



UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA

N° d'ordre :
N° de série :

FACULTÉ DES SCIENCES ET DE TECHNOLOGIE ET SCIENCES DE LA
MATIERE

DÉPARTEMENT DE SCIENCES DE LA MATIERE

Mémoire

Présenté pour l'Obtention du diplôme de

MAGISTER

Spécialité : Chimie analytique et contrôle d'environnement

Option : Chimie analytique et contrôle d'environnement

Par : ZOBEIDI Ammar

Thème

**Distribution des ions fluorures dans les eaux et les principaux
aliments consommés dans la willaya d'El-Oued**

Soutenu le : / / 2010 devant la commission d'examen :

| | | |
|-------------------------|---|-------------------|
| Pr. SAIDI M. | Professeur à l'Université de Ouargla | Président |
| Pr. DADAMOUSA B | Professeur à l'Université de Ouargla | Examineur |
| Dr. SEGNI L. | M.C. à l'Université de Ouargla | Examineur |
| Pr. MESSAITFA A. | Professeur à l'Université de Ouargla | Rapporteur |

2009-2010

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

«وَجَعَلْنَا مِنْكُمْ آيَاتٍ لِلنَّاسِ لَعَلَّهُمْ يَتَّقُونَ»

“الأنبياء 30”

Résumé:

Si le fluorure est un élément essentiel pour le corps humain dans une teneur comprise entre 0,5 et 1,5 mg/l d'eau consommée, il constitue un risque considérable pour la santé si sa teneur devient supérieure. Par ailleurs, la population de la région d'El-Oued est caractérisée par un régime alimentaire très particulier marqué par une consommation de thé et dattes, semoule, lentille, carottes, pomme de terre, citrouille ..., dont le fluorure présente une teneur significative dans leur composition. En outre les conditions climatiques arides ou la température de l'air est très élevée en été, entraîne une forte transpiration du corps humaine. Ce résultat préliminaire, nous mène à proposer une norme de fluorure propre à la région d'El-Oued.

Le travail a pour objectif, d'évaluer la prise quotidienne en fluorure consommée par un adulte habitant la région d'étude, à partir de sa distribution dans les eaux et les principaux aliments consommés, de localiser la où les zones à risque et de proposer une solution à court terme.

D'après les résultats obtenus on remarque que la majorité des échantillons d'eau analysés de la région d'El-Oued sont chargés des ions fluorures et dépassent les normes recommandées par l'OMS (0,85 mg/l suivant de température) . Pour régler ce problème on a fait des essais de défluoruration par précipitation à la chaux en choisissant les conditions optimales des paramètres influents (concentration de chaux, pH et température). On recommande la généralisation de cette technique dans tous les agglomérations suite à sa fiabilité, son coût économique et son efficacité.

Mots clés : Fluorure, Eaux, aliments, Bilan chimique, El-Oued, Défluoruration .

المخلص

إذا كان الفلورور ضروري لجسم الإنسان بين 0.5 و 1.5 ملغ/ل، فإن زيادة هاته الكمية تؤثر على الصحة. يتميز النظام الغذائي لسكان ولاية الوادي بتناول الشاي، التمر، اليقطين، الكسكس و الحبوب...، و التي تحوي كميات معتبرة من الفلورور، وازدياد كمية شرب الماء والتعرق من خلال ارتفاع درجة الحرارة صيفا. هذه النتيجة تقودنا إلى إمكانية اقتراح معيار خاص بتركيز الفلورور في مياه هذه المنطقة مغاير لمعيار OMS. ومن هذا المنطلق سناحل تقدير القيمة اليومية للفلورور للأشخاص الراشدين، من خلال قياس توزعه في الماء و المأكولات الأكثر تناولا، والبحث على حلول للإحاطة بالمناطق المعنية بخطر الفلورور. بناء على النتائج المتحصل عليها يلاحظ وجود كميات الفلورور في غالبية مياه الشرب بمنطقة الوادي تفوق المعدلات المتفق عليها دوليا (0.85مغ/ل) حسب درجة الحرارة، حيث تلعب هذه المياه دورا كبيرا في ظهور مرض "الفلوروز"، ومن بين الحلول المقترحة للحد من هذه المشكلة، قمنا بمعالجة المياه قصد تخفيض نسبة الفلورور في الماء بطريقة الترسيب بالجير من خلال تحديد الشروط المناسبة من تأثير تركيز الجير والرغم الهيدروجيني ودرجة الحرارة . وهذه التقنية اقتصادية و ناجحة ولذا فمن المستحسن تعميمها على كافة التجمعات السكانية .

Abstract:

If fluoride is essential to the human body in a content between 0,5 and 1.5 mg / l of water consumed, there is a significant risk to health if its content becomes greater. Furthermore, the population of the region of El-Oued characterized by this diet very particle marked by consumption of tea and dates, couscous, lentils, carrots, potatoes, pumpkins ..., including fluoride presents a significant content in their composition. Thus the arid climatic conditions or air temperature is very high in summer, induces perspiration human body, during this period. This preliminary result is input to a proposal of a standard fluoride-specific region of El-Oued. The work aims to assess the daily intake of fluoride and determine its distribution in the water and the main food consumed, locate risk areas and seek a solution in the short term. According to the results we note of high water samples analyzed in the region El-Oued is loaded with fluoride ions and exceed the standards recommended by WHO (0.85 mg / l) according to temperature. To address this problem and among the solutions proposed to solve this problem it was testing defluoridation by precipitation with lime as a choice of optimal conditions of influential parameters (lime concentration, pH and temperature). It is recommended that this technique is widespread in all homes due to its reliability, economic cost and effectiveness.

Key words: Fluoride, Water, Food, Chemical balance, El-Oued, Defluoridation.

Remerciement

Tout d'abord je remercie Dieu qui ma encourager à réaliser ce travail

*Je tiens à remercier Professeur **MESSAITFA A**, pour son aide précieuse et ses conseils qu'il nous amènent dans le bon chemin.*

Aux membres de jury qui ont accepté de juger ce travail.

***Pr. SAIDI M.** Professeur à l'Université de Ouargla (Président).*

***Pr. DADAMOUSSA B.** Professeur à l'Université de Ouargla(Examineur).*

***Dr. SEGNI L.** M.C. à l'Université de Ouargla (Examineur).*

Sans oublier nos sincères remerciement à tous les responsables de laboratoire

Algérienne Des Eaux, Unité d'El-Oued, Monsieur

MAHAOIT M et leurs équipes, qui m'ont accueilli et donné de nombreux document, pour d'illustre ce travail.

A tous les enseignants invité

Nos amis pour leurs soutiens, tous ceux qui nous ont aidé

de loin ou de prés

A la fin nous tenons à exprimer nos remerciement à tout notre collègues de

magister

tous ceux qui me sont chers, plus particulièrement

A mon père (rabi yarhmou)

A ma mère et mes

frères.

Liste des tableaux

| Tableau | Titre | Page |
|---------|--|------|
| 1 | Solubilité de quelques composés fluorés dans l'eau | 4 |
| 2 | Propriétés physiques et chimiques du fluor | 5 |
| 3 | Le fluorure contenu dans quelques dérivés alimentaires | 9 |
| 4 | Teneur du fluor dans l'organisme humain | 11 |
| 5 | Effets du fluorure en fonction de sa concentration dans l'eau | 13 |
| 6 | Pourcentage d'habitants atteints de fluorose dentaire au sud algérien d'après l'INSP | 18 |
| 7 | Normes de la teneur en ions fluorures dans les eaux de consommation humaine en fonction de la température moyenne annuelle de l'eau | 19 |
| 8 | Normes OMS de composition de l'eau de boisson en ion fluorure en fonction de la moyenne annuelle des températures maximales quotidiennes de l'air..... | 20 |
| 9 | Concentration en ion fluorure dans les eaux de boisson en fonction de la moyenne annuelle des températures maximales quotidiennes de l'air. Norme USA..... | 20 |
| 10 | Données météorologiques moyennes de la région d'El-Oued..... | 24 |
| 11 | Log stratigraphique et l'hydrogéologie de forage Barrémien dans la région du Souf | 26 |
| 12 | Défluoruration des eaux de certaines régions du Sud Algérien..... | 32 |
| 13 | Qualité des eaux défluorées par le sulfate d'aluminium..... | 33 |
| 14 | Capacités de défluoruration de différents adsorbants chimiques..... | 34 |
| 15 | Variation du fluorure et du pH de traitement de l'eau par serpentine..... | 36 |
| 16 | Résultats du traitement par nanofiltration d'une eau saumâtre fluorurée | 38 |
| 17 | Composition initial et finale de l'eau modèle traitée par dialyse de Donnan et Electro dialyse..... | 41 |
| 18 | Influence de la concentration d'ions fluorures sur temps d'électrocoagulation..... | 43 |
| 19 | Principales caractéristiques des différentes méthodes d'élimination des fluorures..... | 44 |
| 20 | Résultat d'étalonnage de sodium..... | 47 |

| | | |
|----|---|----|
| 21 | Résultat d'étalonnage en potassium..... | 48 |
| 22 | Courbe d'étalonnage des ions fluorure..... | 50 |
| 23 | Caractéristiques physico-chimiques des eaux souterraines de la région d'El-Oued..... | 53 |
| 24 | Teneurs des dattes en ion fluorure..... | 54 |
| 25 | Concentration d'ions fluorures dans le thé vert..... | 54 |
| 26 | Les résultats des analyses sur les solutions minéralisées..... | 55 |
| 27 | Variation de la concentration en ion fluorure dans les eaux de consommation en fonction de la température de la région d'El-Oued (Période 1999 à 2008)..... | 56 |
| 28 | Principales caractéristiques de la chaux utilisée..... | 57 |
| 29 | Evolution de la concentration des ions fluorure dans les eaux de Chouhada 1 en fonction de la concentration de la chaux..... | 58 |
| 30 | L'influence de pH par le traitement à la chaux de l'eau de Chouhada1..... | 59 |
| 31 | Influence de la température de l'eau du forage de Chouhada 1 sur la défluoruration des eaux | 61 |

Liste des figures

| | | |
|----|---|----|
| 1 | Proportions des différentes espèces fluorurées en fonction du pH..... | 4 |
| 2 | Email tacheté | 14 |
| 3 | Fluorose dentaire | 14 |
| 4 | Os sains | 15 |
| 5 | Os fragiles | 15 |
| 6 | Problème d'ostéofluorose | 15 |
| 7 | Fluorose osseuse | 15 |
| 8 | Illustration d'une fluorose osseuse de la main au Sénégal..... | 16 |
| 9 | Localisation des 30 pays affectés par la fluorose endémique parmi les 50 répertoriés présentant des teneurs en fluor > 1,5 mg/l..... | 17 |
| 10 | Les villes du sud Algérien représentant un excès en ions fluorures | 18 |
| 11 | Situation géographique de la wilaya d'El-Oued..... | 22 |
| 12 | Répartition administrative des communes de la wilaya d'El-Oued..... | 23 |
| 13 | Carte géologique avec le sens d'écoulement des nappes de (CT) et de (CI) dans le Sahara Septentrional..... | 30 |
| 14 | Coupe hydrogéologique de Sahara Septentrionale..... | 30 |
| 15 | Représentation schématique du procédé d'électrodialyse..... | 39 |
| 16 | Représentation schématique de la dialyse de Donnan..... | 40 |
| 17 | Courbe d'étalonnage de sodium..... | 48 |
| 18 | Courbe d'étalonnage du potassium..... | 48 |
| 19 | Courbe d'étalonnage des ions fluorures..... | 50 |
| 20 | Manipulation expérimentale dans les eaux de Chouhada 1 par précipitation à la chaux..... | 58 |
| 21 | Evaluation de la concentration des ions fluorures des eaux de Chouhada 1 en fonction de la concentration de la chaux..... | 58 |
| 22 | Evaluation de la concentration en ion fluorure en fonction de pH des échantillons..... | 59 |

23 Influence de la température de l'eau du forage de Chouhada 1 sur la défluoruration des eaux61

Liste des abréviations

A.N.R.H : Agence National des Ressources Hydraulique.

C.I : Continental Intercalaire.

C.T : Complexe Terminal.

D.H.W : Direction Hydraulique de la Wilaya d'EL-Oued.

D.D.A.S.S : Direction Départementale des Affaires Sanitaires et Sociales (French)

D.S.A : Direction de Service Agricole.

EDTA: l'Ethylène-DiamineTétrAcétique.

O.M.S: Organisation Mondiale de la Santé.

O.N.M : Office National de Météorologie.

O.N.S : Office National de Statistique.

PHS : Public Health Service

PNSB : Promotion de la Santé Bucco-dentaire.

TDS :Substance Totale Dissoute.

TA: Titre Alcalimétrique.

TA: Titre Alcalimétrique complet.

TISAB: Total Ionic Strength Adjustment Buffer.

TH = Titre Hydrotimétrique.

SOMMAIRE

Page

Introduction générale

| | |
|-------------------------------|---|
| 1. Introduction générale..... | 1 |
|-------------------------------|---|

CHAPITRE I

Généralités sur les ions fluorures

| | |
|--|-----------|
| 1. Introduction | 3 |
| 2. Propriétés générales du fluor | 3 |
| 3. Présence des fluorures dans l'environnement | 5 |
| 3.1. Le fluor dans l'eau..... | 6 |
| 3.2. Chimie du fluor dans les eau..... | 7 |
| 3.3. Le fluor dans les roches et les sols..... | 7 |
| 3.4. Le fluor dans l'air..... | 8 |
| 3.5. Le fluor dans les produits alimentaires | 8 |
| 4. Les effets physiologiques du fluor..... | 10 |
| 4.1. Apport et Absorption | 10 |
| 4.2. Distribution | 10 |
| 5. Les effets des ions fluorures..... | 11 |
| 5.1. Effets bénéfiques..... | 11 |
| 5.1.1 Fluorure et carie dentaire | 11 |
| 5.1.2. Pour l'os..... | 12 |
| 5.2. Effets toxiques | 13 |
| 5.2.1. La fluorose dentaire..... | 13 |
| 5.2.2. La fluorose osseuse..... | 14 |
| 5.2.3. Le fluorure et le cancer..... | 16 |
| 6. La fluorose, un problème de la santé mondiale..... | 17 |
| 6.1. Fluorose endémique en Algérie..... | 18 |

| | |
|--|-----------|
| 7. Normes de teneurs limites en fluor dans les eaux de boisson..... | 19 |
| 7.1. Normes de l'Organisation Mondiale de la Santé (O.M.S)..... | 19 |
| 7.2. Normes du Conseil de la communauté Européenne (CE) | 20 |
| 7.3. Normes USA..... | 20 |
| 7.4. Normes canadiennes..... | 21 |
| 7.5. Normes Françaises..... | 21 |

CHAPITRE II

Hydrologie et caractéristiques Géographiques de la région d'El-Oued

| | |
|---|-----------|
| 1. Situation Géographique..... | 22 |
| 2. Hydrologie | 23 |
| 2.1. La température..... | 24 |
| 2.2. Les précipitations..... | 24 |
| Humidité relative..... | 24 |
| 2.4. L'évaporation..... | 24 |
| 2.5. L'insolation..... | 25 |
| 2.6. Les Vents..... | 25 |
| 3. Géologique et Hydrogéologique de la zone d'étude..... | 25 |
| 3.1. Géologique..... | 25 |
| 3.2. Données hydrogéologiques..... | 27 |
| 3.2.1. Région du Souf..... | 27 |
| i. La nappe phréatique..... | 27 |
| ii. La nappe du Complexe Terminal (CT)..... | 27 |
| iii. La nappe du Continental Intercalaire (CI)..... | 27 |
| 3.2.2. Région d'Oued Righ..... | 28 |
| i. La nappe phréatique..... | 28 |
| ii. La nappe du Complexe Terminal (CT)..... | 28 |
| iii. La nappe du Continental Intercalaire (CI)..... | 28 |

CHAPITRE III

Procédés de défluoruration des eaux

| | |
|--|----|
| 1. Procédés de précipitation | 31 |
| 1.1. Précipitation chimique à la chaux..... | 31 |
| 1.2. Coagulation floculation..... | 32 |
| 2. Procédé d'adsorption | 33 |
| 2.1. Alumine activée..... | 34 |
| 2.2. Le charbon Actif..... | 35 |
| 2.3. Filtration sur phosphate tricalcique..... | 35 |
| 2.4. Adsorption sur les argiles..... | 36 |
| 3. Procédés membranaires | 37 |
| 3.1. L'osmose inverse..... | 37 |
| 3.2. Nanofiltration..... | 37 |
| 3.3. Electrodialyse..... | 38 |
| 3.4. Dialyse de Donnan..... | 39 |
| 4. Procédés électrochimiques | 41 |
| 4.1. Éléctrosorption..... | 41 |
| 4.2. L'électrocoagulation..... | 41 |

CHAPITRE IV

Méthodes et résultats d'analyse

| | |
|--|----|
| Dosage des ions fluorures dans les eaux | 45 |
| 1.1. Échantillonnages des eaux..... | 45 |
| 1.1.1. Le pH..... | 45 |
| 1.1.2. La conductivité des eaux..... | 45 |

| | |
|---|-----------|
| 1.1.3. La dureté totale des eaux..... | 45 |
| 1.1.4. Dosage du calcium et du magnésium..... | 46 |
| 1.1.5. Détermination de l'alcalinité..... | 46 |
| 1.1.6. Dosage des chlorures..... | 47 |
| 1.1.7. Dosage du potassium et du sodium..... | 47 |
| 1.1.8. Dosage des sulfates et des nitrates..... | 48 |
| 1.1.9. Dosage des ions fluorures..... | 49 |
| 2. Teneurs des ions fluorures dans les aliments..... | 50 |
| 2.1. Dans les dattes | 50 |
| . Dans le thé vert..... | 51 |
| . Dans les autres aliments..... | 52 |
| 3. Le fluorure dans les eaux de consommation..... | 51 |
| 4. Distribution des ions fluorures dans les principaux aliments consommés..... | 54 |
| 4.1. Les dattes..... | 54 |
| 4.2. Le thé vert..... | 54 |
| 4.3. Les autres aliments..... | 54 |
| 5. Bilans de masse de l'ion fluorure consommé..... | 55 |

CHAPITRE V

Traitement des eaux – Défluoruration.

| | |
|--|-----------|
| 1. Introduction..... | 57 |
| 2. Défluoruration des eaux par précipitation chimique à la chaux..... | 57 |
| 2.1. Etude expérimentale des paramètres influents | 58 |
| a. Influence de la concentration de la chaux | 58 |
| b. Influence du pH de l'eau..... | 59 |
| c. Influence de température..... | 61 |

Conclusion générale

| | |
|---------------------------------|-----------|
| Conclusion générale..... | 63 |
|---------------------------------|-----------|

| | |
|-----------------------------|-----------|
| Bibliographique..... | 64 |
| Annexe..... | 72 |

Introduction

Introduction générale

Introduction générale

A l'échelle internationale, la demande en eau potable de bonne qualité, est de plus en plus forte. En effet, la population augmente et les besoins en eau de l'industrie et de l'agriculture sont de plus en plus élevés. Pour satisfaire cette demande, on doit recourir aux eaux sous diverses origines : superficielles et souterraines. Par ailleurs, la qualité chimique des eaux est en relation directe avec la nature géologique et les caractéristiques physico-chimiques des sols avec lesquels elles y sont en contact.

Des nombreuses substances minérales sont indispensables à l'organisme: Le Ca^{2+} , le Mg^{2+} , le Na^+ , le Cl^- , le F^- , etc. D'autre part, l'apport en excès de ces substances peut avoir des effets néfastes sur la santé.

En Algérie, le problème de la fluorose, dentaire et squelettique, liés à la présence des ions fluorure en teneur dépassant la norme recommandée par l'OMS (1,5 mg/l), touche des nombreuses régions du Sahara septentrional. Selon l'Association pour la Promotion de la Santé Bucco-dentaire (PNSB, 2001) en milieu scolaire, classe la wilaya d'EL-Oued comme zone endémique à la fluorose. En effet, et sur la base des résultats de l'enquête établie dans la région d'El-Oued, on montre que 73% de la population souffrent de la fluorose.

Si le fluorure est un oligo-élément bénéfique, indispensable à la croissance et au maintien des tissus osseux et des dents pour des teneurs comprises entre 0,5 et 1,5 mg/l, il semble (Messaitfa, 2008) que cette norme est lion d'être appliquée pour les régions chaudes. En effet, les conditions climatiques arides ($> 40^\circ\text{C}$ en été), sieur et transpiration induisent une forte consommation d'eau et par conséquence la concentration de l'ion fluorure dans l'organisme humaine. La consommation régulière d'une eau ayant des teneurs supérieures à 1,5 mg/l, pendant les périodes de formation et de maturation de l'émail dentaire, auxquelles s'ajoute l'apport des aliments en ion fluorure, provoque l'apparition de la fluorose dentaire qui se caractérise par une calcification des dents (Laater & al, 2003; Dieyé & al, 1998). L'atteinte squelettique, ou fluorose osseuse, caractérise l'intoxication chronique des patients endémiques, ayant consommées durant long période, une eau ayant plus de 4 mg/l en ion fluorure.

Au vue de la méconnaissance des sources potentielles de fluorure, le travail à pour objectif d'évaluer la prise quotidienne en fluorure et de déterminer sa distribution dans les eaux et les principaux aliments consommés (dattes, thé, semoule, lentille, carottes, pomme de terre, citrouille), de localiser les zones à risque et de rechercher une solution à court terme pour une région, ou l'eau souterraine est l'unique source d'eau potable, les dattes comme aliment de base et le thé étant que boisson par excellence.

Et ce travail est reparti sur cinq chapitres:

Le premier chapitre présente les propriétés, les sources et les effets du fluorure,

Le deuxième chapitre est réservé l'hydrologie et caractéristique géographique de la région d'étudiée,

Le troisième chapitre présente les différentes techniques de défluoruration appliquées aux eaux potables,

Le quatrième chapitre regroupe La méthode d'élaboration et les dispositifs expérimentaux, ainsi les résultats avec leurs interprétations, et l'établissement un bilan de consommation des ions fluorure par les habitants de région étudiée,

Le dernier chapitre est consacré la défluoruration des eaux de Chouhada I par le procédé de la précipitation chimique à la chaux, en proposant de faire l'étude des conditions optimales des paramètres influents (concentration de chaux, pH et température).

En fin, une conclusion et de recommandation.

PARTIE
PARTIE
THEORIQUE
THEORIQUE

Chapitre I

Généralités sur les ions fluorures

Résumé

Dans ce chapitre, nous présenterons les principales caractéristiques physico-chimique du fluor, sa présence dans l'environnement ainsi que ses effets sur l'être humaine. Nous exposerons essentiellement le problème de la fluorose endémique dans le monde .Celle-ci étant un problème connu dans le sud Algérien (El-Oued). Nous donnerons toutes les normes des teneurs limites en fluorure dans les eaux potables.

Sommaire

1. Introduction
 2. Propriétés générales du fluor
 3. Présence des fluorures dans l'environnement
 4. Les effets physiologiques du fluorure
 5. Les effets des ions fluorures
 6. La fluorose, un problème de la santé mondiale
 7. Normes de teneurs limites en fluor dans les eaux de boisson
-

Chapitre I. Généralités sur les ions fluorures

1. Introduction

Le fluor est un métalloïde de la famille des halogènes. Il est le plus électronégatif de cette famille, il est découvert en 1886 par Henri Moissan. Il est l'un des éléments les plus abondants de la croûte terrestre (0.06-0.09%), 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 (OMS, 1985). Selon la concentration du fluorure absorbé, il peut être bénéfique ou néfaste pour à des fluoroses dentaire et osseuses. Compte tenu de cet effet, des normes internationales et locales ont été établies. la santé de l'homme. Comme tout oligo-élément, l'ion fluorure est bénéfique pour l'organisme humaine à de faibles taux mais, dès que sa concentration est trop importante, il s'avère toxique et conduit

2. Propriétés générales du fluor

Le fluor de symbole F, est le treizième élément le plus abondant de la croûte terrestre, c'est un élément de la famille des halogènes, de numéro atomique $Z= 9(1s^2 2s^2 2p^5)$ et de poids moléculaire, 18,99 g/mol. Comme pour les halogènes la molécule de fluor est diatomique F_2 (Nekrassov, 1969). C'est le plus électronégatif et le plus réactif de tous les éléments du tableau périodique. À cause de sa forte réactivité, le fluor n'est pas présent à l'état élémentaire dans la nature. On le trouve 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 ^{19}F et le plus radioactif est le ^{18}F avec une demi 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 à 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). 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 qui donnent les complexes

les plus stables (Smith et Martell, 1976). Ces propriétés pourront être mise 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 1 suivant:

Tableau 1. Solubilité de quelques composés fluorés dans l'eau (Mar Diop et Rumeau, 1993).

| Composé | LiF | NaF | KF | RbF | CsF | BeF ₂ | MgF ₂ | CaF ₂ | SrF ₂ | BaF ₂ |
|--------------------|------|-----|----|-----|-----|------------------|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Solubilité (mol/l) | 0,05 | 1 | 17 | 12 | 24 | 5,5 | 19.10 ⁻³ | 3,1.10 ⁻⁴ | 9,3.10 ⁻⁴ | 1,2.10 ⁻² |

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 (Hichour, 1998). La figure 1, 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.

