériaux fonctionnalisés, en particulier avec l'élaboration de la membrane NF200 (société Dow) qui présente une couche active greffée de groupements $-SO_3^-$. Cette nouvelle membrane devrait s'avérer intéressante car elle est susceptible de laisser passer jusqu'à 50 % du calcium présent initialement dans l'eau brute.

Des essais récents menés sur différentes membranes commerciales de NF et d'OI (basse pression) ont confirmé ces premiers résultats à l'échelle industrielle. Toutefois, le choix d'une membrane donnée est directement fonction de la connaissance du comportement des membranes vis-à-vis des solutions à traiter. Or dans le domaine des eaux saumâtres hyperfluorurées, il y a autant de qualités d'eaux que de natures d'aquifères, et tout particulièrement en NF, le comportement des membranes est très influencé par la composition des eaux mises en présence. Les études menées à l'heure actuelle tentent de comparer les performances des membranes commerciales de NF et d'OI par la détermination de caractéristiques pertinentes (perméabilité hydraulique, rétention, rugosité de surface, comportement convectif ou diffusionnel) sous différentes conditions opératoires (pression, force ionique, taux de conversion), afin d'établir une classification de celles-ci pour mieux conseiller le futur utilisateur dans le choix de la meilleure membrane possible pour l'application envisagée.

Coûts des couplages de la NF et de l'OI avec les énergies renouvelables

Concernant le couplage des énergies renouvelables (photovoltaïque et éolienne) avec les procédés d'OI et de NF, il faut savoir qu'il ne concerne que les petites installations (< 50 m³), l'expérience française dans le domaine (avec le CEA dans les années 1980) a montré un coût du m³ d'eau produite de 6,2 euros avec l'eau de mer et l'énergie solaire, de 7 €/m³ pour l'énergie éolienne. Pour les eaux saumâtres (d'environ 3 g/L), le prix de revient du m³ d'eau douce est de 1,2 à 1,5 €; comparativement, le coût du transport par citerne sur une distance de 400 km est d'environ 30 €/m³.

Quand aux coûts énergétiques, la compétitivité de l'énergie photovoltaïque par rapport aux énergies conventionnelles n'est assurée que pour des demandes en énergies inférieures à 10/12 kWh/j. Seules les unités de dessalement photovoltaïques ayant des capacités de production inférieure à 10-12 m³/j sont acceptables en OI, alors que l'on peut doubler ce chiffre avec la NF. Toutefois, ce type de couplage reste limité aux unités de dessalement de petites capacités (< 20 m³/j), bien adaptées pour des sites isolés (îles) (figure 4).



Figure 4 - Première unité mobile d'osmose inverse implantée au Sénégal en 1994, campement villageois de Palmarin, région de Mbour (études préliminaires menées dans le cadre d'un projet sénégal-nippon, Université de Dakar, EPT, 1993).

Conclusion

La problématique de l'élimination de l'excès d'ions fluorure présents dans les eaux destinées à la consommation humaine est un thème scientifique aux multiples facettes qui nécessite une approche pluridisciplinaire. Les opérations de traitement mises en œuvre sont très nombreuses (échange d'ions, précipitation chimique, adsorption, électrodialyse, électrocoagulation, dialyse ionique, osmose inverse et plus récemment nanofiltration).

Aujourd'hui, les besoins des populations concernées sont de deux ordres : (i) à l'échelle domestique, par la mise en œuvre de systèmes rustiques d'adsorption employant des matériaux locaux (charbons d'os, de noix de coco et résidus de combustion des centrales thermiques, attapulgit, etc.), pas chers et suffisants pour de petites productions d'eau destinée à la consommation humaine ; (ii) à l'échelle industrielle, pour des besoins plus importants (populations urbaines touchées, par exemple Kaolack ou Fatick au Sénégal) et pour lesquels la nanofiltration s'avère à l'heure actuelle être le seul traitement efficace pour réaliser une défluoruration sélective des eaux saumâtres hyperfluorurées (pour des salinités totales < 5 g/L). Toutefois, des efforts de classification et de sélection des membranes commerciales restent à effectuer afin de faciliter le choix de l'utilisateur.

Enfin, des unités mobiles sont également envisageables, couplées à des alimentations énergétiques photovoltaïques ou éoliennes, mais elles restent limitées à des productions journalières de 10 à 20 m³.

Remerciements

Les auteurs remercient le MEDRC (Middle East Desalination Research Center) pour le financement du projet n° 004AS05 (co-tutelle de thèse de H. Dach entre la Faculté des Sciences et Techniques de Fès (Maroc) et l'Université d'Angers. Un grand merci également au professeur Michel Rumeau et à Hervé Buisson sans lesquels ces travaux n'auraient pas eu lieu.

Notes

- (1) Paléokarst : karst fossile, c'est-à-dire bassin ne servant plus à la circulation de l'eau ; le terme karst est relatif à un paysage façonné dans les roches solubles carbonatées (karst pour carbo).
- (2) Éocène : il y a environ 50 millions d'années.
- (3) NTU : « Nephelometric turbidity unit », unité de turbidité, grandeur permettant d'estimer l'opacité d'une solution.