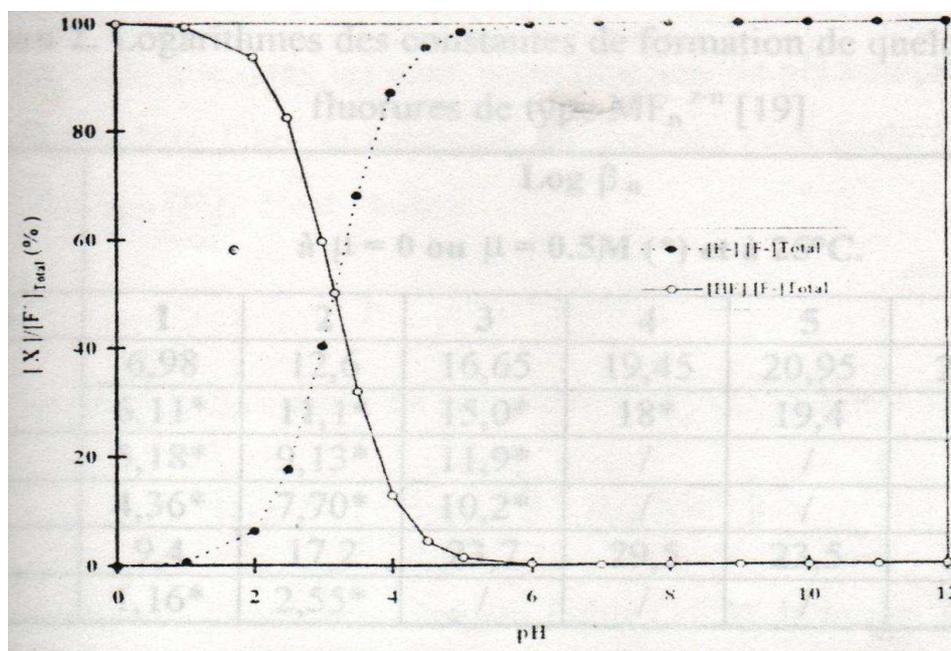


Figure 1. Proportions des différentes espèces fluorurées en fonction du pH (Hichour,1998)

D'autres propriétés physiques et chimiques de fluor sont données dans le tableau 2 suivant :

Tableau 2. Propriétés physiques et chimiques du fluor (Environnement Canada, 2001).

| Propriété | valeur |
|--|---|
| Nombre atomique | 9 |
| Masse moléculaire | 18.9984032 g/mol |
| Etat élémentaire | F, gazeuses |
| Etat physique (à 25°C) | gaze |
| Point de fusion (F ₂) | -219.61°C |
| Point d'ébullition | -188.13°C |
| Pois spécifique | 1.5127 à -188.13°C (liq) |
| Densité | 1.696 à 0°C (liq) |
| Rayon atomique (F) | 0.71 pm |
| Rayon ionique (F ⁻) | 133 pm |
| Electronégativité | 4.0 |
| Energie d'ionisation | 1680.6 kJ/mol |
| Affinité électronique | 332.6 kJ/A mol |
| Couleur | Jaune pâle, jaune vert |
| Odeur | Fort, intense, étouffer |
| Seul de l'odeur | 0.035 µg F/g |
| Toxicité par inhalation | 1 µg F/g (seul limite) |
| Limite de l'inhalation de courte durée | 0.5 µg F/g par 5 min |
| Chaleur latente de vaporisation | 1.67×10 ⁵ J/kg (=39.8 cal/g) |
| Pression critique | 55 atm |
| E° (1/2F/F) | 2.866(V) |
| Indice de réfraction | 1.000195 |

3. Présence des fluorures dans l'environnement

La croûte terrestre contient environ un dixième de un pour cent de fluor, ce qui fait du fluor le treizième élément le plus commun sur terre. Il est abondant dans les roches volcaniques, les sols en phosphate de calcium, les eaux souterraines et dans certains aliments (Babayoko et al, 1996). Son activité chimique est telle qu'il n'existe pratiquement jamais à l'état libre dans la nature mais sous forme de combinaison avec d'autres éléments.

3.1. Le Fluor dans l'eau

Le fluorure se retrouve dans toutes les eaux naturelles à quelque concentration. Les eaux de mer contiennent environ 1 mg/l, tandis que les rivières et les lacs présentent généralement des concentrations de moins de 0,5 mg/l. Dans les eaux souterraines, cependant, les faibles ou fortes concentrations de fluorure peuvent se produire, en fonction de la nature des roches (WHO, 2006). 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 (Pierre, 2002). La teneur en fluorure 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 nombreux facteurs :

- 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 composition des sels que l'eau traverse avant d'atteindre les nappes,
- La capacité chimique de l'eau à solubiliser le fluor (O.M.S., 1972; Raop, 1988).

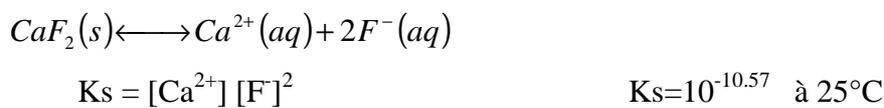
L'hydrodynamique du système aquifère joue quant à lui un rôle important par le temps de contact entre l'eau et les roches. Ainsi, lorsque le flux des eaux souterraines est relativement lent, une nette augmentation des teneurs en substance totale dissoute (TDS) et en fluor est observée. Le rôle du climat 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

L'importance de l'hydrodynamique du système est également notable par la présence de quantité de fluorure souvent plus fort en aquifères captif que dans les aquifères superficiel. En région aride, l'évaporation qui affecte les eaux superficielles et des sols, susceptibles de s'infiltrer, est aussi un facteur important de l'augmentation des concentrations des eaux souterraines (Pierre, 2002).

Les ions fluorures sont présents naturellement dans l'eau à des teneurs généralement inférieures à 1 mg/l dans les eaux superficielles et qui peuvent atteindre parfois 10 mg/l voire exceptionnellement 100 mg/l dans des eaux profondes (D.D.A.S.S, 2000).

3.2. Chimie du fluor dans les eaux

Par rapport au contrôle chimique, la concentration en fluor dans les eaux dépend essentiellement de l'état de saturation vis à vis de la fluorine (CaF_2). Si l'eau est sous-saturée, la teneur en fluor est généralement le reflet de la quantité disponible au sein de la roche lessivée. Par contre, dans le cas d'une eau saturée, la concentration de fluor est alors limitée par la valeur de la constante de solubilité K_s de la réaction de dissolution de la fluorine (Pierre, 2002) :



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 ($\text{CaSO}_4, \text{CaCO}_3$) sont des facteurs importants pour le déplacement de cet équilibre (Maxime et al, 1996). 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 et al, 2006).

Pour les eaux sous-saturées en fluorine, 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. Dans le cas des eaux du littoral, les rejets d'acide fluorhydrique 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 (Maxime et al, 1996):



3.3. Le fluor dans les roches et les sols

Le fluor présent dans les roches et dans les sols peut appartenir à des minéraux variés : fluorine, apatite, micas, hornblende, et certains constituants des pegmatites, par exemple la

topaze et la tourmaline. Le fluorure le plus fréquent est la fluorine ou spath fluor (CaF_2), qui renferme jusqu'à 49% de fluor (OMS, 1972).

Dans les roches plutoniques, l'OMS signale des teneurs allant de 20 à 4000 ppm, dans le granit prévenant de dévers régions de l'Etat-Unis de 20 à 2300 ppm, dans les roches volcaniques et hypoabyssales les teneurs en fluorure allant de 80 à 2500 ppm.

Les sels du fluorure dissous dans l'eau proviennent de minéraux présents dans les roches. Les eaux qui traversent les roches du granite présentent des teneurs en fluorure moyenne de 810 mg/dm^3 , plus fort que les eaux qui ont traversées les roches métamorphiques et sédimentaires. Les hautes concentrations du fluorure dans l'eau sont en rapport avec les roches qui contiennent du fluorure comme le granite, le gneisse du granite, le quartz et le pegmatite (Valenzuela et al, 2006). Les Sources de fluorure dans les eaux souterraine incluent plusieurs minéraux dans les roches et les sols, tel que topaze ($\text{Al}_2(\text{F}, \text{OH})\text{SiO}_4$), fluorine (CaF_2), fluorapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$), amphiboles $(\text{Ca}, \text{Na}, \text{K})_{0-1}(\text{Ca}, \text{Fe}, \text{Li}, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Na})_2(\text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Ti})_5(\text{Al}, \text{Si}, \text{Ti})_8\text{O}_{22}(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})_2$ et cryolite (Na_3AlF_6), micas $(\text{K}, \text{Na}, \text{Ca}, \text{Ba})(\text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Li}, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{V}, \text{Zn})_{2-3}(\text{Al}, \text{Be}, \text{Fe}, \text{Si})_4\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$.

3.4. Le fluor dans l'air

L'atmosphère contient fréquemment des fluorures d'origine divers: poussières, fumées industrielles, feux de charbon dans les zones habitées et émanation du gaz dans les régions d'activité volcanique. Ces sources contribuent, (OMS, 1972), entre 1 et 7 millions de tonnes par an. Les industries de l'acier, de l'aluminium, du verre et de la fabrication des briques et de tuiles, représentent également une source potentielle de contamination de l'air par le fluor (Pierre, 2002). Dans les zones non-industriels, la concentration en fluorure de air est en général très basse ($0,05-1,9 \text{ } \mu\text{g/ m}^3$) (Thomson, 1971).

3.5. Le fluor dans les produits alimentaires

Pratiquement toutes les denrées alimentaires contiennent au mois des traces de fluorures, le tableau 3, regroupe les contenues en fluorures dans quelques dérivés alimentaires. A cela, on ajoute la consommation régulière tout au long de l'année des dattes et du thé, qui contiennent de forte teneur en fluorures (Safer, 2007, Messaitfa, 2008, Lachouri, 2009). En effet, les dattes peuvent contenir entre 14 et 23 mg/kg de fluorure et la teneur habituelle du thé en fluorure est de 110 mg/kg, c'est-à-dire 0,41 à 2,2 mg/l d'infusion (Aroua, 1981).

Tableau 3. Le fluorure contenu dans quelques dérivés alimentaires (Becker et Bruce, 1981).

| Produits alimentaires | Concentration de fluorures mg/kg |
|---------------------------------|---|
| Céréale | |
| Blé | 4,6 |
| Riz | 5,9 |
| Maïs | |
| Légumineuses | 5,6 |
| Gramme vert | 2,5 |
| Pois chiche | 3,7 |
| Légumes | |
| Chou | 3,3 |
| Tomate | 3,4 |
| Concombre | 4,1 |
| Épinards | 2,0 |
| Laitue | 5,7 |
| Monnayage | 4,8 |
| Pomme de terre | 2,8 |
| Carotte | 4,1 |
| Fruits | |
| Mangue | 3,5 |
| Pomme | 5,7 |
| Goyave | 5,1 |
| Écrous et graines de lin | |
| Amande | 4,0 |
| Noix de coco | 4,4 |
| Graines de moutarde | 5,7 |
| Arachide | 5,1 |
| Boissons | |
| Thé | 60 - 112 |
| Boissons aérées | 0,77 - 1,44 |
| Épices et condiments | |
| Ail | 2,3 |
| Safran des indes | 5,0 |
| Nourriture des sources animales | 3,3 |
| Mouton | 3,0 - 3,5 |
| Boeuf | 4,0 - 5,0 |
| Porc | 3,0 - 4,5 |
| Poissons | 1,0 - 6,5 |
| D'autres | |
| Sels de roche | 200,0 - 250,0 |
| Arec mais (supari) | 3,8 - 12,0 |
| Tabac | 3,2 - 38 |

4. Les effets physiologiques du fluor

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 (Chavassieux et Meunier, 1995). 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).

4.1. Apport et Absorption

L'absorption des fluorures se fait essentiellement lors de l'ingestion d'aliments et de boissons contenant du fluorure (Saoud, 2009), Tout fois, il a été estimé que la plus importante source d'apport du fluor dans le corps humain est l'eau potable. Une proportion d'environ 75 à 90% des fluorures ingérés sont rapidement absorbés à partir du gastro-intestinal sous forme d'acide hydrofluorique, le pic plasmatique survenant 30 à 60 minutes après l'ingestion (Chavassieux et Meunier, 1995 ; Santé Canada, 2002). Environ 40% est absorbé au niveau de l'estomac sous forme HF. Le fort 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. 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 (William et al, 2001). L'inhalation du gaz, d'émanation et de poussière fluoré est suivie d'une absorption rapide au niveau des voies respiratoires (OMS, 1972).

4.2. Distribution

Après absorption, le fluor est facilement distribué dans tout les corps sous forme ionique par la circulation systémique, mais la moitié est rapidement éliminée par excrétion urinaire. Cette élimination est assurée secondairement par les fèces, la salive, la sueur et le lait (Kessabi ,1984; OMS, 1986). Dans le sang le fluor circule principalement sous forme ionique avant de se fixer au niveau de tissus minéralisés (Chavassieux et Meunier, 1995).

Le fluor présente une affinité particulière à l'apatite -phosphate de calcium. Il ne résulte que du fluor retenu par l'organisme se fixe principalement dans le squelette (96%) et dans les dents (2%) et très faiblement dans les tissus mous (Tardat-Henry, 1984).

Chez les nourrissons, environ 80% à 90% de fluorure absorbé est conservée, mais chez les adultes, ce niveau tombe à environ 60%. Les teneurs normales en fluor dans divers tissus de l'organisme, sont données dans le tableau 4.

Tableau 4. Teneur du fluor dans l'organisme humain (Kessabi et Hamliri, 1983).

| Tissus | Teneur en fluor (ppm de matière sèche) |
|---------------|---|
| Squelette | 400 - 1200 |
| Dents | 500 - 800 |
| Organes | 0,7 - 3 |
| Sang | 0,2 - 0,3 |
| Urine | 2 – 8 |

5. Les effets des ions fluorures

Les effets des ions fluorures sont connus depuis de nombreuses années (Viland et Montiel, 2001; Behrman et Gustafson, 1983; Raoul et al, 1957). Sur le plan physiologique le fluor est un oligo-élément nécessaire et bénéfique pour l'organisme. Certains pays ont connu pendant plusieurs années la supplémentation systématique en fluor chez les enfants, voire même les femmes enceintes (Diawara et al ,2004).

5.1. Effets bénéfiques

Le fluor est un élément essentiel à la vie humaine. Il favorise la stabilité des dents et des os. Il pénètre dans l'organisme, sous la forme de fluorures, à travers l'eau de boisson, les aliments, l'air, les médicaments et les produits de beauté. Toutefois, il a été estimé que la plus importante source d'apport en fluorure pour le corps humain est l'eau potable. En effet, l'eau de boisson fournit environ 1,5 mg de fluor par jour à l'organisme. Néanmoins, une teneur de 1 mg/l d'ions fluorures est approximativement la concentration désirable dans les eaux distribuées à la population pour assurer une santé dentaire optimale (Evens, 2002).

5.1.1 Fluorure et carie dentaire

Les fluorures sont importants pour la santé dentaire. Il agissent sur la minéralisation des dents et ont un effet antibactérien qui protège les dent contre la carie dentaire (Chavassieux et

Meunier, 1995). A des doses faibles (< à 1,5 mg/J), le fluor a un effet prophylactique de la carie dentaire, qu'il soit donné par application locale (pâte ou gel dentaire) ou par voie générale.

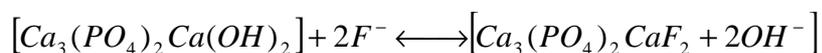
En effet, le fluor est absorbé à la surface de l'émail dentaire où il précipite sous la forme de fluorure de calcium, formant ainsi un revêtement protecteur de l'émail contre les attaques acides. Il agit sur la minéralisation de l'émail et a un effet antibactérien en interférant le métabolisme des micro-organismes (Roussey et Senegal, 1978; Duck Worth et al, 1978; Chavassieux et Meunier, 1995). La concentration de fluorures, décroît selon une fonction exponentielle à mesure que l'on s'éloigne de la surface, mais les valeurs dépendent également (Weatherell et al, 1977; Schamschula et al, 1982) de :

- ❖ la localisation,
- ❖ l'âge (chez l'enfant, les adolescents et les adultes),
- ❖ l'érosion superficielle,
- ❖ l'augmentation avec l'exposition, générale et locale aux fluorures.

La dose optimale recommandée pour la prévention de la carie dentaire, chez les nourrissons de moins de six mois, est de 0,01 mg/j et correspond au niveau de fluorures contenu dans le lait maternel. Pour les autres groupes d'âge, la dose optimale recommandée est de 0,05 mg/kg/j (National academy of science, 1997).

5.1.2. Pour l'Os

Il est admis actuellement que le fluor joue un rôle très important dans la minéralisation et renforce la densité osseuse, le fluor apporté par le sang est incorporé dans les réseaux cristallins en deux phases: la première par une simple fixation à la surface du cristal osseux et la deuxième par échange avec le groupement OH⁻ de l'hydroxyapatite selon la réaction suivante :



Les ions F⁻ fixés, migrent ensuite lentement vers les sites vacants à l'intérieure du réseau cristallin en formant la fluoroapatite (Under Wood et E. J, 1977). L'accumulation du fluorure dans l'os constitue un moyen de défense de l'organisme vis-à-vis du toxique. L'intensité de l'accumulation dans l'os est fonction de :

- ❖ la nature de l'os (le type osseux),

- ❖ l'age de l'individu,
- ❖ la durée d'ingestion,
- ❖ le sexe.

Les sels de fluorure induisent une augmentation de la quantité d'os spongieux qui se traduit aussi bien sur les mesures de densité osseuse. Une étude multicentrique française réalisée sur 466 patientes souffrant d'ostéoporose primitive avec tassement vertébraux a montré une diminution significatives du risque de nouveaux tassement vertébraux chez les sujets ayant reçu, sous forme de comprimés gastro résistants, 50 mg/l de fluorure de sodium pendant 2 ans. Par contre une étude Américaine, faite sur 202 femmes ostéoporotiques, dont le groupe traité a reçu pendant 4 ans une dose moyenne de 75 mg/j, sous forme de capsules non gastro résistantes de fluorure de sodium, n'a pas montré de diminution significative du risque fracturaire vertébral et ce malgré une augmentation de 35% de la densité minérale osseuse (Mannelle et al, 1988).

5.2. Effets toxiques

A très fortes doses, l'ion fluorure peut provoquer des états pathologiques tels que gastroentérite hémorragique, néphrite aigue et diverses lésions au niveau du foie et du cœur pouvant entériner la mort. Il est à noter que plus la température est élevée, plus la consommation d'eau de boisson augmente, ce qui peut impliquer que les concentrations indiquées ci-dessus (tableau 5) doivent être revues à la baisse (Savary Patrick, 2003).

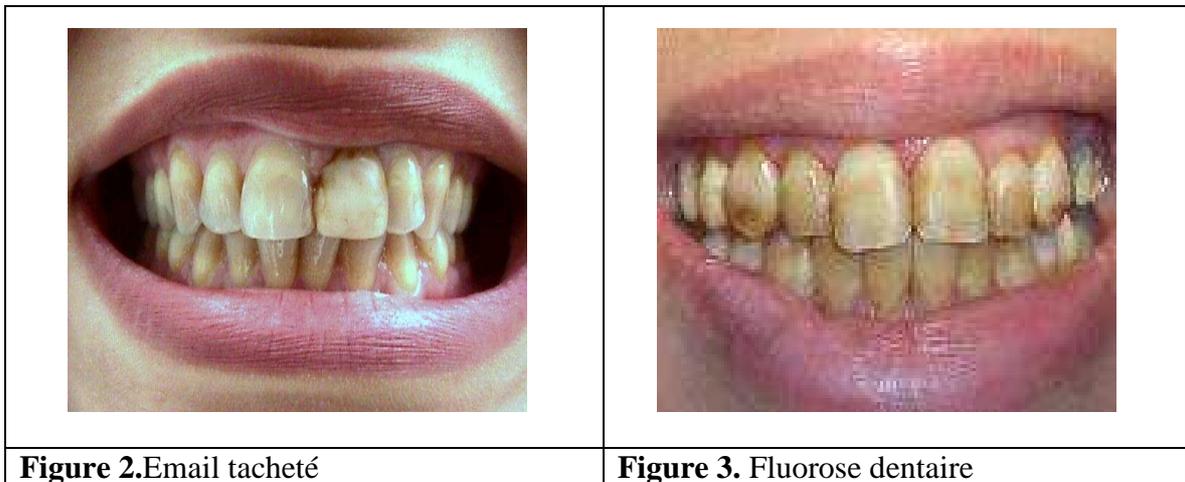
Tableau 5. Effets du fluorure en fonction de sa concentration dans l'eau (Savary Patrick, 2003).

| Dose (mg/l) | Effets |
|--------------------|--|
| <0,5 | Déficience en fluor pour prévenir les caries dentaires. |
| Entre 0,5 et 1,5 | Dose optimale pour prévenir les caries. |
| Entre 1,5 et 4 | Risque de fluorose dentaire : taches sur l'émail. |
| >4 | Risque de fluorose osseuse : douleurs osseuses et articulaires accompagnées de déformations. |

5.2.1. La fluorose dentaire

Une concentrations > 1,5 mg/l favorise la fluorose dentaire; il apparaît souvent sous forme d'une modification de l'émail dentaire provoquant des tâches jaunes ou marron, ou bien alors une apparence opaque crayeuse (figure 2 et 3) avec des stries ou des piqûres. Ce phénomène est connu sous le nom de Darmous dans le Sud d'Algérie ou émail tacheté et Emottel Enamel dans

les pays anglo-saxons (Giambo et al, 1995). Elle se manifeste par des taches opaques blanches, plus ou moins étendues sur l'émail. Il s'agit de l'hypo-minéralisation ou de porosités diffuses surmontées d'une petite couche d'émail hyper-minéralisé. Il en résulte une grande vulnérabilité de l'émail avec perte de substance et coloration dans le temps pour les stades les plus avancés. Elle peut apparaître lorsque l'apport journalier est supérieur à 0,1 mg/kg. Des disparités apparaissent avec la susceptibilité personnelle des enfants. Fejerskov et al (1996), estiment qu'il existe un risque de fluorose en denture permanente dès que l'apport excède 0,02 mg/kg/j soit une quantité bien inférieure à la dose prophylactique optimale de 0,05 mg/kg/j préconisée par l'OMS en 1994.



5.2.2. La fluorose osseuse

L'exposition prolongée à des concentrations en ions fluorure supérieures à dix fois la norme admise (1,5 mg/l), représente un danger important d'intoxication sur le squelette: L'ostéopéotrose, c'est-à-dire une hyper calcification, qui s'accompagne dans les cas graves une érosion osseuse et l'os perd sa souplesse et devient dur et cassant. L'ostéopéotrose, est une maladie diffuse du squelette, caractérisée par une masse osseuse basse et des altération de la microarchitecture osseuse, responsables d'une augmentation de la fragilité osseuse (WHO, 1994). C'est une maladie grave qui s'accompagne d'une augmentation de la morbidité et de la mortalité (Cree et al, 2003; Kanis et al, 2004), c'est-à-dire la décalcification du tissu osseux ou l'os devient poreux, léger, friable et cassant (figure 4 et 5, 6 et 7) (Meunier et al, 1989; Kettab, 1992; Sharipo, 1996).

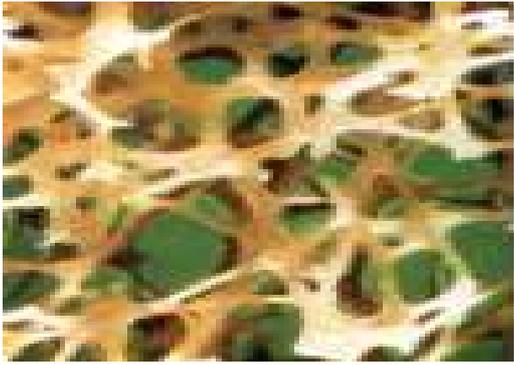


Figure 4. Os sains

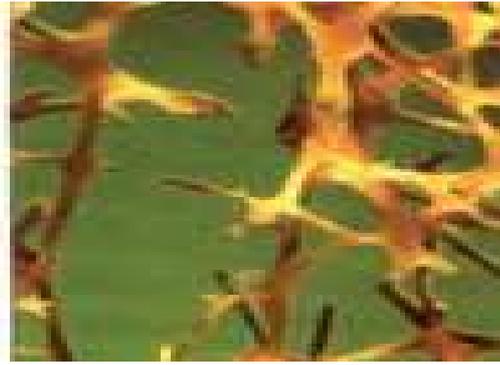


Figure 5. Os fragiles



Figure 6. Problème d'ostéofluorose



Figure 7. Fluorose osseuse

La fluorose dentaire est une atteinte d'ordre esthétique. Au Sénégal, comme dans de nombreux 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 (OMS,1996).

Des atteintes plus graves encore concernant les os et les articulations (fluoroses osseuses) sont observés lorsque l'eau contient plus de 7 mg/l (figure 6 et 7). La radiographie de la main d'un tailleur sénégalais après 15 années d'exposition à une eau de boisson contenant plus de 4 mg/l de fluorure en région endémique (figure 8) (Deam, 1934).



Figure 8. Illustration d'une fluorose osseuse de la main au Sénégal.

5.2.3. Le fluorure et le cancer

La possibilité que la fluoration pourrait accroître le risque et de développer un cancer a été soulevée par une série de rapports d'expériences chez la souris (Taylor, 1954; Taylor et al, 1965).et par un rapport en 1975, tendant à démontrer la hausse globale des taux de mortalité par le cancer parmi les 10 plus grandes villes américaines qui ont consommé l'eau fluorée en comparaison avec d'autre 10 plus grandes villes américaines n'ont pas fluorée leurs eaux de consommation (Burk et al, 1975; Yiamouyiannis, 1977). Par ailleurs, des chercheurs Japonais ont montré l'existence d'une corrélation entre le taux de fluorure de riz et la répartition géographique des décès lié au cancer. Ce résultat est rapporté à la quantité d'engrais phosphatés ajoutés sur les rizières. En effet, les engrais contenaient de 0,01 à 9,88% de fluorures (Yeddou, 1995). D'après ces études statistique nous concluons que le fluorure semble contribuer à l'atteinte par le cancer, mais reste incertain à cause des structures diversifiées des populations et de l'existence d'autres causes plus marquantes et plus favorisations pour l'apparition de cette maladie (Oldham et Newell, 1977; Paul et Harrison, 2005).

6. La fluorose, un problème de la santé mondiale

La prévalence de fluorose a augmenté depuis 1945 (Lewies et al, 1996). Parmi les cinquante pays possédant une référence attestant de la présence des concentration en fluor supérieur à 1,5 mg/l, le problème de la fluorose endémique concerne actuellement environ 30 pays répartis à travers les cinq continents. Il est possible que l'ensemble des pays concernés soit encore supérieur à cette estimation. Dans les années quatre-vingt, une estimation montrait déjà que près de 260 millions de personnes dans le monde consommaient une eau contenant plus de 1 mg/l de fluor. De nos jours, la fluorose endémique est un problème de santé affectant autour de 5 millions d'habitants dans le Mexique (Yeddou, 1995). En Chine, on enregistre environ 38 millions de personnes souffrant de fluorose dentaire et 1,7 millions souffrant de fluorose osseuse plus grave. En Inde, la fluorose affecterait autour de 25 millions de personnes, dont 1 million de fluorose osseuse, soit 4% de la population est atteinte par fluorose aigue (Kumar et al, 1995). En englobant d'autre population comme le Sénégal, le Niger, l'Ethiopie, le Kenya, la Tanzanie et l'Afrique du sud, le Maroc, l'Algérie, la Turquie, l'Argentine, le total de la population mondiale atteinte de fluorose excède les 70 millions (figure 9).

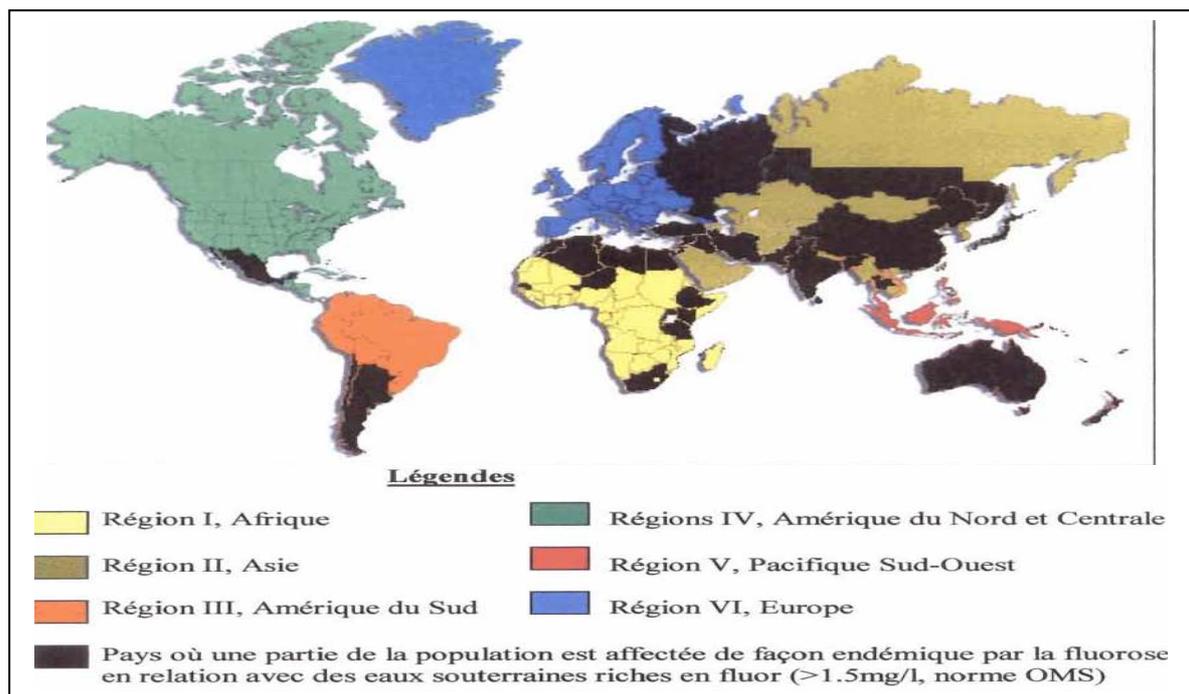


Figure 9. Localisation des 30 pays affectés par la fluorose endémique parmi les 50 répertoriés présentant des teneurs en fluor > 1,5 mg/l (Pierre, 2002).

6.1. Fluorose endémique en Algérie

Malgré le peu de publications dans ce sens, quelques travaux ont confirmés qu'un grand pourcentage d'habitants du sud algérien (figure 10). est atteint par la fluorose endémique (Achour et Yousef, 2001; Safer, 2006 ; Messaitfa, 2008; Saoud, 2009, Lachouri, 2009). Pinet, en 1961, a entrepris une enquête dans la région du Souf. Cette dernière a montré que pratiquement toute la population était atteinte de fluorose dentaire et osseuse 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 de fluor par litre) 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.

Une enquête menée par l'INSP (Institut National de Santé Publique) en 1980 (Aroua, 1981), dont quelques résultats apparaissent dans le tableau 6, a noté que la zone orientale du Sahara septentrional (EL-Oued, Touggourt, Ouargla et Ghardaïa...) sont les plus atteints de fluorose dentaire.

Tableau 6. Pourcentage d'habitants atteints de fluorose dentaire au sud algérien d'après l'INSP (Aroua, 1981)

| Localité | Pourcentage (%) |
|-------------------|-----------------|
| Ouargla | 44 |
| Touggourt (ville) | 18 |
| Djamaa | 36 |
| EL-Oued (ville) | 20 |
| Ghardaïa | 1.3 |
| Laghouat | 3.2 |



Figure 10. Les villes du sud Algérien représentant un excès en ions fluorures (Taleb, 2005).

7. Normes de teneurs limites en fluor dans les eaux de boisson

7.1. Normes de l'Organisation Mondiale de la Santé (O.M.S)

L'OMS fixa en 1972 la valeur tolérée en fluorure dans les eaux destinées à la consommation à 0,8 mg/l pour les pays chauds et à 1,5 mg/l pour les pays à climat tempéré. Cette différence correspondant au fait que la consommation d'eau pour un individu donné augmente avec la température. Ces normes ont été établies en tenant compte de la température moyenne de l'eau et de l'air. Le taux admissible étant très faible que la température moyenne annuelle est plus élevé (tableau 7 et 8).

Tableau 7. 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 maximales diurnes quotidiennes (°C) | Teneur optimal en fluorures (mg/l) | Teneur maximale admissible en fluorures (mg/l) | Teneur limite en fluorures (mg/l) |
|--|------------------------------------|--|-----------------------------------|
| 10 | 1.000 | 1.074 | 1.640 |
| 10.55 | 0.956 | 1.024 | 1.548 |
| 11.11 | 0.916 | 0.979 | 1.465 |
| 11.67 | 0.888 | 0.940 | 1.393 |
| 12.22 | 0.848 | 0.905 | 1.329 |
| 12.78 | 0.821 | 0.873 | 1.270 |
| 13.33 | 0.796 | 0.844 | 1.218 |
| 13.89 | 0.773 | 0.819 | 1.170 |
| 14.45 | 0.752 | 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 | 0.700 | 0.953 |
| 17.78 | 0.654 | 0.685 | 0.925 |
| 18.33 | 0.640 | 0.670 | 0.897 |
| 18.89 | 0.629 | 0.657 | 0.874 |
| 19.45 | 0.618 | 0.644 | 0.850 |
| 20 | 0.600 | 0.632 | 0.828 |
| 20.55 | 0.597 | 0.621 | 0.807 |
| 21.11 | 0.587 | 0.610 | / |
| 21.66 à 27.77 | / | / | 0.800 |
| 28.33 à 32.22 | / | / | 0.700 |

Tableau 8. Normes OMS de composition de l'eau de boisson en ion fluorure en fonction de la moyenne annuelle des températures maximales quotidiennes de l'air (OMS, 1972).

| Température moyenne annuelle de l'eau à partir maximales diurnes quotidienne (C°) | Concentration limites recommandées pour les fluorures en mg/l | |
|---|---|------------------|
| | Limite inférieure | Limite supérieur |
| 10.0 à 12.0 | 0.9 | 1.7 |
| 12.1 à 14.6 | 0.8 | 1.5 |
| 14.7 à 17.6 | 0.7 | 1.3 |
| 17.7 à 21.4 | 0.7 | 1.2 |
| 21.5 à 26.2 | 0.7 | 1.0 |
| 26.3 à 32.6 | 0.6 | 0.8 |

7.2. Normes de la communauté Européenne (CE)

La communauté européenne considérée les fluorures comme un élément à contrôler (D.D.A.S.S, 2000). Les normes européennes applicables à l'eau de boisson concernant les fluorures sont de 1,5 mg/l pour une température moyenne de l'air ambiant comprise entre 8 et 12°C, et de 0,7 mg/l pour une température moyenne de l'air ambiant comprise entre 25 et 30°C.

7.3. Normes USA

Les recommandations de PHS pour l'usage du fluorure incluent une concentration optimale ajustée de fluorures dans l'eau potable pour maximiser la prévention de la carie et limiter la fluorose de l'émail. Cette concentration varie de 0,7 à 1,2 mg/l (tableau 8) selon la température quotidienne maximale moyenne de l'air (Djelloul et al, 2006)

Tableau 9. Concentration en ion fluorure dans les eaux de boisson en fonction de la moyenne annuelle des températures maximales quotidiennes de l'air. Norme USA (Raymondm 1997; Meenaksh et Maheshwari, 2006)

| Intervalle de variation de la moyenne annuelle des températures maximale quotidiennes | Concentration en ion fluorure dans l'eau potable (mg/l) | | | |
|---|---|---------|----------|--------|
| | Minimal | Optimal | Maximale | Limite |
| 10 à 12 | 0.9 | 1.2 | 1.7 | 2.4 |
| 12.2 à 15.6 | 0.8 | 1.1 | 1.5 | 2.2 |
| 14.7 à 17.7 | 0.8 | 1.0 | 1.3 | 2.0 |
| 17.8 à 21.4 | 0.7 | 0.9 | 1.2 | 1.8 |
| 21.5 à 26.2 | 0.7 | 0.8 | 1.0 | 1.6 |
| 26.3 à 32.5 | 0.6 | 0.7 | 0.8 | 1.4 |

7.4. Normes Canadiennes

Au Canada, la concentration maximale de fluorures permise en vertu du règlement de la qualité de l'eau potable est de 1,5 mg/l (Gouvernement de Québec, 2001). Les municipalités qui sont inscrites au programme de fluoruration artificielle des eaux de consommation doivent maintenir une concentration optimale en fluorures de 0,7 mg/l (Gouvernement de Québec, 2004). La concentration maximale acceptable proposée par le ministère de la santé Canadienne en 2002 est de 1,5 mg/l.

7.5. Normes Françaises

La norme Française, définies dans le décret du 3 janvier 1989, recommande une teneur en ions fluorures, dans l'eau potable inférieure à 1,5 mg/l pour une température moyenne de l'air ambiant comprise entre 8 et 12°C, et de 0,7 mg/l pour une température moyenne de l'air ambiant comprise entre 25 et 30°C. Pour une température moyenne comprise entre 12 et 25°C, la teneur limite en ion fluorure est calculée par interpolation (D.D.A.S.S, 2000).

7.6. Normes Algériennes

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 (Saoud, 2009).

Chapitre II

Hydrologie et caractérisation géographique de la région d'El-Oued

Résumé

Dans ce chapitre, nous mettrons en évidence la localisation géographique et les principales activités de la population dans la région d'El-Oued, en exposant Les paramètres climatiques importants et les différentes couches de formation géologique. Nous vous présentons les trois types d'aquifères: la nappe phréatique , complexe terminal et le continental intercalaire dans les deux régions (Oued Souf et Oued Rig Nord)

Sommaire

-
1. Situation Géographique
 2. Hydrologie
 3. Géologique et Hydrogéologique de la zone d'étudiée
-

Chapitre II. Hydrologie et caractéristiques Géographiques de la région d'El-Oued.

1. Situation Géographique

La wilaya d'El-Oued, avec ses 30 communes et 12 daïras, occupe une superficie de 44586 km² avec une population de 652210 habitants (Recensement de 2006), soit une densité de 15 habitants/km². Elle est située au Sud-Est de l'Algérie; limitée à l'Ouest par la wilaya de Djelfa, au sud et au sud Ouest par la wilaya de Ouargla, au Nord par la wilaya de Biskra, de Tébessa et Khenchela et à l'Est par la république Tunisienne (figure 1 et 2).

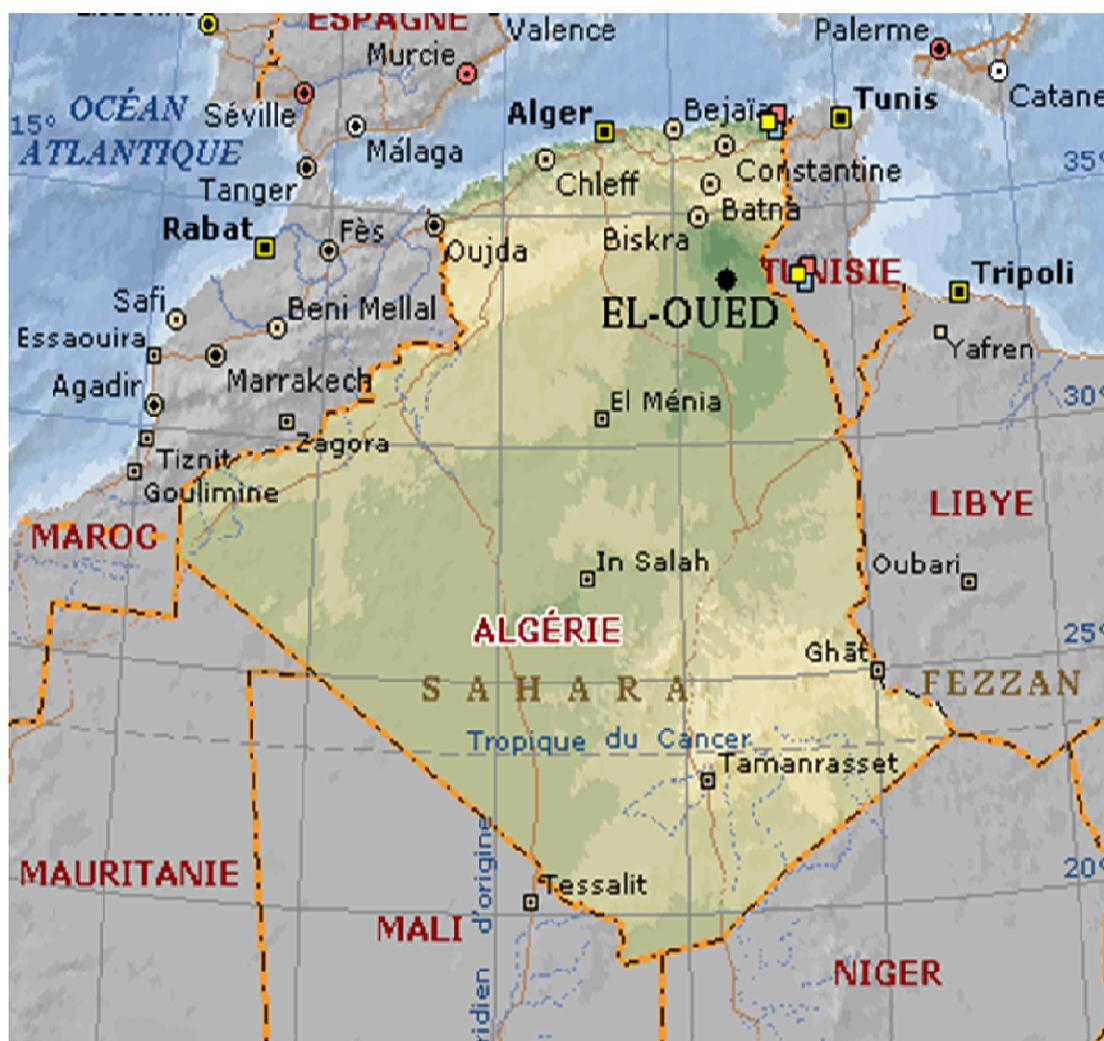


Figure 11. Situation géographique de la wilaya d'El-Oued.

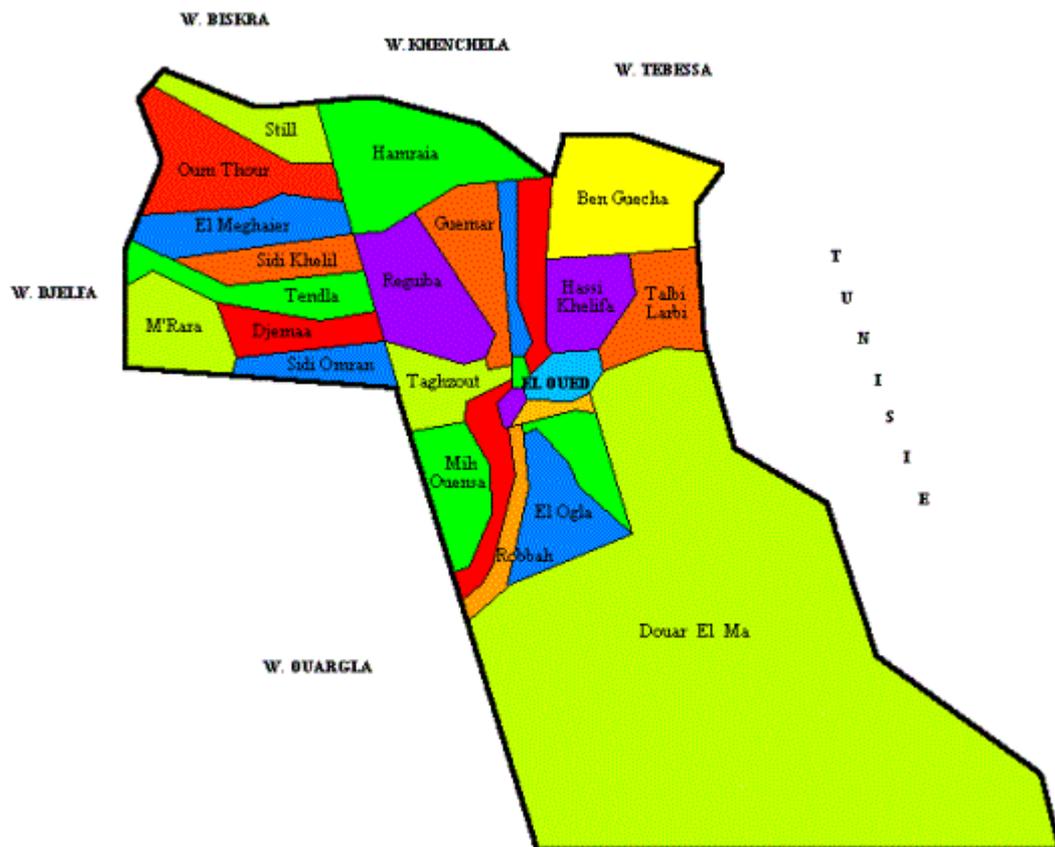


Figure 12. Répartition administrative des communes de la wilaya d'El-Oued (Source A.N.R.H.2005).

L'agriculture et le commerce représentent les principales activités de la population, c'est un centre d'échange commercial très actif grâce à sa position géographique. L'agriculture dominante est le palmier dattier suivie du tabac, les arachides et la pomme de terre. Par ailleurs, la région de Souf a toujours été un centre artisanal, connu particulièrement dans la confection des outils destinés à l'agriculture et les tapis.

2. Hydrologie

Les principaux paramètres climatiques (pluie, précipitations, température, humidité, évaporation et vent) ont été recueillis de l'Office National de la Météorologie (O.N.M) à la station climatologique de l'aérodrome de Guemar. Le tableau 1 montre les données moyennes de température, d'humidité, de précipitation, d'insolation, d'évaporation et de la vitesse de vent enregistrées sur une période de dix ans (1999-2008).

Tableau 10. Données météorologiques moyennes de la région d'El-Oued (Période 1999 à 2008) (O.N.M, 2008)

| Paramètres Mois | Humidité (%) | Température (°C.) | Précipitation (mm) | Insolation (h) | Vitesse de vent (m/s) | Evaporation (mm) |
|----------------------------------|---------------------|--------------------------|---------------------------|-----------------------|------------------------------|-------------------------|
| Janvier | 64,4 | 10,76 | 12,81 | 238,9 | 2,64 | 76,7 |
| Février | 53,7 | 12,92 | 1,46 | 239,1 | 2,58 | 104,4 |
| Mars | 45,1 | 17,84 | 5,06 | 274,6 | 3,90 | 160,2 |
| Avril | 42,8 | 21,56 | 9,15 | 278,4 | 4,02 | 212,8 |
| Mai | 39,2 | 26,45 | 1,96 | 301,1 | 4,09 | 265,3 |
| Juin | 32,7 | 31,30 | 0,62 | 344,9 | 3,87 | 288,0 |
| Juillet | 30,9 | 34,43 | 0,22 | 347 | 3,59 | 334,4 |
| Août | 34,8 | 33,83 | 2,91 | 327,6 | 3,08 | 280,9 |
| Septembre | 45,6 | 28,67 | 5,21 | 263,6 | 3,28 | 202,3 |
| Octobre | 52,3 | 25,33 | 7,01 | 249,4 | 2,51 | 155,7 |
| Novembre | 59,5 | 16,36 | 7,19 | 226,1 | 2,10 | 107,9 |
| Décembre | 67,7 | 11,65 | 11,25 | 204,5 | 2,32 | 95,8 |
| Moyenne annuelle | 47,3 | 22,59 | 5,41 | 274,6 | 3,16 | 190,36 |

2.1. La température

La région se caractérise par une température moyenne annuelle de 22,59°C. Les mois les plus froids sont Janvier et Décembre avec 10,76 et 11,65°C respectivement. Les températures les plus élevées sont enregistrées aux mois de Juillet (34,43°C) et Août (33,83°C).