Références

- [1] Pontié M., Rumeau M., Ndiaye M., Diop C.M., 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*, 1996, 6, p. 27.
- [2] Dean H.T., Classification of mottled enamel diagnosis, *J. Am. Dent. Assoc.*, 1934, 21, p. 1421.
- [3] Sy M.H., Sene P., Diouf S., *Fluorose osseuse au niveau de la main*, Société d'Édition de l'Association d'Enseignement Médical des Hôpitaux de Paris, 1996, 15(2), p. 109.
- [4] Travi Y., Hydrogéologie et hydrogéochemie des aquifères du Sénégal, *Sciences géologiques*, Mémoire n° 95, 1993.
- [5] Dahi E., Mtaló F., Njalo B., Breghenj H., Defluoridation using the Nalgonda technique in Tanzania, 22nd WEDC Conference, 1996.
- [6] Parthasarathy N., Buffle J., Haerdi W., Combined use of calcium salts and polymeric aluminium hydroxide for defluoridation of waste waters, *Water Res.*, 1986, 20(4), p. 443.
- [7] Yang C.L., Dluhy R., Electrochemical generation of aluminium sorbent for fluoride adsorption, *J. of Hazardous Materials*, 2002, 94(3), p. 239.
- [8] Srimulari M., Pragathi A., Karthikeyan J., A study on removal of fluorides from drinking water by adsorption onto low-cost materials, *Environ. Pollut.*, 1998, 99, p. 285.
- [9] Wang W., Li R., Tan J., Luo K., Yang L., Li H., Li Y., Adsorption and leaching of fluoride in soils of China, *Fluoride*, 2002, 35(2), p. 122.
- [10] Agarwal M., Rai K., Shrivastav R., Dass S., Defluoridation of water using amended clay, *J. of Cleaner Produc.*, 2003, 11, p. 439.
- [11] Garmes H., Persin F., Sandeaux J., Pourcellin G., Mountadar M., Defluoridation of groundwater by a hybrid process combining adsorption and Donnan dialysis, *Desalination*, 2002, 145, p. 287.
- [12] Amor Z., Bariou B., Mameri N., Taky M., Nicolas S., Elmidaoui A., Fluoride removal from brackish water by electrodialysis, *Desalination*, 2001, 133, p. 215.
- [13] Lhassani A., Rumeau M., Benjelloun D., Pontié M., Selective demineralisation of water by nanofiltration application to the defluoridation of brackish water, *Water Res.*, 2001, 35, p. 3260.
- [14] Diawara C.K., Lô Sidi M., Rumeau M., Pontié M., Sarr O., A phenomenological mass transfer approach in nanofiltration of halide ions for a selective defluorination of brackish drinking water, *J. of Membrane Science*, 2003, 219, p. 103.
- [15] Pontié M., Diawara C.K., Rumeau M., Streaming effect of single electrolyte mass transfer in nanofiltration: potential application for the selective defluorination of brackish drinking waters, *Desalination*, 2002, 151, p. 267.
- [16] Essis-Tome H., Diawara C.K., Dlasse-Sarr A., Pontié M., Caractérisations électrocinétiques de membranes de nanofiltration : optimisation du choix du matériau pour la défluoruration des eaux de boisson, *J. Soachim*, 2004, 17, p. 1.
- [17] Diawara C., Paugam L., Pontié M., Schlumpf J.P., Jaouen P., Quemener F., Influence of chloride, nitrate and sulphate on the removal of fluoride ions by using nanofiltration membranes, *Separation Science and Technology*, 2005, 40(16), p. 3329.
- [18] Hilal N., Al-Zoubi H., Darwish N.A., Mohammad A.W., Abu Arabi M., A comprehensive review of nanofiltration membranes: treatment, pretreatment, modelling and atomic force microscopy, *Desalination*, 2004, 170, p. 281.



M. Pontié

Maxime Pontié

(auteur correspondant) est professeur, animateur du groupe Membranes et électrochimie au sein du Club Français des Membranes, et responsable du groupe Analyses et procédés (GAP) à l'Université d'Angers¹.



C.K. Diawara



A. Lhassani

Courfia Kéba Diawara

est maître de conférences, responsable de l'équipe Membranes et environnement au Laboratoire de chimie analytique et minérale de l'Université Cheikh Anta Diop de Dakar².



J.-C. Schrotter

Abdelhadi Lhassani

est professeur, responsable de l'équipe Membrane et dessalement au Laboratoire de chimie appliquée de la Faculté des Sciences et Techniques de Fès³.

Jean-Christophe Schrotter

est directeur du département Membrane à Anjou-Recherche, Veolia Water⁴.

¹ Université d'Angers, UFR Sciences, GAP, 2 bd Lavoisier, 49045 Angers Cedex 01.

Tél. : 02 41 73 52 07. Fax. : 02 41 73 53 52.

Courriel : maxime.pontie@univ-angers.fr

² Équipe Membranes et environnement, Laboratoire de chimie analytique et minérale, Université Cheikh Anta Diop, Dakar, Sénégal.

Tél. : (+221) 825 02 02. Fax : (+221) 824 63 18.

Courriel : courfia@ucad.sn.

³ Équipe Membrane et dessalement, Laboratoire de chimie appliquée, Faculté des Sciences et Techniques, BP 2202, Fès, Maroc.

Tél. : (+212) 65 74 35 70. Fax : (+212) 55 60 82 14.

Courriel : a_Lhassani@yahoo.fr

⁴ Département Membrane, Anjou-Recherche, Veolia Water, Chemin de la Digue, BP 76, 78603 Maisons-Laffitte.

Courriel : jean-christophe.schrotter@veolia.net

« Comment ça marche ? »

Agroalimentaire, carburants, colles, cosmétiques, matériaux, peintures, pharmacie, produits d'entretien...

La rubrique de L'Actualité Chimique qui répond à vos questions sur la chimie de votre quotidien.

Proposez-nous vos sujets, vos projets d'articles...

Coordinatrice de la rubrique : Véronique Nardello-Rataj (Université de Lille)

Courriel : veronique.rataj@univ-lille1.fr - Tél./fax : 03 20 33 63 69.