2.2. Les précipitations

Les précipitations sont très rares et irrégulières. Le maximum moyen de 12,88 mm s'enregistre au mois de janvier et le minimum (0,62 mm) aux mois de juin et juillet (0,22 mm).

2.3. Humidité relative

L'humidité relative de l'air est faible, de l'ordre de 30,9% en Juillet et atteignant un maximum de 67,7% en décembre. La moyenne annuelle est de 47,3%.

2.4. L'évaporation

L'évaporation est très intense et renforcée par les vents chauds. Elle est de l'ordre de 2284,4 mm/an, avec un maximum mensuel (334,4 mm) au mois de juillet et un minimum (76,7 mm) en janvier.

2.5. L'insolation

L'ensoleillement est de 274,6 h/mois, avec un maximum de 344,9 heures en Juin et un minimum de 204,5 heures en Décembre. La durée d'insolation moyenne annuelle calculée entre 1999 et 2008 est de 3295,2 h/mois, soit 9,02 h/jour.

2.6. Les Vents

Les vents prédominant est de direction Est Nord-Est et rarement d'Ouest et Sud-Ouest, caractérisé par des températures très élevés. Au printemps, les vents sont généralement les plus forts, avec une vitesse allant de 40 à 50 km/h.

3. Géologique et Hydrogéologique de la zone d'étude

3.1. Géologique

La région d'étude est située dans la partie nord de la plate forme saharienne, caractérisée par des formations détritiques particulièrement sableuses. Selon les log-stratigraphique de forage (f1) dans la région de l'Oued Souf (Tableau 2), on constate qu'il existe les différents étages des formations géologiques (ANRH, 2005).

Tableau 11. Log stratigraphique et l'hydrogéologie de forage Barrémien dans la région du Souf (D.W.H., 2004).

| Ere | Etage | Coupe | Profondeur (m) | Description lithologique | hydrogéologie |
|--------------------|--------------|-------------------|-------------------|--|--|
| Quaternaire | | | 00-50 | Sables | Nappe superficielle. |
| | | | | Argiles, évaporites. | Substratum (imperméable). |
| Tertiaire | Mio-pliocène | | 50-300 | Sables. | 1 ^{ère} nappe des sables (Continental Terminal) |
| | | | | Argiles gypseuses | Semi perméable |
| | Eocène | Pontien | 300-640 | Sables, graviers et grès | 2 ^{ème} nappe des sables (Continental Terminal) |
| | | Moyen | | Argiles Lagunaires | Substratum |
| | | Inférieur | | Dolomies et calcaires. | Nappe des calcaires (Continental Terminal) |
| | Secondaire | Crétacé Supérieur | Sénonien calcaire | 640-740 | Calcaires gris et argileux. |
| Sénonien lagunaire | | | 740-840 | Evaporites, argiles | Substratum |
| Crétacé moyen | | Turonien | 840-1110 | Dolomite beige, microcristalline. | |
| | | Cénomanién | 1110-1270 | . Argile, marnes | Substratum |
| Crétacé inférieur | | Vraconien | 1270-1374 | Calcaire gris argileux, dolomie. | |
| | | Albien | 1374-1498 | Sables et grès | Nappe Albienne (Continental Intercalaire) |
| | | Aptien | 1498-1589 | Dolomie-Calcaire-Marne. | |
| | | Barrémien | 1589-1850 | Gris Dolomie-Calcaire, sable avec intercalation de sable | Nappe Barrémien (Continental Intercalaire) |

3.2. Données hydrogéologiques

La wilaya d'El Oued se subdivise en deux vallées distincts: Souf et Oued Righ Nord. Elles présentent des potentialités en eau assez importantes, représentées par trois types d'aquifères, l'un libre correspondant à la nappe phréatique, les autres sont captifs, correspondant aux nappes du complexe terminal et du continental intercalaire (A NRH, 2005).

3.2.1. Région du Souf

La région du Souf regroupe toute la vallée du Souf y compris les régions de Ben Guecha, Taleb Larbi et Douar El Ma. Elle est limitée au Nord par le chott Melghir et le chott Merouane, au Sud par l'extension de l'Erg oriental, à l'Ouest par l'Oued Righ et à l'Est par la frontière tunisienne. Les potentialités en eau dans cette grande région sont de l'ordre de 318 Hm³/an.

i. La nappe phréatique

Cette nappe se caractérise par une profondeur moyenne de 40 m et s'étend sur toute la région du Souf. Par ailleurs, cette nappe a engendré un problème néfaste (remontée des eaux) pour l'environnement de certaines zones de la vallée.

ii. La nappe du Complexe Terminal (CT)

Cette nappe est captée à une profondeur comprise entre 200 et 500 m. Le nombre de forages exploités pour l'irrigation et l'alimentation en eau potable est de 187 forages avec un débit d'exploitation moyen par forage allant de 25 à 35 l/s. Le débit total pompé en 2004 est de 61 Hm³/an. Le niveau hydrostatique, selon les zones, fluctue entre 10 et 60 m. La salinité de l'eau oscille entre 2 et 3 g/l.

iii. La nappe du Continental Intercalaire (CI)

Trois forages exploitent cette nappe, dont deux destinés à l'alimentation en eau potable et un pour l'irrigation. Ces nappes sont captées à 1900 m. Le résidu sec varie entre 2 à 3 g/l avec une température de plus de 60°C. Le débit extrait, en 2004, sur toute la vallée est de l'ordre de 10,09 Hm³/an.

3.2.2. Région d'Oued Righ

Cette région regroupe les agglomérations de Djamâa, d'El Meghaier, de Still et d'El Hamraia. Les ressources en eau sont évaluées pour les deux aquifères (CT et CI) à 278 Hm³/an, soit respectivement 188 et 90 Hm³/an. La région Nord de la vallée de l'Oued Righ se distingue par une surexploitation de ses ressources souterraines, le Complexe Terminal notamment, pour plus de 74 Hm³/an. Il est à rappeler que dans cette région le problème d'excès d'eau et des sels dans les sols agricoles se pose avec acuité. A titre d'information le canal de Oued Righ fait transité un débit d'environ 5 m³/s, soit plus de 150 Hm³/an, qui se jettent dans le chott Merouan.

i. la nappe phréatique

Cette nappe à faible profondeur est constituée essentiellement de sable très perméable. Elle est alimentée par les eaux d'irrigation excédentaires. Les analyses chimiques des eaux de la nappe phréatique montrent qu'elles sont très salées. Cette salinité oscille entre 2 et 36 g/l. La conductivité électrique des eaux est comprise entre 6 et 16 mS/cm.

ii. La nappe du Complexe Terminal

La nappe du Complexe Terminal est exploitée par 537 forages, de profondeur allant de 250 à 400 m et d'un débit moyen compris entre 25 et 45 l/s par forage. Le niveau hydrostatique est situé entre 10 et 20 m. La salinité varie, selon les zones, entre 2 et 4 g/l et peut atteindre les 6 g/l dans certains endroits. Le débit extrait à la fin de l'année 1998 est de 262 Hm³/an. Du point de vue qualitatif, le faciès chimique dominant des eaux de la nappe est de type sulfaté magnésien et présentent un variant entre 1,6 à 2,7 g/l. Notons que dans la vallée de l'Oued Righ, les eaux de cette nappe sont plus chargées, les résidu sec oscillent entre 3,5 et 4,5 g/l.

iii. La nappe du Continental Intercalaire

Dans cette zone région, la nappe est capté par 17 forages, dans 08 sont en service, avec un débit moyen oscillant entre 150 et 180 l/s par forage. La profondeur de cette nappe est de 1800 à 2100 m. La salinité varie entre 2 et 3 g/l de résidu sec selon les zones. Cette nappe est utilisée uniquement pour l'alimentation en eau potable dans la région de Djamâa. La température de l'eau est de plus de 60°C. Les eaux de cet aquifère présentent un résidu sec variant entre 1,8 à 2,1 g/l. Le faciès chimique dominant est de type sulfaté magnésien au Sud, tandis qu'au Nord, il est sulfaté sodique.

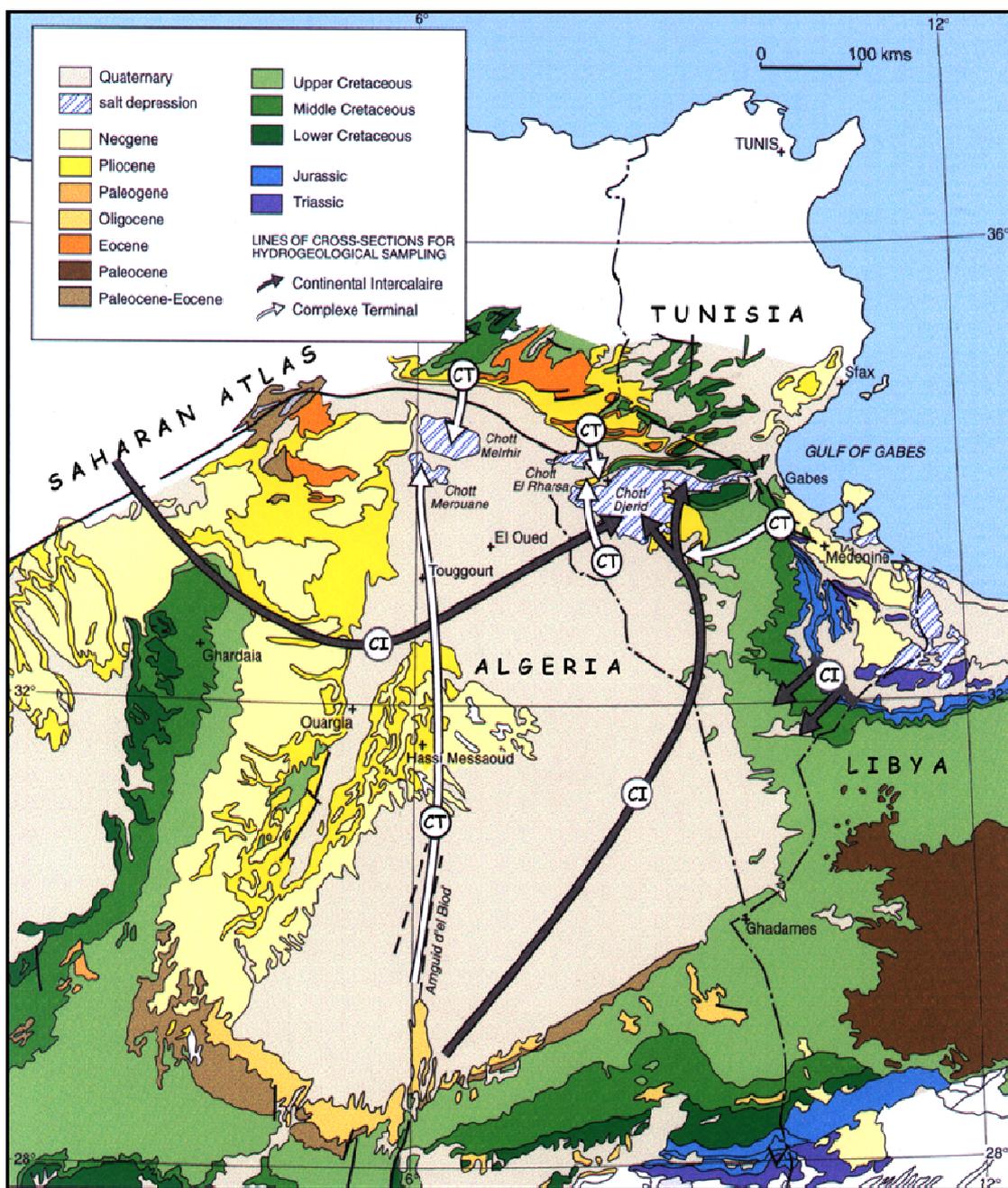


Figure 13. Carte géologique avec le sens d'écoulement des nappes de (CT) et de (CI) dans le Sahara Septentrional (Unisco, 1972), modifiée par Gendouz et al., (2003)

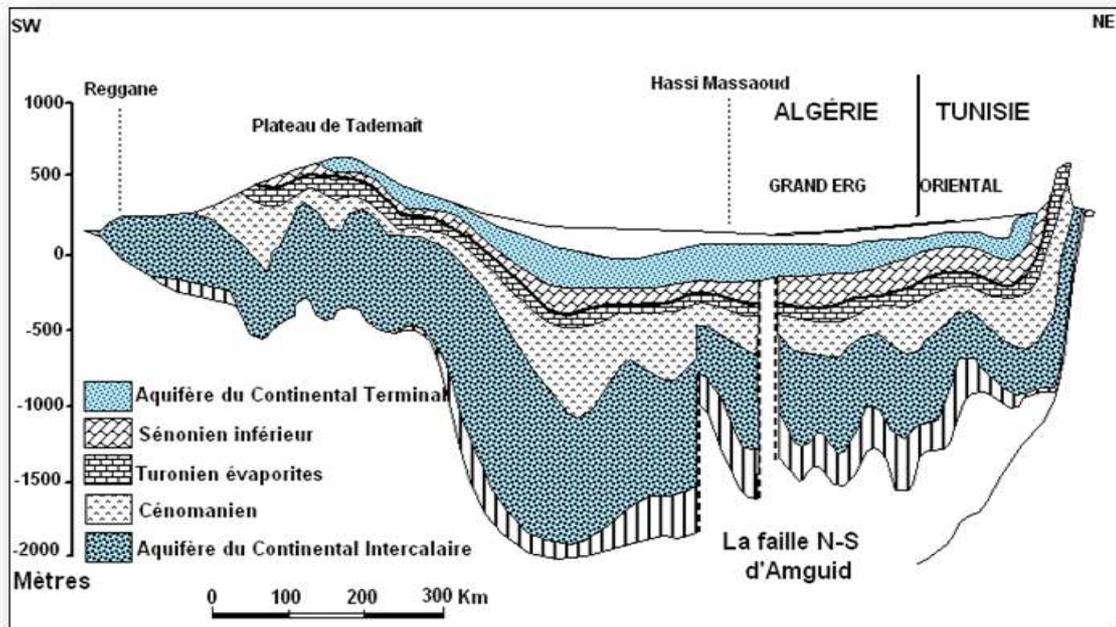
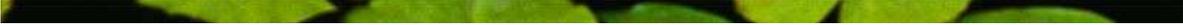


Figure14. Coupe hydrogéologique de Sahara Septentrionale (Cornet, 1964)

Chapitre III



Procédés de défluoruration des eaux

Résumé

Nous allons présenter un inventaire des procédés des défluoruration les plus utilisés. Nous nous appuierons sur les conditions d'application de chacun d'entre eux ainsi que sur leurs avantages et leurs inconvénients.

Sommaire

1. Procédés de précipitation
 2. Procédé d'adsorption
 4. Procédés électrochimiques
 3. Procédés membranaires
-

Chapitre III. Procédés de défluoruration des eaux

LES TECHNIQUE DE DEFLUORURATION

Dans de nombreux pays, plusieurs procédés de défluoruration ont été retenus et leurs optimisation ont été développés soit à l'échelle du laboratoire, sur station pilotes ou même à l'échelle industrielle. L'efficacité de ces procédés sont variable selon la nature du procédé et les caractéristiques de l'eau à traiter. Les techniques les plus reconnues mettent en évidence des phénomènes d'adsorption, de précipitation, d'échange d'ions et les techniques membranaires et électrochimiques.

1. Procédés de précipitation

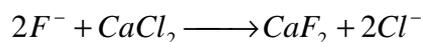
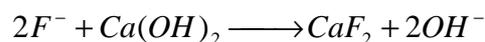
Ces procédés sont basés sur la formation de précipités ou d'adsorption du fluorure sur les précipités formés en ajoutant à l'eau traiter un agent défluorant adéquat.

1.1. Précipitation chimique à la chaux

Les premiers travaux dans ce domaine (Boruff, 1934 ; Scott et al, 1937) montrent que le fluorure pouvait être éliminé partiellement par utilisation de la chaux. Ceci a été mis en évidence lors de l'analyse des échantillons d'eau après traitement d'adoucissement à la chaux au niveau des stations installées aux USA.

Pour les effluents industriels, les fluorures sont éliminés soit par le traitement au sulfate de calcium CaSO_4 , par le chlorure de calcium CaCl_2 suivi d'une étape de neutralisation par l'ajout de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Rabosky et al, 1975; Edgar, 1977; Sebastien, 2002) ou par le traitement à la chaux seule (Achour et Youcef, 2001)

L'introduction de ces sels aboutit à la réaction de précipitation des fluorures sous forme du précipité peu soluble CaF_2 (Edgar, 1977) selon la réaction :



Benefield et al, (1982) ont développé une relation donnant la concentration résiduelle d'ions fluorures en fonction du pH et de la concentration résiduelle d'ions calcium :

$$[F^-] = \left(\frac{10^{-10.4}}{[Ca^{+2}]} \right)^{1/2} \left[1 + 10 \times [Ca^{+2}] + 1500 [H^+] + 5850 \left(\frac{10^{-10.4}}{[Ca^{+2}]} \right)^{1/2} \times [H^+] \right] \quad (1)$$

Toutes les concentrations sont exprimées en moles/l.

Cette technique ne permet pas d'obtenir une concentration en ions fluorures conforme avec les limites de potabilité des eaux lorsque la dureté calcique est inférieure à 200 mg/l.

La quantité résiduelle d'ions fluorures est une fonction de la solubilité de la fluorine. Le niveau théorique d'abattement correspond à la limite de solubilité de CaF₂ qui est de l'ordre de 16 mg/l à 20°C soit 8 ppm de F⁻. (Produit de solubilité de la fluorine : Kps (20°C) = 4.10⁻¹¹).

Rappelons que l'inconvénient majeur avec cette technique est la faible solubilité de l'hydroxyde de calcium qui requiert un excès de produit chimique pour obtenir une précipitation complète.

En Algérie, les quelques rares travaux expérimentaux réalisés sur des eaux du sud ont montrés l'efficacité de la défluoruration des eaux par précipitation chimique à la chaux (tableau 12). Cependant cette technique mène à une utilisation des fortes doses de chaux pour atteindre des teneurs en fluorure acceptable (Youcef et Achour, 2001).

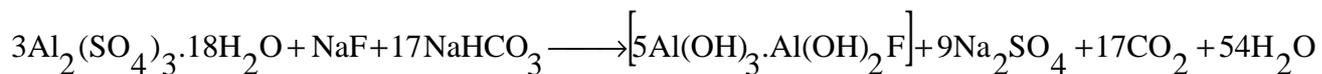
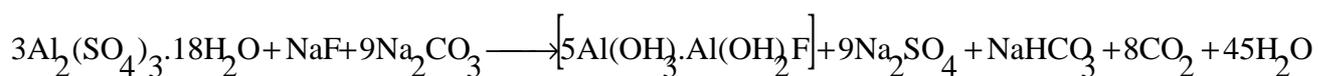
Tableau 12. Défluoruration des eaux de certaines régions du Sud Algérien

| Paramètre physico-chimique | El-Oued (Ville) | | Biskra (Doucen) | |
|----------------------------|-----------------|-------------|-----------------|-------------|
| | Eau brute | Eau traitée | Eau brute | Eau traitée |
| Dose de chaux (mg/l) | 0 | 300 | 0 | 400 |
| Fluorure (mg/l) | 1,92 | 0,63 | 2,61 | 0,41 |
| Magnésium (mg/l) | 125 | 102 | 134 | 82 |
| pH | 7,8 | 10,7 | 7,39 | 10,42 |

1.2. Coagulation floculation

Plusieurs études (Scott et al, 1937; Mazounie et Mouchet, 1984; N'dao et al, 1992; Youcef et Achour, 2001) ont montré l'efficacité du sulfate d'aluminium pour un traitement spécifique tel que la défluoruration des eaux. Le procédé est basé sur l'hydrolyse du sulfate d'aluminium et la formation d'un précipité Al (OH)₃ ayant la capacité d'adsorber les ions fluorure. La capacité de fixation du fluorure sur l'hydroxyde d'aluminium, définie en mg de

fluorure fixé par mg d'aluminium dosé, augmente avec la teneur en fluorure de l'eau brute pour une concentration en aluminium constant (Mazounie et Mouchet, 1984).



L'affinité du fluorure 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 gr par gr de F⁻ à éliminer) étant très importantes (Tabouche, 1999). Ce traitement ne peut atteindre un bon rendement de défluoruration que dans un gamme de pH situant entre 6 et 7,5 et nécessite des doses élevées en sulfate d'aluminium, ce qui risque d'augmenter les teneurs en sulfate dissous dans l'eau traitée (Edgar, 1977; Lagaude et al., 1988; Youcef et Achour, 2001). D'autre part, ce procédé ne peut être économiquement envisagé que pour des eaux brutes ne présentant que de faible teneur en fluorure (Tabouche, 1999; Youcef et Achour, 2001). Une étude antérieure (Youcef et Achour, 2001) réalisée sur des eaux souterraines du sud algérien, a permis de montrer que ce procédé peut atteindre des teneurs résiduelles en fluorure largement inférieures aux normes (tableau 13).

Tableau 13. Qualities des eaux défluorées par le sulfate d'aluminium

| Paramètre physico-chimique | El-Oued | |
|------------------------------------|-----------|-------------|
| | Eau brute | Eau traitée |
| Dose du sulfate d'aluminium (mg/l) | 0 | 300 |
| Fluorure (mg/l) | 2,16 | 0,83 |
| pH | 7,39 | 5,9 |
| TH (°F) | 214 | 197 |
| Sulfate (mg/l) | 1833 | 1933 |
| Aluminium (mg/l) | 0,05 | 0,15 |

2. Procédé d'adsorption

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 (3Ca₃(PO₄)₂, CaCO₃) où l'ion carbonate peut être remplacé par les ions fluorure pour donner une fluoroapatite insoluble, mais également

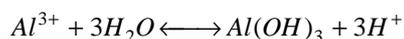
sur l'alumine, le charbon actif, la chaux enrichie de magnésie, et aussi des poudres ou des charbons d'os (tableau 14) (Maxime et al, 2006).

Tableau 14. Capacités de défluoruration de différents adsorbants chimiques (Raymond,1997).

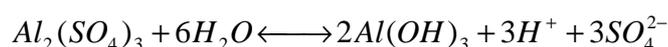
| Matériaux | Hydroxyde d'aluminium | Charbon actif | Apatite | Charbon d'os | Alumine activée |
|---|-----------------------|---------------|---------|--------------|-----------------|
| Capacité utile (g/l de F ⁻ par gr de matériau) | 0,05 | 0,2 | 0,3 | 1,0 | 3,3 |

2.1. Alumine activée

Les travaux de Boruffe, (1934), ont été les premiers à étudier les propriétés défluorurantes de l'alumine activée. Ce produit est constitué à 92% de Al₂O₃. Ce produit, très apprécié pour ces propriétés dessicatives, se présente sous la forme d'un matériau granulaire utilisé en filtration, la vitesse de filtration est fonction de la concentration de fluorure à éliminer, à raison de 6 à 20 m/h pour des concentration de 5 à 15 mg/l respectivement (Barbier et Mazounie, 1984). Le produit saturé sera soit régénéré à la soude caustique à 1 g/l puis neutralisé à l'acide sulfurique, soit au sulfate d'aluminium ou à l'acide sulfurique seul (Gordon et al, 1985). Quand 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:



ce qui provoque une acidification de la solution et une augmentation de la teneur en sulfate. Il y a co-précipitation de l'hydroxyde formé avec le fluorure d'aluminium, avec formation d'un oxy-fluorure d'aluminium du type AlOF; on peut aussi former Al₆OH₁₅F₃ (Saoud, 2009). Par ailleurs, avec le poly sulfate d'aluminium (WAC) qui est déjà partiellement hydrolysé, l'augmentation de la salinité et de l'acidité est moins importante:



L'efficacité de la rétention des ions fluorure par l'alumine activée, dépend des caractéristiques chimiques de l'eau, tel que la dureté, les bicarbonates et la présence de la silice et du bore. Cette capacité de rétention allant de 0,3 à 45 gr d'ion F⁻ par litre. Lors du traitement et afin d'éviter la

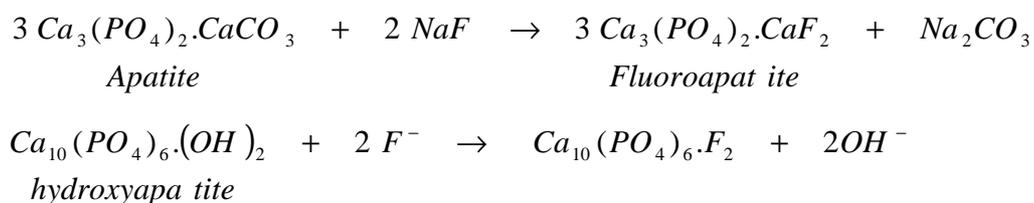
compétition des ions HCO_3^- avec les ions F^- sur les sites d'adsorption, le pH de l'eau brute doit être ramené entre 5 et 6 par addition de l'acide sulfurique (Barbier et Mazounie, 1984). De nombreuses études (Barbier et Mazounie, 1984; Pontié et al, 1996) ont mis en évidence, en comparaison avec les autres procédés de défluoruration, les avantages de l'alumine activée sur l'élimination des ions fluorures. Cependant, ce procédé semble coûteux du fait des traitements complémentaires que l'on doit effectuer.

2.2. Le charbon Actif

L'application de ce procédé de défluoruration peut donner un bon rendement (Barbier et Mazounie, 1984; Rao Nagendra, 2003). Il élimine les impuretés de l'eau en les fixant et en les faisant s'accumuler à sa surface. Le processus de sorption est très dépendant du pH et est efficace à un pH inférieur à 3,0, et il y a peu de déménagement à pH neutre de 7,0 (Srimurali et al, 1998). Le charbon activé utilisé dans le traitement des eaux est surtout produit à partir du charbon du coke ou de la lignite (Raymond, 1997).

2.3. Filtration sur phosphate tricalcique

Ce procédé a été largement utilisé aux Etats Unis d'Amérique (Sorg, 1978). Le mécanisme se résume en un échange d'ions entre l'ion fluorure et l'ion carbonate ou hydroxyde de l'apatite ou l'hydroxyapatite selon les équilibres suivants (Adler et Kleing, 1938) :



Le produit utilisée sont soit naturels (poudre ou cendre d'os) ou synthétiques préparés au sein de l'eau par mélange contrôlé d'acide phosphorique et de la chaux (Dégrémont, 1989). Ce produits synthétiques peuvent être utilisés en poudre ou en grains de 0,3 à 0,6 mm confinés dans un filtre (gravitaires ou sous pression). Il possèdent une capacité de rétention est évaluée de 700 mg F^-/l (Rao Nagendra, 2003). Ce procédé présent les inconvénients suivant :

- plus coûteux et moins efficace que le traitement par alumine activée (Barbier et Mazounie, 1984). Le matériau sera régénéré périodiquement avec de la soude caustique et rincé à l'acide. Les eaux de régénération devront être récupérées puis traitées séparément (Adler et Kleing, 1938).

- l'agrégation du phosphate dans l'eau traitée. Par ailleurs, certaines études (Chikude et al., 1987), montrent que la présence des anions (SO_4^{2-} , $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$, ClNO_3^-) entraîne une diminution de la capacité de fixation .

2.4. Adsorption sur les argiles

L'intérêt accordé, ces dernières années, à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence de charges électriques et surtout la capacité d'échange des cations interfoliaires (Bouras, 2003). Les argiles ont la propriété d'adsorber certains anions et cation et de les retenir dans un état où ils sont échangeables avec d'autres ions en solution. Certain pays tels que l'Inde (OMS, 1986), ont adopté la défluoruration des eaux au moyen de petites installations domestiques en utilisant de l'argile. Au Sri Lanka (Padmasiriet al.; 1995), on a utilisé des filtres contenant une argile produite localement, riche en fer ,des silicates d'aluminates et hemates, cuite à une température peu élevée.

Chidambaram et al. (2003) ont testé l'élimination des ions fluorures par adsorption sur des matériaux naturels comme le sol rouge, le charbon de bois, la poudre de brique et la serpentine dont la composition correspond à la formule $\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$. En effet, 25 gr de chaque matériau ont été introduits séparément dans une colonne afin de teste leur capacité d'adsorption en fonction du temps de filtration, 10 mg/l de fluorures sont passés à travers la colonne et les résultats révèlent que le sol rouge possède une meilleur capacité de défluoruration (0,1 mg/l de fluorure résiduel après 30 min de contact), les autres sont obtenu après 30 minutes de l'essai. Le résultat d'une étude comparative entre la capacité de défluoruration de deux types de serpentine (verte et jaune) sont regroupés dans le tableau 15.

Tableau 15. Variation du fluorure et du pH de traitement de l'eau par serpentine (Rao Nagendar, 2003)

| Type de serpentine | Verte | | | | | | Jaune | | | | | |
|--------------------------|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-------|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 0 | 10 | 20 | 40 | 60 | 80 | 0 | 10 | 20 | 40 | 60 | 80 |
| dose de serpentine (g/l) | 0 | 10 | 20 | 40 | 60 | 80 | 0 | 10 | 20 | 40 | 60 | 80 |
| fluorure résiduel (mg/l) | 6,2 | 4,8 | 4,2 | 2,6 | 2,5 | 1,6 | 6,2 | 4,6 | 3,7 | 2,7 | 2,2 | 1,8 |
| pH | 8,8 | 8,4 | 8,6 | 8,7 | 8,8 | 8,9 | 8,4 | 8,4 | 8,6 | 8,8 | 8,8 | 8,9 |

3. Procédés membranaires

Les techniques à membranes sont beaucoup plus faciles à mettre en œuvre et présentent des capacités de production bien plus meilleures mais restent difficilement utilisables pour les pays en voie de développement du fait de leur coût très élevé et de leur manque de maîtrise de ces technologies. Dans le sud Algérien, nous pouvons citer le cas de la station de déminéralisation des eaux de consommation de Ouled Djilal (Biskra), et les procédés d'osmose inverse, d'électrodialyse ont montré leurs limites de fonctionnement.

3.1. L'osmose inverse

L'osmose, et connu depuis le 18^{ème} siècle et n'a vu ses applications, que dans la deuxième moitié du 20^{ème} siècle (Maxime, 1996). C'est un procédé membranaire qui permet le passage de l'eau du milieu la plus concentrée vers la moins concentrée sous l'effet d'un gradient de pression. Cette dernière doit être supérieure à la pression osmotique qui s'exerce de part et d'autre de la membrane (Kemmer, 1984).

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 Floride aux USA. Les données de ces installations indiquent une production des eaux d'alimentation contenant respectivement 0,4 et 0,8 mg/l de fluorure alors qu'elles contenaient avant traitement entre 2 et 2,2 mg/l (D.N.H.W, 1993).

Par ailleurs, ce procédé exige un prétraitement des eaux afin d'éviter les problèmes de colmatage des membranes et des filtres. L'osmose inverse entraîne des coûts de traitement importants, et s'avère souvent inaccessible aux pays en développement.

3.2. Nanofiltration (osmose inverse à basse pression)

La nanofiltration se situe sur une échelle de taille, entre l'osmose inverse et l'ultrafiltration (Rumeau, 2004). C'est un procédé membranaire qui permet, comme en osmose inverse, la rétention des sels minéraux avec une pression de fonctionnement plus faible (<20 bars) (Garmes et al, 2002) Les membranes de la nanofiltration, que l'on peut qualifier de semi-denses, présentent des diamètres de pores de l'ordre du nanomètre. La nanofiltration permet de défluorer sélectivement les eaux saumâtres, en éliminant préférentiellement les fluorures par

rapport aux autres sels, en particulier les chlorures (Rumeau, 2004). Une étude menée sur des eaux saumâtres au Sénégal (Pontie et al., 1996), a montré que la comparaison des résultats obtenus en osmose inverse et nanofiltration (tableau 16) met bien en évidence une déminéralisation plus poussée en osmose inverse. Il peut être nécessaire de reminéraliser l'eau. Ainsi, la nanofiltration est apparue un procédé beaucoup plus économique que l'osmose inverse, elle effectue un désalement partiel et il n'est pas nécessaire de reminéraliser l'eau pour qu'elle soit potable.

Tableau 16. Résultats du traitement par nanofiltration d'une eau saumâtre fluorurée (Pontie et al, 1996).

| | TH (°F) | pH | Cl ⁻ (mg/l) | F ⁻ (mg/l) |
|----------------------|---------|------|------------------------|-----------------------|
| eaux brutes | 44,5 | 7,75 | 600 | 0,84 |
| après osmose inverse | 0 | 6,04 | 7 | 0,15 |
| après nanofiltration | 1,9 | 7 | 112 | 0,59 |

3.3. Electrolyse

L'électrodialyse est une technique séparative, les espèces ionisées minérales ou organiques dissoutes, telles que sels, acides ou bases, sont transportées sous l'action du champ électrique perpendiculairement au plan des membranes et au sens de circulation des solutions (Hichour, 1998). Grâce à la disposition alternée des membranes échangeuses d'anions (MEA) et de cations (MEC), les cations migrent vers la cathode en traversant les MEC et sont arrêtés par les MEA. De même, les anions migrent vers l'anode en traversant les MEA et sont stoppés par les MEC. Il en résulte une diminution de la concentration en espèces ioniques dans certains compartiments (diluât) et une augmentation dans les autres compartiments adjacents (concentrât) (Hichour et al, 1999) (figure 15). Cette technique a été la première utilisée dans les années 60; elle est surtout intéressante pour le traitement des eaux saumâtres. En effet, le coût énergétique de l'électrodialyse est directement fonction de la quantité de sel à éliminer. Jusqu'ici, les membranes classiques d'électrodialyse avaient une plus grande affinité pour les ions chlorure que pour les ions fluorure, ce qui limitait leur application à la défluoruration des eaux saumâtres car, avant d'enlever un seul équivalent d'ions fluorure, il fallait éliminer tout les ions chlorure de la solution à traiter, ce qui impliquait une étape de reminéralisation supplémentaire. Aujourd'hui, l'affinité chimique des membranes est à l'avantage des ions chlorure qui les traversent de préférence aux ions fluorure qui sont mieux retenus (Maxime et al, 1996).

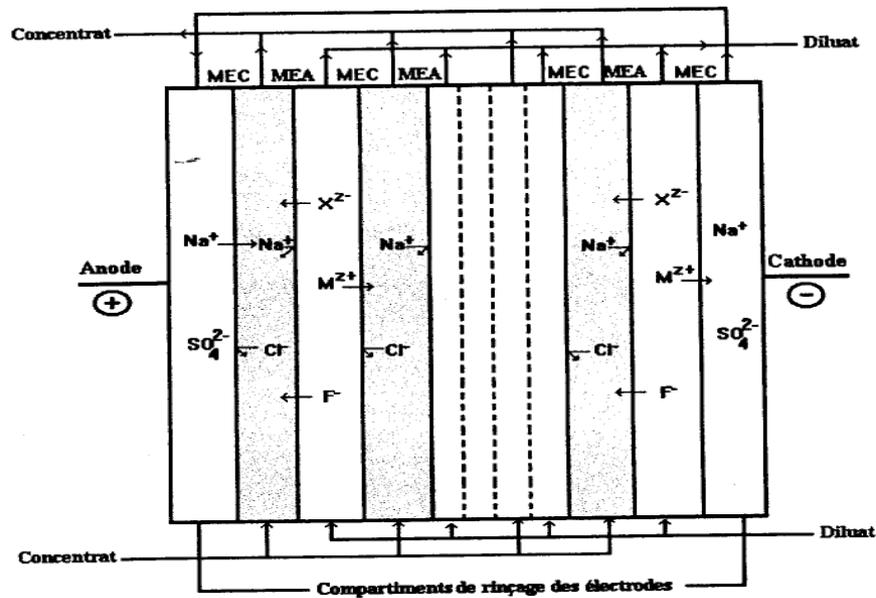


Figure 15. Représentation schématique du procédé d'électrodialyse

3.4. Dialyse de Donnan

La dialyse repose sur la diffusion à travers une membrane de solutés ionique ou non, présents initialement de part et d'autre de cette barrière à des activités différentes, lorsque la membrane échangeuse d'ions utilisée est imperméable aux co-ions (ions de même signe de celui des sites), le transport ne peut avoir lieu que si des charges de même signe s'échangent entre les deux solutions et traversent la membrane en des sens opposés, on parle alors de dialyse de Donnan (Hichour, 1998). Seuls les ions de même charge s'échangent en sens opposé à travers la MEI si la membrane est idéale. La membrane constitue la force motrice au transfert des ions X^{Z-} et F^- . Il est donc nécessaire d'utiliser une solution d'activité initiale nettement plus élevée dans le receveur (R), généralement 100 fois plus concentrée que la solution initiale dans l'alimentation (A) (Hichour et al, 1999).

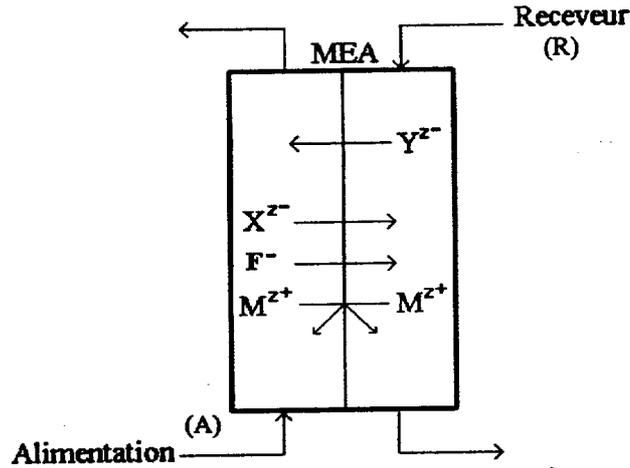


Figure 16. Représentation schématique de la dialyse de Donnan

L'électrodialyse et la dialyse de Donnan apparaissent comme des techniques de défluoruration envisageables, compte tenu de la simplicité de leur mise en œuvre et de leur adaptabilité aux différents sites d'implantation (Hichour, 1998). Les travaux de Hichour et al, (1999), dont le but de comparer les performances de deux procédés membranaires, montrent que la teneur en fluorure d'eaux naturelles à une valeur conforme aux normes peut être obtenue par dialyse de Donnan et électrodialyse. Les résultats du tableau 17 montrent que l'électrodialyse abaisse la teneur de tous les ions minéraux et conduit à une diminution de la déminéralisation partielle de 70% et à un adoucissement de l'eau. Par contre, la dialyse de Donnan entraîne une légère augmentation de la minéralisation initiale, évaluée à 10%, et ne modifie pas la dureté ; elle est plus adaptée au traitement d'eaux peu minéralisées. Elle semble donc difficilement adaptable aux eaux souterraines du Sahara septentrional algérien. La dialyse de Donnan induit une décarbonatation et une désulfatation, mais également une augmentation non négligeable de la concentration en chlorures.

Tableau 17. Composition initial et finale de l'eau modèle traitée par dialyse de Donnan et Electro dialyse (Hichour et al, 1999)

| Paramètres physico-chimiques | Eau modèle initiale | Dialyse de Donnan | Electrodialyse |
|---|---------------------|-------------------|----------------|
| Conductivité à 20 ⁰ C(ms/cm) | 1,94 | 2,43 | 0,67 |
| pH | 8,15 | 7,33 | 7,13 |
| Concentration (mg/l) | | | |
| F ⁻ | 9,5 | 1,31 | 1,37 |
| Cl ⁻ | 355 | 720,6 | 18,1 |
| HCO ₃ ⁻ | 174,46 | 174,46 | 12,8 |
| SO ₄ ²⁻ | 288 | 288 | 224,6 |
| Na ⁺ | 241,5 | 241,5 | 110,6 |
| K ⁺ | 19,5 | 19,5 | 0,56 |
| Ca ²⁺ | 120 | 120 | 6 |
| Mg ²⁺ | 24 | 24 | 3,6 |

4. Procédés électrochimiques

Le développement de l'électricité comme nouvelle source d'énergie, l'aspect non polluant et les facilités d'automatisation quelle apporte, ont amené les industriels et les chercheurs, à préconiser dans beaucoup de cas, l'utilisation des procédés électrolytiques pour le traitement des eaux.

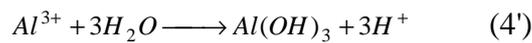
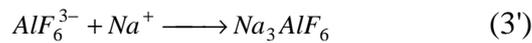
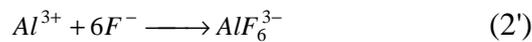
4.1. Eléctrosorption

L'électrosorption est un phénomène de surface caractérisé par une adsorption en solutions dans lesquelles, la quantité de produits adsorbée dépend du potentiel électrochimique appliqué à l'adsorbant ou bien c'est une adsorption en présence d'un voltage (Lounici, 2002). La défluoruration des eaux potables par électrosorption est une technique récente qui a été étudié dans le but de réduire les coûts.

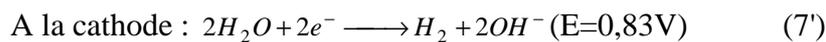
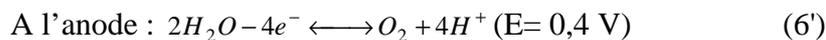
4.2. L'électrocoagulation

Une nouvelle méthode électrochimique utilisant des électrodes en aluminium, a été appliquée par (Mameri et al, 1998) dans le Sud d'Algérie. Le mécanisme proposé était que le dessolution de l'anode d'aluminium qui produit les ions Al³⁺. Qui, au lieu pH sont transformées, dans une première étape à hydroxyde d'aluminium Al(OH)₃, et enfin à polymérisé à Al_n(OH)_{3n} (équation 1,4 et 5). Celui-ci a composé une forte affinité pour fixer les ions fluorure. La seconde

hypothèse était que les ions Al^{3+} sous forte concentration de fluorure rencontré près de l'anode peut être poussé à la formation de $Al(F)_6^{3-}$, qui pourrait être transformé en sel insoluble Na_3AlF_6 par les ions de sodium (équation 2' et 3') (Mameri et al.,1998).



Au cours du traitement des eaux fluorurées, des micro-bulles d'oxygène et d'hydrogène s'observent suivant les réactions :



En remontant à la surface, ces bulles finement divisées, ($< 10 \mu\text{m}$) 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. 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^{-} ($>100 \text{ mg/L}$) serait envisageable par les traitements chimiques, alors que pour le traitement des eaux potables, d'autres techniques sont recommandées, en particulier les techniques à membranes, et plus spécialement la nanofiltration (Mameri et al.,1998). Les résultats du tableau 18 présentent des exemples d'utilisation de l'électrocoagulation.

Tableau 18. Influence de la concentration d'ions fluorures sur temps d'électrocoagulation.
(Mazihgi, 1997)

| Caractéristique | I= 72.2 A/m², S/V= 6.4 m² /m³, d = 2 cm, T=20 °C | | | | | | | | | | | |
|----------------------------------|--|------|------|-------|-------|-------|---------------------------|------|------|------|-------|-------|
| Fluorure résiduel (mg/l) | 2,4 | 1,53 | 1 | 0,7 | 0,76 | 0,8 | 2,43 | 1,33 | 0,55 | 0,73 | 0,76 | 0,76 |
| Temps d'électrocoagulation (min) | 0 | 3,10 | 7,93 | 12,06 | 17,93 | 21,03 | 0 | 1,7 | 4,47 | 8 | 10,58 | 17,06 |
| Type d'électrode | Bipolaires mode continu | | | | | | monopolaires mode continu | | | | | |

I: densité de courant, **S/V:** surface volumique, **d:** distance inter-électrode, **T:** température

Le tableau 19 présente les principales caractéristiques des différentes méthodes d'élimination des fluorures (Sorlini et al, 2005).

Tableau 19. Principales caractéristiques des différentes méthodes d'élimination des fluorures (Sorlini et al, 2005).

| Technique | Rendement réalisable | Limites d'application | | Coût principal |
|--|--|---|---|---|
| | | qualité de l'eau (s'ingérer) | complexité technologique et de gestion | |
| osmose inverse | >80% | l'encrassement des sources encrassement de la membrane prolifération microbologique | membrane; prétraitement et poste traitement; pompage à haute pression; Un personnel qualifié, l'élimination de concentration | énergie; additives chimiques; prétraitement et poste traitement; entretien; pièces. |
| nanofiltration | 60%-80% selon les paramètres de travail (pression transmembrane, flux imprégnée etc...) | comme osmose Cl ⁻ entraver le retrait des fluorures | membranes sélectives à fluorures; comme le traitement par l'osmose (pas d'étapes de reminéralisation élimination de concentration | énergie contenue comparée de l'osmose (basse pression) |
| électrodialyse | variable selon le temps de processus | Cl ⁻ entraver le passage du F ⁻ à travers les membranes perméables des anions | Les membranes perméable aux anions et cations; contrôle de temps de processus élimination de concentration | énergie; membrane |
| électrocoagulation | 30%-100% | Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ⁻² | seule les demandes échelle pilote | énergie; électrode d'Al pure |
| précipitation de CaF ₂ | toujours sous 5-8mg/L (la solubilité de CaF ₂) | - | - | - |
| décarbonation de chaux | 0%-50% à la lumière de Mg ²⁺ initiale dans la solution | - | - | - |
| coagulation avec les sels d'aluminium | 20%-90% | pH | différentes étapes de retrait précipite contrôle de pH | grande quantité de coagulant de mètre cube d'eau |
| alumine activée | 80%-90% à un pH optimal | pH optimal entre 5-6; alcalinités | régénération de l'alumine; contrôle de pH | matériel vierge |
| cendres noires | 20%-90% | pH | - | - |
| minéraux et de la terre | 0%-100% | pH | - | - |
| phosphate naturel : charbon d'os | 100% | - | - | calcination de l'os |

Chapitre IV

Méthodes et résultats d'analyse

Résumé

Dans ce chapitre, on énoncera, en premier lieu la description des méthodes de dosage des différents paramètres de qualité des eaux dans plusieurs localités fluorées de la wilaya d'El-Oued. En seconde lieu, nous décrirons les résultats , leurs interprétations, et l'établissement d'un bilan de quantité totale de fluorure consommée par un adulte habitant cette région.

Sommaire

1. Dosage des ions fluorures dans les eaux
 2. Teneurs des ions fluorures dans les aliments
 3. Le fluorure dans les eaux de consommation
 4. Distribution des ions fluorures dans les principaux aliments consommés
 5. Bilans de masse de l'ion fluorure consommé
-

Chapitre V



Traitement des eaux - défluoruration

Résumé

Dans ce chapitre, nous présenterons la raison qui justifier le choix de défluoruration des eaux (**Chouhada 1**) par le procédé de la précipitation chimique à la chaux, en proposant de faire l'étude des conditions optimales des paramètres influents (concentration de chaux , pH et température) sur l'élimination des fluorures des eaux de la région d'EL-oued.

Sommaire

1. Introduction

2. Défluoruration des eaux étudiées par précipitation chimique à la chaux

2.1. Etude expérimentale des paramètres influents

- a. L'influence de la concentration de la chaux
- b. L'influence de pH
- c. L'influence de température

Chapitre V. Traitement des eaux : Défluoruration

1. Introduction

Pour éviter les effets néfastes, en particulier la fluorose dentaire et osseuse, l'OMS fixe la concentration maximum admissible d'ions fluorures à basse de température à 1,5 mg/l, mais pour des température élevée, le cas des la région d'EL-OUED ($> 40^{\circ}\text{C}$ en été), et en tenant compte de la siour et l'apport des aliments consommés dans la région (dattes, thé, lentille, carottes, pomme de terre, citrouille,...) en ions fluorure, la concentration admissible 0,85 mg/l (suivant de température durant 1998-2008). En effet, pour les forages dont la teneur en ions fluorure des eaux dépasse la norme, doit subir un traitement de défluoruration.

2. Défluoruration des eaux par précipitation chimique à la chaux

Sur les différents procédés et technique de défluoruration présentés, le procédé à la chaux, semble présente de nombreux avantages:

- La disponibilité du produit,
- Economique,
- D'application facile est aisé,
- De rendement acceptable,
- Sans risque sur la santé
- Réduire simultanément la dureté de l'eau et les ions fluorures.

Le procédé à la chaux est appliqué pour les eaux de forages de "Chouhada 1", captant la nappe du Complexe terminal (tableau 23). Ces eaux ayant une forte concentration en ion fluorure (2,63 mg/l). La chaux utilisée présente les caractéristiques indiquées au tableau (28).

Tableau 28. Principales caractéristiques de la chaux (Ca (OH)₂) utilisée

| Types | Concentration | Impuretés en % | | | | |
|--------|---------------|------------------|------------------|-----------------|-------------------------------|---|
| | | Fe ²⁺ | Pb ²⁺ | Cl ⁻ | SO ₄ ²⁻ | Sub non précipité avec oxalate d'ammonium |
| 311084 | 97% | 0,1 | 0,005 | 0,02 | 0,05 | 2,5 |

2.1. Etude expérimentale des paramètres influents

a. Influence de la concentration de la chaux

A température (23 °C) et pH (7,28), on fait varier la concentration de la chaux. Dans des béchers de 250 mL contenant un volume constant, de 100 mL, d'eau à traitée, on ajoute séparément des masses de chaux suivantes : 0,007 gr, 0,008 gr, 0,01gr, 0,05 gr, 0,1 gr, 0,133 gr et 0,267 gr.



Après 3 minutes d'agitation et 10 minutes de réaction, la solution est filtrée sur un filtre millipore, suivi par l'analyse des ions fluorures (figure 20) ,(tableau 29 et figure 21).



Figure 20. Manipulation expérimentale dans les eaux de Chouhada 1 par précipitation à la chaux

Tableau 29. Evolution de la concentration des ions fluorure dans les eaux de Chouhada 1 en fonction de la concentration de la chaux.

| [Ca (OH)₂] (g/100 ml) | [F⁻] (mg/L) | Rendement % |
|---|-----------------------------------|------------------------|
| 00 | 2,63 | 00 |
| 0,007 | 1,83 | 30,4 |
| 0,008 | 1,73 | 34,22 |
| 0,01 | 1, 51 | 42,5 |
| 0,05 | 0,84 | 68,06 |
| 0,1 | 0,64 | 75,66 |
| 0,133 | 0,57 | 78,32 |
| 0,267 | 0,43 | 83,65 |

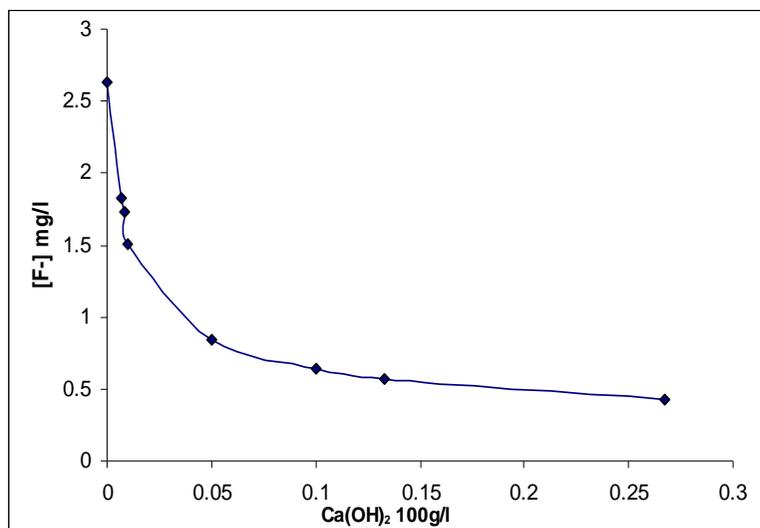


Figure 21. Evaluation de la concentration des ions fluorures des eaux de Chouhada 1 en fonction de la concentration de la chaux.

De la figure 21, on constate que la teneur en ions fluorure diminue exponentiellement avec l'augmentation de la concentration de la chaux. Ce résultat s'explique par la précipitation de CaF_2 . La teneur en ion fluorure passe de 2,63 mg/l à 0,85 mg/l, soit un rendement de traitement de 68 %.

b. Influence du pH de l'eau

Pour une concentration constante de chaux (0,05g/100ml), le pH des échantillons d'eau du forage de Chouhada 1 a été ajusté entre 4 et 8. Après 3 minutes d'agitation et 10 minutes de réaction, les solutions ont été filtré sur filtre millipore, suivi de l'analyse des ions fluorures (tableau 30 et figure 22).

Tableau 30. L'influence de pH par le traitement à la chaux de l'eau de Chouhada1.

| pH d'échantillon | [F⁻] (mg/L) | Rendement % |
|-------------------------|-------------------------------|--------------------|
| 4,06 | 1,06 | 59,6 |

| | | |
|-----|------|-------|
| 5 | 1 | 61,9 |
| 6 | 0,94 | 64,2 |
| 7 | 0,86 | 67,3 |
| 7,4 | 0,84 | 68,06 |
| 8 | 0,80 | 69,5 |

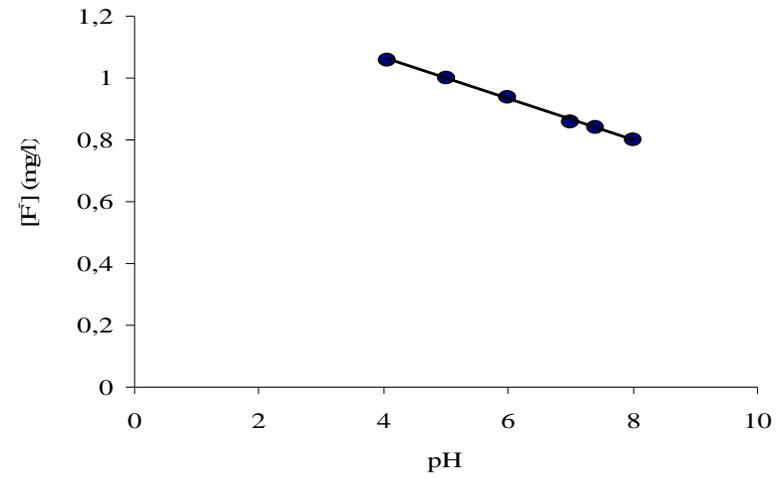
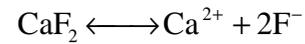


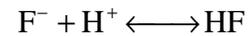
Figure 22. Evaluation de la concentration en ion fluorure en fonction de pH des échantillons

De la figure 22, on déduit que le meilleur rendement de défluoruration s'observe en milieu basique est le plus favorable :



$$K_s = [\text{Ca}^{2+}] \times [\text{F}^-]^2 \quad (11)$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = S \quad [\text{F}^-] = 2S \quad \Rightarrow \quad [\text{F}^-] = 2[\text{Ca}^{2+}] \quad (12)$$



$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{F}^-]}{[\text{HF}]} \quad (13)$$

$$2[\text{Ca}^{2+}] = [\text{F}^-] + [\text{HF}] \quad (14)$$

A partir des équations précédentes :

$$s^3 = \left[\frac{K_s}{4} \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a} \right)^2 \right]$$

Soit,

$$[\text{F}^-] = \sqrt[3]{2 K_s \times \left(1 + \frac{10^{-pH}}{K_a} \right)^2} \quad (15)$$

On prend le pH 7,4, puisque la concentration de fluorure à la norme.

c. Influence de température

Pour un pH de 7,4 et une concentration en chaux de 0,05 g/100mL, on varie la température de l'eau de Chouhada 1 entre 20 à 45 °C. Après 15 minutes de réaction, les solutions ont été filtré suivi du dosage des ions fluorure (tableau 31 et figure 23).

Tableau 31: Influence de la température de l'eau du forage de Chouhada 1 sur la défluoruration des eaux

| T °C | [F ⁻] (mg/L) | Rendement % |
|-------|--------------------------|-------------|
| 20 | 1,19 | 54,7 |
| 22,20 | 0,9 | 65,7 |
| 25 | 0,83 | 68,4 |
| 30 | 0,6 | 77,1 |
| 40 | 0,3 | 88,5 |
| 45 | 0,2 | 92,3 |

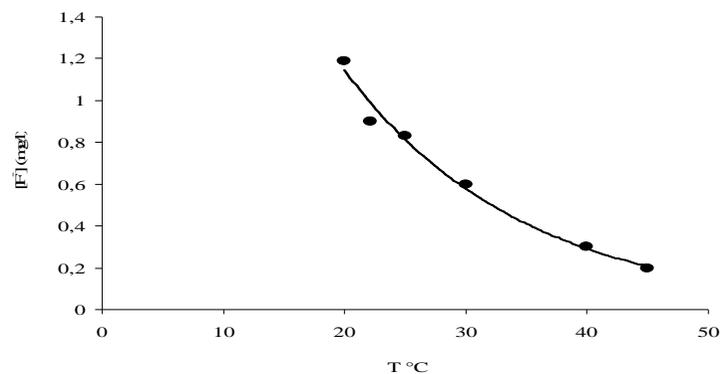


Figure 23. Influence de la température de l'eau du forage de Chouhada 1 sur la défluoruration des eaux

L'influence de la température de l'eau semble être expliquée par la carbonatation des eaux, c'est-à-dire la transformation des carbonates (HCO_3^-) en bicarbonate (CO_3^{2-}) et la co-précipitation des ions fluorures avec les carbonates de calcium (CaCO_3). En effet, la température engendre la carbonation des eaux :



Et par conséquent, la précipitation du carbonate de calcium (CaCO_3). Cette dernière d'une charge surfacique positive dominante, semble provoquer la co-précipitation des ions fluorures.

On prend la température 25°C , puisque la concentration de fluorure à la norme.

Conclusion



Conclusion générale

Résumé

Nous présenterons dans cette section une conclusion générale du travail et principaux résultats obtenu.

Sommaire

Conclusion générale

Conclusion générale

La population de la région d'EL-Oued se caractérise par un régime alimentaire très marqué par la consommation de thé, des dattes, de semoule, de lentille, des carottes, de pomme de terre, de citrouille..., dont la teneur en ions fluorure est très significative. Par ailleurs, les conditions climatiques arides ($T \text{ } ^\circ\text{C} > 40 \text{ } ^\circ\text{C}$ en été), induit une forte consommation d'eau et une forte transpiration du corps, et par conséquent la concentration de fluorure dans l'organisme. En effet, il semble que la norme de potabilité des eaux vis-à-vis des ions fluorure préconisé par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) est loin d'être appliquée dans telle condition (Messaitfa, 2008). Ce résultat nous incite à une défluoruration des eaux dont la teneur en ions fluorure dépasse les 0,85 mg/l.

Les résultats montrent que les principales sources potentielles de fluorure sont: l'eau dont la teneur est comprise entre 0,62 à 2,63 mg/l, soit 87 % des forages échantillonnés leurs teneurs en fluorure dépassent la norme recommandée par l'OMS (1,5 mg/l). Pour le thé, la teneur dépend de la durée d'infusion des feuilles et la quantité de thé, elle est de 3,79 à 6,27 mg/l. Par ailleurs, la teneur en fluorure contenue dans les différentes variétés de dattes varie entre 30,84 et 74,48 mg/l. Les autres aliments, les plus consommés dans la région, la teneur la plus élevée (44 mg/kg) s'observe pour les sels et la plus faible est enregistrée dans les tomates (3,8 mg/kg). Ainsi, la quantité total de fluorure consommé par un adulte habitant cette région est de 17,4 mg/jour. Pour un poids corporelle moyen de 60 kg d'un adulte habitant la région d'étude, la dose ingérée est de 0,29 mg/jour/kg; soit 5 fois supérieure à la norme recommandée pour un adulte (0,05 à 0,07 mg/jour/kg), nécessaire ainsi une défluoruration des eaux ou une diminution de la consommation des aliments riches en fluorure.

Pour une meilleure protection de la santé humaine, contre la fluorose (dentaire et osseuse), une défluoruration des eaux de la région est une nécessité. Cependant, l'efficacité et le choix des procédés de défluoruration passe non seulement par un choix technique mais aussi par un choix économique et d'optimisation des paramètres influents la défluoruration des eaux (pH et température). Les résultats de défluoruration montrent que le procédé de défluoruration à la chaux est très efficace, les teneurs en fluorure passent de 2,63 mg/l à 0,43 mg/l, soit un rendement de 84%. Par ailleurs, l'efficacité de traitement dépend de la température et le pH des eaux traitées

BIBLIOGRAPHIE

- **Achour S., Youssef L,** Excès des fluorures dans les eaux du Sahara Septentrional oriental et possibilités de traitement, Rev. L'eau, L'industrie, les Nuisances, Ed. Johonet, France, 2001, pp; 6, 47-54.
- **Adler H., Kelein G., Lidsay F.K,** Removal of fluoride from potable water by tricalcium phosphate. Ind. Eng. Chem. 1938, pp; 30, 2, 163-165.
- **Annuaire statistique,** de la Wilaya d'El-Oued, 2008.
- **ANRH,** Inventaire des forages d'eau de la Wilaya d'El-Oued, 2005.

- **Alex H, Sri S, Manfred van B, Budi W, Luuk F**, The impact of the hyperacid Ijen Crater Lake: risks of excess fluoride to human health, Science of the Total Environment 346, 2005, pp; 56– 69
- **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.
- **Association et de documentation sur l'eau**, les micropollutions minéraux dans les eaux superficielles et continentales. Rapport N°5 : le fluor, le chlore, le brome et l'iode. Paris 1974.
- **Babayoko R., Kattie A.L., Roux H., Agneroh-Eboi G., Koffi A., Guinan J.C., Die-Kacou H**, Le fluor chez l'enfant ivoirien pourquoi et comment, revue Odonto-Stomatologie Tropicale, tome XXX, N°3 Septembre 1996, pp; 107-110.
- **Barbier J. P., Mazounie P.** méthodes d'élimination des fluorures, Filtration sur alumine activée : un procédé de choix, congrès de Monastir. 1984.
- **Becker W., Bruce A**, Apport de fluorures à partir des aliments, 1981, 33(Suppl.3). pp;198-261 (en suédois).
- **Behrman A. S., H. Gustafson**, Removal of fluorine from water, a development in the use of tricalcium phosphate, Ind. Eng. Chem, sept 1983, pp; 30, 9.
- **Boruff C.S**, Removal of fluoride from drinking waters, Ind, Eng, Chem. 1934, pp; 26, 3, 69.
- **Bouras O.** Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophilies : Synthèse et caractérisation. Thèse doctorat en chimie et microbiologie de l'eau, Université de Limoge France, 2003.

- **Burk D., Yiamouyiannis J., Letter July 8 to Hon. James J. Delaney**, Congressional Record, Proceedings and Debates of the 94th Congress, First Session, House of Representatives, July 21, 1975, pp; 23729–23732
- **Benefield L. D., J. F. Judkins, and B. L. Weand**, Process chemistry for water and wastewater treatment. Prentice-Hall, 1982
- **Cerr MW., Juby AG., Carriere KC**, Mortality and environmental aspects of fluoride in sewage sludge. Water Res. Topics 1: 2003, pp; 211-220.
- **Chavassieux P., Meunier PJ**, Bénéfique et risque des apports fluorés. Arch Pédiatre 2, 1995, pp; 568-572.
- **Chidambaram S., Ramanathan A.L., Vasudevan S.** Fluoride removal studies in water using natural materials. Water SA. 2003, pp; 29, 3, 339-343.
- **Danrong S., Maixime P., Jean-Christophe S., Abdelhadi Let Courfia ., Diawara K**, Elimination domestique et industrielle du fluor en excès, 2009, N° 301-302.
- **D.D.A.S.S**, d'île de France, service santé Environnement, septembre 2000.
- **Dean H.T.**, The investigation of physiological effects by epidemiological method .Am.Adv.Sci,1942, pp; 23-3
- **Degrémont**. Mémento technique de l'eau, Ed. Degrémont, Paris. 1989.
- **Djellouli H.M., Taleb S., Harra D**, Qualité physico-chimique des eaux de boisson du Sud algérien : étude de l'excès en sels minéraux, cahiers d'études et de recherches francophones/ santé,volume 15 N°2, 2005, pp; 109-112.

- **Djelloul Z., Djelloul A., Bedjaoui A., Kaid-Omar Z., Attar A., Daudon M., Addou A,** Lithiase urinaire dans l'Ouest algérien ,étude de la composition de 1354 calculs urinaires en relation avec leur localisation anatomique, l'âge et le sexe des patients, Progrès en Urologie 2006, p.328-335.
- **Diawara C. K., Essi-tome H., Lhassani A., Pontie M., Buisson H,** Filtrations membranaires et qualité de l'eau de boisson en Afrique : Cas du fluor au SENEGAL ,2004.
- **D.N.H.W,** water treatment principles applications, Guidelines for Canadian drinking water quality, 1993.
- **Duck Worth Sc et Duck Worth R,** The ingestion of Fluoride in tea British dental journal , 1978, pp; 145, 368.
- **Edgar G.P.n,** Reducing fluoride in industrial wastewater, chemical engineering.1977, pp; 7, 89-94.
- **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.
- **Evens E., Pierre N., Régine L., Gérard-Alain M,** Détermination de la dose optimale de fluor de l'eau destinée à la consommation humaine de la région hydrographique Centre Sud de la république d'Haïti, cahiers d'études et de recherches francophones / santé, volume12, N°2, 241-5, Avril- Juin 2002.
- **Fejerskov R., Banu E &Gokay N,** Effect of fluorosis on dentine shear bond strength of a self-etching bonding system, Department of Restorative Dentistry & Endodontics, School of Dentistry, Suleyman Demirel University, Isparta, Turkey.1996.
- **Galgon D.J., VermilionJ.R.,** Climate and fluoride intake. Public health rep, 1957, 72, 484-490.
- **Giambo N J., Prostak K., Denbesten PK,** Characterization of fluorosed human enamel by color reflectance, ultrastructure , and elemental composition Fluoride 28: 4-216 (1995) also caries Research 29 (4) 251-257 (1995).

- **Gordon B., Marc A., Randy G.**, Defluoridation of drinking water in small communities, E.P.A. 1985.
- **Gouvernement de Québec** .Règlement sur la qualité de l'eau potable, IRQ4., c. Q-2, r. 18.1.1,2001.
- **Gouvernement de Québec** ,Règlement fixant la concentration optimale de fluor pour prévenir la carie dentaire, IRQ., c.S-2.2, r.3 ,2004.
- **Hichour M.** Défluoruration des eaux par procédés a membranes échangeuses d'ions: Dialyse de Donnan et électrodialyse. Thèse de doctorat en chimie théorique, physique, analytique, Université de Montpellier II.1998.
- **Hichour M., Persin F., Sandeaux J.**, Molénat et Gavach C, Défluoruration des eaux par dialyse de Donnan et électrodialyse.revue des sciences de l'eau 12/4, 1999-1998, pp; 671-686.
- **Heikens A., Sumartib S., Bergenb M., Widianarkod B., Fokkerte L., Leeuwenf K., Seinena W**, The impact of the hyperacid Ijen Crater Lake: risks of excess fluoride to human health, Science of the Total Environment 346, 2005, pp; 56– 69.
- **Juan Yi et Jin Cao.** Tea and fluoride . Journal of Fluorine Chemistry 129 (2008), pp; 76-81.
- **Kanis JA, Oden A et al**, Excess mortality after hospitalization for vertebral fracture. Osteoporos Int, 2004, pp; 12-15-108.
- **Kemmer F.N**, Manuel de l'eau, Edition Technique et documentation, La voisier, Paris, 1984.
- **Kessabi**, Métabolisme et biochimie toxicologique du fluor, Rev. Méd Vét, 1984, pp; 135,497-510.
- **Kessabi M et Hamliri A.**, Toxicité ostéodentaire du fluor. Revue Vét. 159(9), 1983, pp; 747-752.
- **Kettab A.**, Traitement des eaux (les eaux potables), office des publications universitaires 12, Codification 2.02.3623, 1992.

- **Kuma A et Susheela A.K**, Effects of chronic fluoride toxicity on the morphology of ductus epididymis and the maturation of spermatozoa of rabbit. *Int. J. Exp. Pathol*, 1995, pp; 76, 1-11.
- **Lachouri A**, 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). Thèse de Magister, Université de Ouargla, 2009.
- **Lagaude A., Kirche C., Travi Y.** Défluoruration des eaux souterraines au Sénégal. Travaux préliminaires sur l'eau de la forge de Fatick, *Rev. T.S.M. L'eau*, 1988, pp; 9, 449-452.
- **Levy S.S., Ambik S.R et Prasao S.J**, Review of fluoride contamination *Dent Oral Epidemiol*, 1994, pp;173-80.
- **Lewis D.W et Limeback H**, Comparison of recommended and actual mean intakes of fluoride by Canadians, 1996, pp; 708-709, 712-715.
- **Lounici H.** Nouveaux procédés défluoruration des eaux potables : l'électrosorption et L'électrocoagulation. Thèse de doctorat ; Ecole Nationale Polytechnique d'Alger. 2002.
- **Mamri N., Yeddod A.R., Lounici H., Belhocin D., Ghrib H, Bariou, H.** Défluoruration of septentrional Sahara water or north African by electrocoagulation process using bipolar aluminium electrodes. *Wat. Res.* Vol.32, No.5, . 1998, pp; 1604-1612.
- **Mannelle N., Meunier P.J., Dusan R.**, Benification of sodium fluoride treatment in primary vertebral osteoporosis, 1988, pp; 364-400.
- **Maxime P., Michel R., Mariama N., Codou M**, Synthèse sur le problème de la fluorose bilan des connaissances et présentation d'une nouvelle méthode de défluoruration des eaux de boisson, *Cahiers Santé* 6. 1996, pp; 27-36.
- **Mazounie P., Moucet P.** procédés d'élimination du fluor dans les eaux alimentaires, *Rev. Française des Sciences de l'eau*. 1984, pp; 3, 1, 29-51.
- **Meenakshi R.C; Maheshwari**, Fluoride in drinking water and its removal, *Journal of Hazardous Materials B137*. 2006, pp; 456-463.

- **Messaitfa A**, Fluoride contents in groundwaters and the main consumed foods (dates and tea) in Southern Algeria region. *Environ Geol.*55., 2008: 377-383.
- **Meunier P.J, Fermenias M, Duboeuf F, Chapuy M.C et Delmas P. d**, Augmentation de la densité osseuse vertébrale chez les grands buveurs d'eau minérale riche en fluor. *Pres. Med.*, 1989, pp; 18, 1423-1426.
- **Mar Diop C et Rumeau M**, Les fluorures dans les eaux et dans l'environnement, Symposium sur le fluor, E.N.S.U.T.Dakar, 1993, pp; 35-43.
- **Mazighi A**, Défluoruration des eaux par osmose inverse et électrodialyse, Thèse de Magister; Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, Octobre 1997.
- **Nekrassov B**, Chimie minérale, Ed MIR, Moscou, 1969.
- **N'dao I., Lagaude A., Travi Y.** défluoruration expérimentale des eaux souterraines du Sénégal par le sulfate d'aluminium et le polychlorosulfate basique d'aluminium, *Science et Technique de l'eau.* 1992, pp; 23, 3, 243-249.
- **Oldham P.D. et Newell D. J.** Fluoridation of water supplies and cancer. *The journal of the Royal Statistical Society*, vol 26 N⁰ 2, series c, 1977, pp; 125-135.
- **OMS**, Fluor et santé, série de monographie, Genève, 59, 1972.
- **OMS**, Critères d'hygiène de l'environnement 36, fluor et fluorures, Genève, 1985.
- **OMS**, Le bon usage des fluorures pour la santé de l'homme, Genève, 1986.
- **OMS**, Fluorures et santé bucco-dentaire, Série de Rapports techniques 846 Organisation mondiale de la santé Ed., Genève, 1994.
- **OMS**, Fluoride in drinking-water, Background document for development of WHO guidelines for drinking- water quality, 1996.

- **Padmasiri J.P., Fonseka W.S.C.A., Liyanapatabendi T.** Low cost fluoride removal by upward flow household filter, advanced water treatment and integrater water system management into the 21st century, Ed. Masson, France, 1995.
- **Pierre M.**, Les eaux souterraines riches en fluor dans le monde, Maison de science de l'eau de Montpellier UMR 5569 HYDROSCIENCES CNRS-UMII- IRD, 2002.
- **Paul T.C. Harrison**, Fluoride in water: A UK perspective. Journal of Fluorine Chemistry 126, 2005, pp; 1448–1456.
- **Poey J**, 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, 1976, pp; 9, 179-186.
- **Pontie M., Rumeau M., Ndiaye M., Mar Diop C.** Synthèse sur le problème de la fluorose au Sénégal : Bilan des connaissances et présentation d'une nouvelle méthode de défluoruration des eaux, Cahiers santé, 1996, pp; 6, 27-36.
- **Rabosky J.K., James P., Miller J.R.** fluoride removal by lime and alum and polyelectrolyte coagulation, J.Q. W.W, 1975, pp; 50, 3, 669-676.
- **Rao Nagendra.C.R.** Fluoride and environment – A review, Third international conference on Environment and health, Chennai, Indai, 15-17 December 2003.
- **Raop L.K.M**, Studies on distribution of fluoride in water sources of hydrabad, AP, Inde, J, fluor, Chem,1988,pp; 9-16.
- Rapport de l'association pour la promotion de la santé buccodentaire en milieu scolaire, 2001.
- **Raymond Desjardins**, Le traitement des eaux ,Edition de l'école polytechnique de Montréal, 1997, pp; 182-238.
- **Rodier J. et coll**, L'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer, 8^{ème} édition Dunod, Paris, 2005,pp; 111,189,216,224,245,300.

- **Roussey M., Senegal J,** La place du fluor dans l'alimentations et la prévention des caries dentaires, ouest Médical, Déc.,24, 1978, pp; 1564-1570.
- **Raoul T.A., Toury J., Perellon J., Raba A., Luven P., Giorgi R.,** Bull. Med. AOF, 2 , 1957.
- **Rumeau M.** technique à membranes et dessalement de l'eau de mer et des eaux saumâtres, Principes-Etat de l'art. Cours intensif, 11-15 Décembre 2004, Alger.
- **Raymond Desjardins,** Le traitement des eaux ,Eddition de l'école polytechnique de Montréal, 1997, p.182-238.
- **Safer M.C,** Le fluorure dans les eaux souterraines du sud est Algérien. Bilan chimique, Problèmes engendrés et procédé de défluorisation. Thèse de Magister, Université de Ouargla, 2006.
- **Santé Canada,** Recommandation pour la qualité de l'eau potable au Canada (résumé préparé par le comité fédéral-provincial-territorial sur l'eau potable du comité fédéral-provincial-territorial de l'hygiène du milieu et du travail), Décembre 2002.
- **Saoud D,** Etude de l'effet des dérives organiques sur la formation de lithiase urinaire dans la région du sud –est Algérien, Thèse de Magister, Université de Ouargla, 2009.
- **Savary Patrick,** Guide des analyses de la qualité de l'eau. Edition technique, Novembre 2003, Chapitre Fluorures, 2003, pp; 100-101.
- **Schamschula R.G., Sugar, E., Agus, H.M., P.S.H., et Toth, K.** the fluoride content of human tooth enamel in relation to environnemental exposure to Fluoride . Aust.Dent .J., 24(4),1982, pp; 243-247.
- **Scott R.D., Kimberly A.E., Van Horn A.L., Waring F.H.** fluoride in Ohio water-supplies, its effect, occurrence and reduction, J.A.W.W.A.1937, pp; 29, 1, 9-25.

- **Sharipo A** , fluor , in : les alimentes de sécurité dans les consommation alimentaires des vitamines et de minéraux, Conseil supérieur d'hygiène publique de France, TEC et DOC Lavoisier édition., Paris, 1996, pp; 75-89.
- **Semerjian L., Ayoub G.M., El-Fadel M**, High pH-magnesium coagulation –flocculation in wastewater treatment, Advances in Environmental Research, article in press.
- **Smith et Martell**, Cristal stability constants, Volume 4: Inorganic collexes, Plenum press, New York and London, 1976.
- **Soeg T.J.** Treatment technology to meet the interim primary drinking water regulation for inorganics,J.A.W.W.A,1978,pp; 40,2,105-112.
- **Srimurali S., Pragathi A., Karthikeyan J.** A study on removal of fluorides from drinking water by adsorption onto low-cost materials, Journal, Environ. Pollution, 1998,pp; 99, 285-290.
- **Tabouche N.** Etude de la répartition spatiale des teneurs en fluorures des eaux du Sahara septentrional, Thèse de Magister en science hydraulique, Université de Biskra , Algérie, 1999.
- **Taleb S**, Qualité physico-chimique des eaux de boisson du sud algérien : Etude de l'excès en sel minéraux. Cahiers santé Vol.15, n°2, 2005, pp; 109-112.
- **Tardat Henry**, Chimie des eaux, Ed le Griffon d'argile INC, Québec, 1984.
- **Taylor A**, Dent. Digest 60,1954, pp; 170–172.
- **Taylor A; N.C. Taylor**, Proc. Soc. Exper. Biol. Med. 119 ,1965,pp; 252–255.
- **Thomson R.J., McMullen T.B., rt Morgan G.B**, Fluoride concentrations in the ambient air pollutent cotrole assoc.21,1971, pp.484-487.
- **Under Wood , E.J**, Trace elements in human and animal nutrition , forth edition . Academic press, New York, Sanfransisco, London, 1977.

- United Nations Education, Science and Culture Organization (**Unesco**). Étude des ressources en eau du Sahara septentrional. Rapport de 1972. Paris : Unesco, 1972, p; 47.
- **Valenzuela-Va´ squez L., Ramı´ rez-Herna´ ndez J., Reyes-Lo´ pez J., Sol-Uribe A., La´ zaro-Mancilla O**, The origin of Fluoride in groundwaters supply to Hermosillo City, Sonora Mexico, Environ Geol 2006, pp; 51, 17–27.
- **Viland M., Montiel A.**, Guide pratique pour les intervenants en milieu rural africain, Eau et Santé, Programme Solidarité Eau, Editions du Gret, France, Mars 2001.
- **Weatherell J.A., Deutch D., Robinson C., et Hallsworth A.S.**, Assimilation of Fluoride by enamel throughout the life of the tooth. Carie Res., (suppl. 14) ,1977, pp; 85-115.
- **Whitford G.M.** «Plasma ion concentrations associated with acute fluoride toxicity. 18th annual session of the American Association for Dental Research», San Francisco, Californie, J. Dent. Res., N° 68, 1989, p; 335.
- **WHO**, fluoride in drinking water, IWA Publishing, London, 2006.
- **William G.K., William R., Dolors M., Kera K.S**, 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.
- **Yeddou A.R**, Défluoruration des eaux du sharara Septentrional par électrolyse bipolaire. Thèse de Magister. ENA Alger. Janvier 1995.
- **Yi Juan., Cao Jin**, Tea and fluorosis, Journal of Fluorine Chemistry 129, 2008: 76–81
- **Yiamouyiannis J., D. Burk**, Fluoride 10, 1977: 102–123.

- **Youcef L., Achour S.,** Défluoruration des eaux souterraine du sud algérien par la chaux et le sulfate d'aluminium, Courrier du savoir, Université de Biskra, Algérie , 2001, pp; 1, 65-71.

ANNEXE -I-

INVENTAIRE DES FORAGES DE LA WILAYA D'EL-OUED 2004 (Inv. 2004 ANRH Secteur El-Oued)

| Commune | N° BIRH | Nom de forage | Coordonnées | | | Prof (m) | Année real | Nappe captée | Débit (L/s) | RES-SEC mg/L | Usage (h/j) | Etat |
|-----------------|----------|---------------------------|-------------|-------------|-----|----------|------------|--------------|-------------|--------------|-------------|------|
| | | | X | Y | Z | | | | | | | |
| Debila | H12-76 | Debila centre | 6° 56' 23" | 33° 30' 25" | 62 | 350 | 2003 | Mio-Plio | 34 | 3160 | AEP 24/J | Bon |
| Hassani A/Karim | / | Hassani A/Karim 1Bis | 6° 54' 01" | 33° 28' 59" | 66 | 328.0 | 2003 | Mio-Plio | 30 | 2888 | AEP 19/J | Bon |
| Oued El Alenda | H11-526 | A E P Oued El Alenda 1 | 6° 45' 33" | 33° 14' 20" | 83 | 260 | 1984 | Mio-Plio | 29.3 | 3720 | AEP 17/j | Bon |
| Sidi kahelli | H11-501 | Château El Feth D6bis F25 | 5° 59' 15" | 33° 52' 53" | 7 | 227.6 | 1967 | Mio-Plio | 40 | 3294 | AEP10/J | Bon |
| El Robah | / | El Robah 1Bis PARC | 6° 54' 30" | 33° 17' 12" | 93 | 253 | 2003 | Mio-plio | / | / | AEP | Bon |
| El Nakhla | H12- 86 | Al Nakhla | 6° 57' 11" | 33° 16' 45" | 85 | 270 | 1977 | Mio-Plio | 30 | 2832 | AEP 19/j | Bon |
| Sidi Aoun | / | AEP.SIDI AOUN | 6° 54' 24" | 33° 32' 08" | 54 | 350 | 1986 | Mio-plio | 32 | 2936 | AEP 14/J | Bon |
| El Ogla | / | El Ogla 3 | 6° 56' 39" | 33° 15' 00" | 91 | 242 | 2003 | Mio-Plio | 27 | 2940 | AEP 19/j | Bon |
| Hassani A/Karim | H12- 63 | Zgoum 2 | 6° 54' 10" | 33° 28' 35" | 73 | 338.6 | 1986 | Mio-Plio | 28 | 2884 | AEP 18/J | Bon |
| Kouininne | H11-535 | Kouininne 2 | 6° 49' 41" | 33° 24' 16" | 72 | 300 | 1977 | Pontien | 30.5 | 3168 | AEP 17/j | Bon |
| El-Oued centre | H12- 57 | Chouhada 1 | 6° 52' 32" | 33° 20' 25" | 87 | 350 | 1981 | Pontien | 12 | 3124 | AEP 24/J | Bon |
| El Hamraïa | H11- 902 | Hamraïa AEP F4 | 6° 13' 41" | 34° 06' 35" | 17 | 517 | 1991 | Pontien | 15 | 3154 | AEP 24/j | Bon |
| El Meghaier | / | Meghaier AEP 1 D4 F49 | 5° 56' 05" | 33° 57' 30" | 2.2 | 225.3 | 1950 | Pontien | 20 | 3356 | AEP 20/j | Bon |
| Still | | Still AEP D1bis F6 | 5° 54' 46" | 34° 15' 48" | 4 | 436 | 1988 | Pontien | 36 | 5644 | AEP 23/j | Bon |
| El- oued | H12- 46 | Naourra | 6° 50' 38" | 33° 22' 35" | 71 | 280 | 1977 | Pontien | / | / | AEP | Bon |
| Mouih Ouensa | H11-772 | A E P Mouih Ouensa 2 | 6° 42' 52" | 33° 12' 26" | 80 | 220 | 1992 | Pontien | 27 | 3618 | AEP 11/j | Bon |

| | | | | | | | | | | | | |
|-----------------|----------|------------------------------|-------------|-------------|-----|------|------|-----------|-----|------|------------|-----|
| Hassi Kahlifa | H12- 84 | Merzaka | 7° 01' 58" | 33° 36' 18" | 42 | 460 | 1988 | Pontien | 37 | 3032 | AEP 8/J | Bon |
| Reguiba | H11-910 | Foulia 5 | 6° 43' 42" | 33° 39' 02" | 55 | 408 | 1992 | Pontien | 35 | / | IRR 3/j | Bon |
| Ourmes | H11-903 | Ourmes 3 | 6° 46' 48" | 33° 23' 49" | 80 | 311 | 1992 | Pontien | 11 | / | AEP 12/j | Bon |
| Guemmar | H11-561 | Guemmar 3 | 6° 47' 51" | 33° 29' 37" | 74 | 359 | 1986 | Pontien | 46 | 3292 | AEP 16/J | Bon |
| Trifaoui | H 12- 68 | Khobnet Lizerg 1 | 6° 57' 30" | 33° 24' 30" | 103 | 285 | 1985 | Pontien | 40 | 3232 | AEP 13/J | Bon |
| El Bayada | H12- 70 | LEGHDAMSI | 6° 53' 13" | 33° 19' 48" | 73 | 260 | 1986 | Pontien | 23 | 2824 | AEP 24/j | Bon |
| El Magrane | H 12-111 | Menanaâ | 6° 56' 33" | 33° 34' 50" | 61 | 419 | 1994 | Pontien | 30 | 2920 | AEP 5/J | Bon |
| Guemmar | H11-532 | Guemmar 2 | 6° 48' 17" | 33° 29' 17" | 60 | 353 | 1977 | Pontien | 44 | / | AEP 17/J | Bon |
| Benguecha | / | AEP Benguecha | 7° 37' 08" | 34° 12' 18" | 25 | 1400 | 1988 | Eocène | 20 | 3882 | AEP 6/ j | Bon |
| Sidi Amran | / | Albien Sidi Amran D16 F | 6° 03' 55" | 33° 30' 17" | 26 | 1880 | 1997 | Albien | 120 | 1836 | Mixte 24/j | |
| Djamaa | H11-571 | Albien Djamâa D13 F3 | 5° 58' 55" | 33° 32' 54" | 43 | 1839 | 1980 | Albien | 100 | 1992 | AEP 24/j | Bon |
| Tindla | / | Aghfiane Ferme Pilote 2 D9 F | 5° 59' 16" | 33° 38' 04" | 20 | 1893 | / | Albien | 25 | / | IRR16/j | Bon |
| El- Oued centre | H12- 71 | Chouhada 2 | 6° 252' 41" | 33° 20' 22" | 77 | 1850 | 1986 | Barrémien | 160 | 2014 | AEP 24/J | Bon |
| Hassi Kahlifa | H12- 85 | Barrémien Shan Berry | 7° 05' 12" | 33° 35' 00" | 50 | 2010 | 1986 | Barrémien | / | 2384 | AEP | Bon |

Annexe –II-

بنود الاستبيان

نرجو منكم قراءة الأسئلة وفهمها جيدا والإجابة عليها بدقة ووضوح، ونؤكد لكم أن هذه المعلومات لن تستعمل إلا لغرض البحث العلمي

نرجو منكم وضع علامة (x) أمام الإجابة المناسبة . شكرا

ذكر

أنثى

1. ما هو جنسك ؟

2. ما هو مجال عمرك ؟

أقل من 15 سنة

15 إلى 30 سنة

أكثر من 30 سنة

3. ما هو مقر مسكنك ؟ (ذكر البلدية فقط)

4. ما هي مهنتك ؟

5. هل تعاني من اصفرار الأسنان ؟ (حتى نسبة قليلة) نعم لا

6. ماهو طبيعة الماء الذي تشربه ؟ ماء الحنفية الماء المعالج المياه المعدنية

7. هل تشرب الشاي ؟ نعم لا

8. إن كانت إجابتك نعم، فكم كأسا تشرب في اليوم ؟ كأسين 4 كؤوس أكثر

9. هل تأكل التمر ؟ نعم لا

10. إن كانت إجابتك نعم، فكم تأكل في اليوم ؟ حوالي 50 غرام حوالي 100 غرام أكثر

11. هل تأكل المأكولات التالية ؟ الكسكس لا

البطاطا. نعم لا

الجزر نعم لا

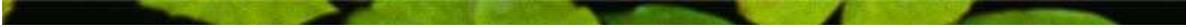
اليقطين نعم لا

السبانخ نعم لا

12. هل تستعمل معجون الأسنان ؟ نعم لا

شكرا على مساهمتكم

Liste des abréviations



A.N.R.H : Agence National des Ressources Hydraulique.

C.I : Continental Intercalaire.

C.T : Complexe Terminal.

D.H.W : Direction Hydraulique de la Wilaya d'EL-Oued.

D.D.A.S.S : Direction Départementale des Affaires Sanitaires et Sociales (French)

D.S.A : Direction de Service Agricole.

EDTA: l'Ethylène-DiamineTétrAcétique.

O.M.S: Organisation Mondiale de la Santé.

O.N.M : Office National de Météorologie.

O.N.S : Office National de Statistique.

PHS : Public Health Service

PNSB : Promotion de la Santé Bucco-dentaire.

TDS :Substance Totale Dissoute.

TA: Titre Alcalimétrique.

TA: Titre Alcalimétrique complet.

TISAB: Total Ionic Strength Adjustment Buffer.

TH = Titre Hydrotimétrique.

Liste des tableaux

| Tableau | Titre | Page |
|----------------|---|-------------|
| 1 | Solubilité de quelques composés fluorés dans l'eau | 4 |
| 2 | Propriétés physiques et chimiques du fluor | 5 |
| 3 | Le fluorure contenu dans quelques dérivés alimentaires | 9 |
| 4 | Teneur du fluor dans l'organisme humain | 11 |
| 5 | Effets du fluorure en fonction de sa concentration dans l'eau | 13 |
| 6 | Pourcentage d'habitants atteints de fluorose dentaire au sud algérien d'après l'INSP | 18 |
| 7 | Normes de la teneur en ions fluorures dans les eaux de consommation humaine en fonction de la température moyenne annuelle de l'eau | 19 |
| 8 | Normes OMS de composition de l'eau de boisson en ion fluorure en fonction de la moyenne annuelle des températures maximales quotidiennes de l'air..... | 20 |
| 9 | Concentration en ion fluorure dans les eaux de boisson en fonction de la moyenne annuelle des températures maximales quotidiennes de l'air. Norme USA..... | 20 |
| 10 | Données météorologiques moyennes de la région d'El-Oued..... | 24 |
| 11 | Log stratigraphique et l'hydrogéologie de forage Barrémien dans la région du Souf | 26 |
| 12 | Défluoruration des eaux de certaines régions du Sud Algérien..... | 32 |
| 13 | Qualité des eaux défluorées par le sulfate d'aluminium..... | 33 |
| 14 | Capacités de défluoruration de différents adsorbants chimiques..... | 34 |
| 15 | Variation du fluorure et du pH de traitement de l'eau par serpentine..... | 36 |
| 16 | Résultats du traitement par nanofiltration d'une eau saumâtre fluorurée | 38 |
| 17 | Composition initial et finale de l'eau modèle traitée par dialyse de Donnan et Electrodialyse..... | 41 |
| 18 | Influence de la concentration d'ions fluorures sur temps d'électrocoagulation..... | 43 |
| 19 | Principales caractéristiques des différentes méthodes d'élimination des fluorures..... | 44 |
| 20 | Résultat d'étalonnage de sodium..... | 47 |
| 21 | Résultat d'étalonnage en potassium..... | 48 |

| | | |
|----|---|----|
| 22 | Courbe d'étalonnage des ions fluorure..... | 50 |
| 23 | Caractéristiques physico-chimiques des eaux souterraines de la région d'El-Oued..... | 53 |
| 24 | Teneurs des dattes en ion fluorure..... | 54 |
| 25 | Concentration d'ions fluorures dans le thé vert..... | 54 |
| 26 | Les résultats des analyses sur les solutions minéralisées..... | 55 |
| 27 | Variation de la concentration en ion fluorure dans les eaux de consommation en fonction de la température de la région d'El-Oued (Période 1999 à 2008)..... | 56 |
| 28 | Principales caractéristiques de la chaux utilisée..... | 57 |
| 29 | Evolution de la concentration des ions fluorure dans les eaux de Chouhada 1 en fonction de la concentration de la chaux..... | 58 |
| 30 | L'influence de pH par le traitement à la chaux de l'eau de Chouhada1..... | 59 |
| 31 | Influence de la température de l'eau du forage de Chouhada 1 sur la défluoruration des eaux | 61 |

Liste des figures

| Figures | Titre | Page |
|----------------|---|-------------|
| 1 | Proportions des différentes espèces fluorurées en fonction du pH..... | 4 |
| 2 | Email tacheté | 14 |
| 3 | Fluorose dentaire | 14 |
| 4 | Os sains | 15 |
| 5 | Os fragiles | 15 |
| 6 | Problème d'ostéofluorose | 15 |
| 7 | Fluorose osseuse | 15 |
| 8 | Illustration d'une fluorose osseuse de la main au Sénégal..... | 16 |
| 9 | Localisation des 30 pays affectés par la fluorose endémique parmi les 50 répertoriés présentant des teneurs en fluor > 1,5 mg/l..... | 17 |
| 10 | Les villes du sud Algérien représentant un excès en ions fluorures | 18 |
| 11 | Situation géographique de la wilaya d'El-Oued..... | 22 |
| 12 | Répartition administrative des communes de la wilaya d'El-Oued..... | 23 |
| 13 | Carte géologique avec le sens d'écoulement des nappes de (CT) et de (CI) dans le Sahara Septentrional..... | 30 |
| 14 | Coupe hydrogéologique de Sahara Septentrionale..... | 30 |
| 15 | Représentation schématique du procédé d'électrodialyse..... | 39 |
| 16 | Représentation schématique de la dialyse de Donnan..... | 40 |
| 17 | Courbe d'étalonnage de sodium..... | 48 |
| 18 | Courbe d'étalonnage du potassium..... | 48 |
| 19 | Courbe d'étalonnage des ions fluorures..... | 50 |
| 20 | Manipulation expérimentale dans les eaux de Chouhada 1 par précipitation à la chaux..... | 58 |
| 21 | Evaluation de la concentration des ions fluorures des eaux de Chouhada 1 en fonction de la concentration de la chaux..... | 58 |
| 22 | Evaluation de la concentration en ion fluorure en fonction de pH des échantillons..... | 59 |
| 23 | Influence de la température de l'eau du forage de Chouhada 1 sur la défluoruration des eaux | 61 |

SOMMAIRE

Page

Introduction générale

| | |
|-------------------------------|---|
| 1. Introduction générale..... | 1 |
|-------------------------------|---|

CHAPITRE I

Généralités sur les ions fluorures

| | |
|--|-----------|
| 1. Introduction | 3 |
| 2. Propriétés générales du fluor | 3 |
| 3. Présence des fluorures dans l'environnement | 5 |
| 3.1. Le fluor dans l'eau..... | 6 |
| 3.2. Chimie du fluor dans les eau..... | 7 |
| 3.3. Le fluor dans les roches et les sols..... | 7 |
| 3.4. Le fluor dans l'air..... | 8 |
| 3.5. Le fluor dans les produits alimentaires | 8 |
| 4. Les effets physiologiques du fluor..... | 10 |
| 4.1. Apport et Absorption | 10 |
| 4.2. Distribution | 10 |
| 5. Les effets des ions fluorures..... | 11 |
| 5.1. Effets bénéfiques..... | 11 |
| 5.1.1 Fluorure et carie dentaire | 11 |
| 5.1.2. Pour l'os..... | 12 |
| 5.2. Effets toxiques | 13 |
| 5.2.1. La fluorose dentaire..... | 13 |
| 5.2.2. La fluorose osseuse..... | 14 |
| 5.2.3. Le fluorure et le cancer..... | 16 |
| 6. La fluorose, un problème de la santé mondiale..... | 17 |
| 6.1. Fluorose endémique en Algérie..... | 18 |
| 7. Normes de teneurs limites en fluor dans les eaux de boisson..... | 19 |

| | |
|---|----|
| 7.1. Normes de l'Organisation Mondiale de la Santé (O.M.S)..... | 19 |
| 7.2. Normes du Conseil de la communauté Européenne (CE) | 20 |
| 7.3. Normes USA..... | 20 |
| 7.4. Normes canadiennes..... | 21 |
| 7.5. Normes Françaises..... | 21 |

CHAPITRE II

Hydrologie et caractéristiques Géographiques de la région d'El-Oued

| | |
|---|-----------|
| 1. Situation Géographique..... | 22 |
| 2. Hydrologie | 23 |
| 2.1. La température..... | 24 |
| 2.2. Les précipitations..... | 24 |
| Humidité relative..... | 24 |
| 2.4. L'évaporation..... | 24 |
| 2.5. L'insolation..... | 25 |
| 2.6. Les Vents..... | 25 |
| 3. Géologique et Hydrogéologique de la zone d'étude..... | 25 |
| 3.1. Géologique..... | 25 |
| 3.2. Données hydrogéologiques..... | 27 |
| 3.2.1. Région du Souf..... | 27 |
| i. La nappe phréatique..... | 27 |
| ii. La nappe du Complexe Terminal (CT)..... | 27 |
| iii. La nappe du Continental Intercalaire (CI)..... | 27 |
| 3.2.2. Région d'Oued Righ..... | 28 |
| i. La nappe phréatique..... | 28 |
| ii. La nappe du Complexe Terminal (CT)..... | 28 |
| iii. La nappe du Continental Intercalaire (CI)..... | 28 |

CHAPITRE III

Procédés de défluoruration des eaux

| | |
|--|----|
| 1. Procédés de précipitation | 31 |
| 1.1. Précipitation chimique à la chaux..... | 31 |
| 1.2. Coagulation floculation..... | 32 |
| 2. Procédé d'adsorption | 33 |
| 2.1. Alumine activée..... | 34 |
| 2.2. Le charbon Actif..... | 35 |
| 2.3. Filtration sur phosphate tricalcique..... | 35 |
| 2.4. Adsorption sur les argiles..... | 36 |
| 3. Procédés membranaires | 37 |
| 3.1. L'osmose inverse..... | 37 |
| 3.2. Nanofiltration..... | 37 |
| 3.3. Electrodialyse..... | 38 |
| 3.4. Dialyse de Donnan..... | 39 |
| 4. Procédés électrochimiques | 41 |
| 4.1. Eléctrosorption..... | 41 |
| 4.2. L'électrocoagulation..... | 41 |

CHAPITRE IV

Méthodes et résultats d'analyse

| | |
|--|----|
| Dosage des ions fluorures dans les eaux | 45 |
| 1.1. Échantillonnages des eaux..... | 45 |
| 1.1.1. Le pH..... | 45 |
| 1.1.2. La conductivité des eaux..... | 45 |
| 1.1.3. La dureté totale des eaux..... | 45 |
| 1.1.4. Dosage du calcium et du magnésium..... | 46 |

| | |
|---|-----------|
| 1.1.5. Détermination de l'alcalinité..... | 46 |
| 1.1.6. Dosage des chlorures..... | 47 |
| 1.1.7. Dosage du potassium et du sodium..... | 47 |
| 1.1.8. Dosage des sulfates et des nitrates..... | 48 |
| 1.1.9. Dosage des ions fluorures..... | 49 |
| 2. Teneurs des ions fluorures dans les aliments..... | 50 |
| 2.1. Dans les dattes | 50 |
| 2.2. Dans le thé vert..... | 51 |
| 2.3. Dans les autres aliments..... | 51 |
| 3. Le fluorure dans les eaux de consommation..... | 51 |
| 4. Distribution des ions fluorures dans les principaux aliments consommés..... | 54 |
| 4.1. Les dattes..... | 54 |
| 4.2. Le thé vert..... | 54 |
| 4.3. Les autres aliments..... | 54 |
| 5. Bilans de masse de l'ion fluorure consommé..... | 55 |

CHAPITRE V

Traitement des eaux – Défluoruration.

| | |
|--|-----------|
| 1. Introduction..... | 57 |
| 2. Défluoruration des eaux par précipitation chimique à la chaux..... | 57 |
| 2.1. Etude expérimentale des paramètres influents | 58 |
| a. Influence de la concentration de la chaux | 58 |
| b. Influence du pH de l'eau..... | 59 |
| c. Influence de température..... | 61 |

Conclusion générale

| | |
|---------------------------------|-----------|
| Conclusion générale..... | 63 |
| Bibliographique..... | 64 |
| Annexe..... | 72 |

Introduction



Introduction générale

Chapitre I

Généralités sur les ions fluorures

Résumé

Dans ce chapitre, nous présenterons les principales caractéristiques physico-chimique du fluor, sa présence dans l'environnement ainsi que ses effets sur l'être humaine. Nous exposerons essentiellement le problème de la fluorose endémique dans le monde .Celle-ci étant un problème connu dans le sud Algérien (El-Oued). Nous donnerons toutes les normes des teneurs limites en fluorure dans les eaux potables.

Sommaire

1. Introduction
 2. Propriétés générales du fluor
 3. Présence des fluorures dans l'environnement
 4. Les effets physiologiques du fluorure
 5. Les effets des ions fluorures
 6. La fluorose, un problème de la santé mondiale
 7. Normes de teneurs limites en fluor dans les eaux de boisson
-

Chapitre II

Hydrologie et caractérisation géographique de la région d'El-Oued

Résumé

Dans ce chapitre, nous mettrons en évidence la localisation géographique et les principales activités de la population dans la région d'El-Oued, en exposant Les paramètres climatiques importants et les différentes couches de formation géologique. Nous vous présentons les trois types d'aquifères: la nappe phréatique , complexe terminal et le continental intercalaire dans les deux régions (Oued Souf et Oued Rig Nord)

Sommaire

1. Situation Géographique
 2. Hydrologie
 3. Géologique et Hydrogéologique de la zone d'étudiée
-

Chapitre III

Procédés de défluoruration des eaux

Résumé

Nous allons présenter un inventaire des procédés des défluoruration les plus utilisés. Nous nous appuierons sur les conditions d'application de chacun d'entre eux ainsi que sur leurs avantages et leurs inconvénients.

Sommaire

-
1. Procédés de précipitation
 2. Procédé d'adsorption
 4. Procédés électrochimiques
 3. Procédés membranaires
-

Chapitre IV

Méthodes et résultats d'analyse

Résumé

Dans ce chapitre, on énoncera, en premier lieu la description des méthodes de dosage des différents paramètres de qualité des eaux dans plusieurs localités fluorées de la wilaya d'El-Oued. En seconde lieu, nous décrirons les résultats, leurs interprétations, et l'établissement d'un bilan de quantité totale de fluorure consommée par un adulte habitant cette région.

Sommaire

1. Dosage des ions fluorures dans les eaux
 2. Teneurs des ions fluorures dans les aliments
 3. Le fluorure dans les eaux de consommation
 4. Distribution des ions fluorures dans les principaux aliments consommés
 5. Bilans de masse de l'ion fluorure consommé
-

Chapitre V

Traitement des eaux - défluoruration

Résumé

Dans ce chapitre, nous présenterons la raison qui justifier le choix de défluoruration des eaux (**Chouhada 1**) par le procédé de la précipitation chimique à la chaux, en proposant de faire l'étude des conditions optimales des paramètres influents (concentration de chaux , pH et température) sur l'élimination des fluorures des eaux de la région d'EL-oued.

Sommaire

1. Introduction
 2. Défluoruration des eaux étudiées par précipitation chimique à la chaux
 - 2.1. Etude expérimentale des paramètres influents
 - a. L'influence de la concentration de la chaux
 - b. L'influence de pH
 - c. L'influence de température
-

Conclusion



Conclusion générale

Résumé

Nous présenterons dans cette section une conclusion générale du travail et principaux résultats obtenu.

Sommaire

Conclusion générale

PARTIE
THEORIQUE

PARTIE

EXPERIMENTALE

ANNEXE
ANNEXE

Introduction générale

A l'échelle internationale, la demande en eau potable de bonne qualité, est de plus en plus forte. En effet, la population augmente et les besoins en eau de l'industrie et de l'agriculture sont de plus en plus élevés. Pour satisfaire cette demande, on doit recourir aux eaux sous diverses origines : superficielles et souterraines. Par ailleurs, la qualité chimique des eaux est en relation directe avec la nature géologique et les caractéristiques physico-chimiques des sols avec lesquels elles y sont en contact.

Des nombreuses substances minérales sont indispensables à l'organisme: Le Ca^{2+} , le Mg^{2+} , le Na^+ , le Cl^- , le F^- , etc. D'autre part, l'apport en excès de ces substances peut avoir des effets néfastes sur la santé.

En Algérie, le problème de la fluorose, dentaire et squelettique, liés à la présence des ions fluorure en teneur dépassant la norme recommandée par l'OMS (1,5 mg/l), touche des nombreuses régions du Sahara septentrional. Selon l'Association pour la Promotion de la Santé Bucco-dentaire (PNSB, 2001) en milieu scolaire, classe la wilaya d'EL-Oued comme zone endémique à la fluorose. En effet, et sur la base des résultats de l'enquête établie dans la région d'El-Oued, on montre que 73% de la population souffrent de la fluorose.

Si le fluorure est un oligo-élément bénéfique, indispensable à la croissance et au maintien des tissus osseux et des dents pour des teneurs comprises entre 0,5 et 1,5 mg/l, il semble (Messaitfa, 2008) que cette norme est lion d'être appliquée pour les régions chaudes. En effet, les conditions climatiques arides ($> 40^\circ\text{C}$ en été), sieur et transpiration induisent une forte consommation d'eau et par conséquence la concentration de l'ion fluorure dans l'organisme humaine. La consommation régulière d'une eau ayant des teneurs supérieures à 1,5 mg/l, pendant les périodes de formation et de maturation de l'émail dentaire, auxquelles s'ajoute l'apport des aliments en ion fluorure, provoque l'apparition de la fluorose dentaire qui se caractérise par une calcification des dents (Laater & al, 2003; Dieyé & al, 1998). L'atteinte squelettique, ou fluorose osseuse, caractérise l'intoxication chronique des patients endémiques, ayant consommées durant long période, une eau ayant plus de 4 mg/l en ion fluorure.

Introduction Générale

Au vue de la méconnaissance des sources potentielles de fluorure, le travail à pour objectif d'évaluer la prise quotidienne en fluorure et de déterminer sa distribution dans les eaux et les principaux aliments consommés (dattes, thé, semoule, lentille, carottes, pomme de terre, citrouille), de localiser les zones à risque et de rechercher une solution à court terme pour une région, ou l'eau souterraine est l'unique source d'eau potable, les dattes comme aliment de base et le thé entant que boisson par excellence.

Et ce travail est reparti sur cinq chapitres:

Le premier chapitre présente les propriétés, les sources et les effets du fluorure,

Le deuxième chapitre est réservé l'hydrologie et caractéristique géographique de la région d'étudiée,

Le troisième chapitre présente les différentes techniques de défluoruration appliquées aux eaux potables,

Le quatrième chapitre regroupe La méthode d'élaboration et les dispositifs expérimentaux, ainsi les résultats avec leurs interprétations, et l'établissement un bilan de consommation des ions fluorure par les habitants de région étudiée,

Le dernier chapitre est consacré la défluoruration des eaux de Chouhada I par le procédé de la précipitation chimique à la chaux, en proposant de faire l'étude des conditions optimales des paramètres influents (concentration de chaux, pH et température).

En fin, une conclusion et de recommandation.

Chapitre I. Généralités sur les ions fluorures

1. Introduction

Le fluor est un métalloïde de la famille des halogènes. Il est le plus électronégatif de cette famille, il est découvert en 1886 par Henri Moissan. Il est l'un des éléments les plus abondants de la croûte terrestre (0.06-0.09%), 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 (OMS, 1985). Selon la concentration du fluorure absorbé, il peut être bénéfique ou néfaste pour la santé de l'homme. Comme tout oligo-élément, l'ion fluorure est bénéfique pour l'organisme humaine à de faibles taux mais, dès que sa concentration est trop importante, il s'avère toxique et conduit à des fluoroses dentaire et osseuses. Compte tenu de cet effet, des normes internationales et locales ont été établies.

2. Propriétés générales du fluor

Le fluor de symbole F, est le treizième élément le plus abondant de la croûte terrestre, c'est un élément de la famille des halogènes, de numéro atomique $Z= 9(1s^2 2s^2 2p^5)$ et de poids moléculaire, 18,99 g/mol. Comme pour les halogènes la molécule de fluor est diatomique F_2 (Nekrassov, 1969). C'est le plus électronégatif et le plus réactif de tous les éléments du tableau périodique. À cause de sa forte réactivité, le fluor n'est pas présent à l'état élémentaire dans la nature. On le trouve 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 ^{19}F et le plus radioactif est le ^{18}F avec une demi 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). 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 qui donnent les complexes

les plus stables (Smith et Martell, 1976). Ces propriétés pourront être mise 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 suivant:

Tableau 1. Solubilité de quelques composés fluorés dans l'eau (Mar Diop et Rumeau, 1993).

| Composé | LiF | NaF | KF | RbF | CsF | BeF ₂ | MgF ₂ | CaF ₂ | SrF ₂ | BaF ₂ |
|--------------------|------|-----|----|-----|-----|------------------|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Solubilité (mol/l) | 0,05 | 1 | 17 | 12 | 24 | 5,5 | 19.10 ⁻³ | 3,1.10 ⁻⁴ | 9,3.10 ⁻⁴ | 1,2.10 ⁻² |

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 (Hichour, 1998). La figure 1, 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.

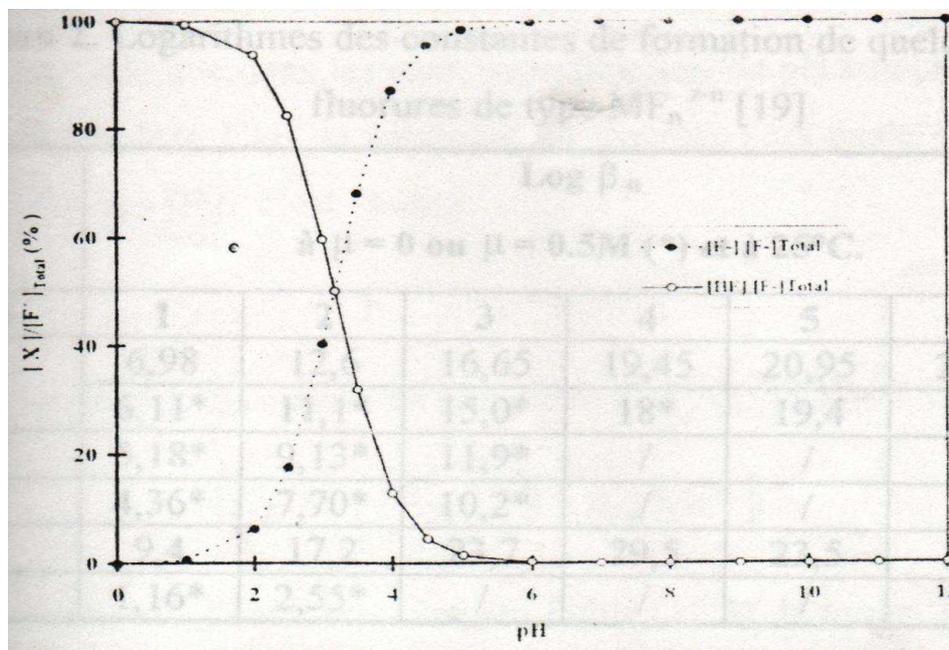


Figure 1. Proportions des différentes espèces fluorurées en fonction du pH (Hichour,1998)

D'autres propriétés physiques et chimiques de fluor sont données dans le tableau 2 suivant :

Tableau 2. Propriétés physiques et chimiques du fluor (Environnement Canada, 2001).

| Propriété | valeur |
|--|---|
| Nombre atomique | 9 |
| Masse moléculaire | 18.9984032 g/mol |
| Etat élémentaire | F, gazeuses |
| Etat physique (à 25°C) | gaze |
| Point de fusion (F ₂) | -219.61°C |
| Point d'ébullition | -188.13°C |
| Pois spécifique | 1.5127 à -188.13°C (liq) |
| Densité | 1.696 à 0°C (liq) |
| Rayon atomique (F) | 0.71 pm |
| Rayon ionique (F ⁻) | 133 pm |
| Electronégativité | 4.0 |
| Energie d'ionisation | 1680.6 kJ/mol |
| Affinité électronique | 332.6 kJ/A mol |
| Couleur | Jaune pâle, jaune vert |
| Odeur | Fort, intense, étouffer |
| Seuil de l'odeur | 0.035 µg F/g |
| Toxicité par inhalation | 1 µg F/g (seul limite) |
| Limite de l'inhalation de courte durée | 0.5 µg F/g par 5 min |
| Chaleur latente de vaporisation | 1.67×10 ⁵ J/kg (=39.8 cal/g) |
| Pression critique | 55 atm |
| E° (1/2F/F ⁻) | 2.866(V) |
| Indice de réfraction | 1.000195 |

3. Présence des fluorures dans l'environnement

La croûte terrestre contient environ un dixième de un pour cent de fluor, ce qui fait du fluor le treizième élément le plus commun sur terre. Il est abondant dans les roches volcaniques, les sols en phosphate de calcium, les eaux souterraines et dans certains aliments (Babayoko et al, 1996). Son activité chimique est telle qu'il n'existe pratiquement jamais à l'état libre dans la nature mais sous forme de combinaison avec d'autres éléments.

3.1. Le Fluor dans l'eau

Le fluorure se retrouve dans toutes les eaux naturelles à quelque concentration. Les eaux de mer contiennent environ 1 mg/l, tandis que les rivières et les lacs présentent généralement des concentrations de moins de 0,5 mg/l. Dans les eaux souterraines, cependant, les faibles ou fortes concentrations de fluorure peuvent se produire, en fonction de la nature des roches (WHO, 2006), 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 (Pierre, 2002). La teneur en fluorure 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 nombreux facteurs :

- 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 composition des sels que l'eau traverse avant d'atteindre les nappes,
- La capacité chimique de l'eau à solubiliser le fluor (O.M.S., 1972; Raop, 1988).

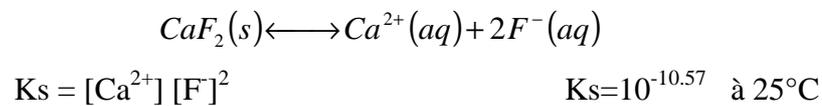
L'hydrodynamique du système aquifère joue quant à lui un rôle important par le temps de contact entre l'eau et les roches. Ainsi, lorsque le flux des eaux souterraines est relativement lent, une nette augmentation des teneurs en substance totale dissoute (TDS) et en fluor est observée. Le rôle du climat 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

L'importance de l'hydrodynamique du système est également notable par la présence de quantité de fluorure souvent plus fort en aquifères captif que dans les aquifères superficiel. En région aride, l'évaporation qui affecte les eaux superficielles et des sols, susceptibles de s'infiltrer, est aussi un facteur important de l'augmentation des concentrations des eaux souterraines (Pierre, 2002).

Les ions fluorures sont présents naturellement dans l'eau à des teneurs généralement inférieures à 1 mg/l dans les eaux superficielles et qui peuvent atteindre parfois 10 mg/l voire exceptionnellement 100 mg/l dans des eaux profondes (D.D.A.S.S, 2000).

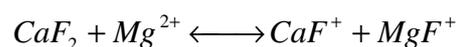
3.2. Chimie du fluor dans les eaux

Par rapport au contrôle chimique, la concentration en fluor dans les eaux dépend essentiellement de l'état de saturation vis à vis de la fluorine (CaF_2). Si l'eau est sous-saturée, la teneur en fluor est généralement le reflet de la quantité disponible au sein de la roche lessivée. Par contre, dans le cas d'une eau saturée, la concentration de fluor est alors limitée par la valeur de la constante de solubilité K_s de la réaction de dissolution de la fluorine (Pierre, 2002) :



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 , CaCO_3) sont des facteurs importants pour le déplacement de cet équilibre (Maxime et al, 1996). 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 et al, 2006).

Pour les eaux sous-saturées en fluorine, 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. Dans le cas des eaux du littoral, les rejets d'acide fluorhydrique 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 (Maxime et al, 1996):



3.3. Le fluor dans les roches et les sols

Le fluor présent dans les roches et dans les sols peut appartenir à des minéraux variés : fluorine, apatite, micas, hornblende, et certains constituants des pegmatites, par exemple la

topaze et la tourmaline. Le fluorure le plus fréquent est la fluorine ou spath fluor (CaF_2), qui renferme jusqu'à 49% de fluor (OMS, 1972).

Dans les roches plutoniques, l'OMS signale des teneurs allant de 20 à 4000 ppm, dans le granit prévenant de dévers régions de l'Etat-Unis de 20 à 2300 ppm, dans les roches volcaniques et hypoabyssales les teneurs en fluorure allant de 80 à 2500 ppm.

Les sels du fluorure dissous dans l'eau proviennent de minéraux présents dans les roches. Les eaux qui traversent les roches du granite présentent des teneurs en fluorure moyenne de 810 mg/dm^3 , plus fort que les eaux qui ont traversées les roches métamorphiques et sédimentaires. Les hautes concentrations du fluorure dans l'eau sont en rapport avec les roches qui contiennent du fluorure comme le granite, le gneisse du granite, le quartz et le pegmatite (Valenzuela et al, 2006). Les Sources de fluorure dans les eaux souterraine incluent plusieurs minéraux dans les roches et les sols, tel que topaze ($\text{Al}_2(\text{F}, \text{OH})\text{SiO}_4$), fluorine (CaF_2), fluorapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$), amphiboles $(\text{Ca}, \text{Na}, \text{K})_{0-1}(\text{Ca}, \text{Fe}, \text{Li}, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Na})_2(\text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Ti})_5(\text{Al}, \text{Si}, \text{Ti})_8\text{O}_{22}(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})_2$ et cryolite (Na_3AlF_6), micas $(\text{K}, \text{Na}, \text{Ca}, \text{Ba})(\text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Li}, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{V}, \text{Zn})_{2-3}(\text{Al}, \text{Be}, \text{Fe}, \text{Si})_4\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$.

3.4. Le fluor dans l'air

L'atmosphère contient fréquemment des fluorures d'origine divers: poussières, fumées industrielles, feux de charbon dans les zones habitées et émanation du gaz dans les régions d'activité volcanique. Ces sources contribuent, (OMS, 1972), entre 1 et 7 millions de tonnes par an. Les industries de l'acier, de l'aluminium, du verre et de la fabrication des briques et de tuiles, représentent également une source potentielle de contamination de l'air par le fluor (Pierre, 2002). Dans les zones non-industriels, la concentration en fluorure de air est en général très basse ($0,05-1,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$) (Thomson, 1971).

3.5. Le fluor dans les produits alimentaires

Pratiquement toutes les denrées alimentaires contiennent au mois des traces de fluorures, le tableau 3, regroupe les contenues en fluorures dans quelques dérivés alimentaires. A cela, on ajoute la consommation régulière tout au long de l'année des dattes et du thé, qui contiennent de forte teneur en fluorures (Safer, 2007, Messaitfa, 2008, Lachouri, 2009). En effet, les dattes peuvent contenir entre 14 et 23 mg/kg de fluorure et la teneur habituelle du thé en fluorure est de 110 mg/kg, c'est-à-dire 0,41 à 2,2 mg/l d'infusion (Aroua, 1981).

Tableau 3. Le fluorure contenu dans quelques dérivés alimentaires (Becker et Bruce, 1981).

| Produits alimentaires | Concentration de fluorures mg/kg |
|---------------------------------|---|
| Céréale | |
| Blé | 4,6 |
| Riz | 5,9 |
| Maïs | |
| Légumineuses | 5,6 |
| Gramme vert | 2,5 |
| Pois chiche | 3,7 |
| Légumes | |
| Chou | 3,3 |
| Tomate | 3,4 |
| Concombre | 4,1 |
| Épinards | 2,0 |
| Laitue | 5,7 |
| Monnayage | 4,8 |
| Pomme de terre | 2,8 |
| Carotte | 4,1 |
| Fruits | |
| Mangue | 3,5 |
| Pomme | 5,7 |
| Goyave | 5,1 |
| Écrous et graines de lin | |
| Amande | 4,0 |
| Noix de coco | 4,4 |
| Graines de moutarde | 5,7 |
| Arachide | 5,1 |
| Boissons | |
| Thé | 60 - 112 |
| Boissons aérées | 0,77 - 1,44 |
| Épices et condiments | |
| Ail | 2,3 |
| Safran des indes | 5,0 |
| Nourriture des sources animales | 3,3 |
| Mouton | 3,0 - 3,5 |
| Boeuf | 4,0 - 5,0 |
| Porc | 3,0 - 4,5 |
| Poissons | 1,0 - 6,5 |
| D'autres | |
| Sels de roche | 200,0 - 250,0 |
| Arec mais (supari) | 3,8 - 12,0 |
| Tabac | 3,2 - 38 |

4. Les effets physiologiques du fluor

Le fluor est un oligo-élément présent dans l'organisme en très faibles quantités où il intervient en tant que co-facteur dans certaines processus enzymatiques (Chavassieux et Meunier, 1995). 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).

4.1. Apport et Absorption

L'absorption des fluorures se fait essentiellement lors de l'ingestion d'aliments et de boissons contenant du fluorure (Saoud, 2009), Tout fois, il a été estimé que la plus importante source d'apport du fluor dans le corps humain est l'eau potable. Une proportion d'environ 75 à 90% des fluorures ingérés sont rapidement absorbés à partir du gastro-intestinal sous forme d'acide hydrofluorique, le pic plasmatique survenant 30 à 60 minutes après l'ingestion (Chavassieux et Meunier, 1995 ; Santé Canada, 2002). Environ 40% est absorbé au niveau de l'estomac sous forme HF. Le fort 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. 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 (William et al, 2001). L'inhalation du gaz, d'émanation et de poussière fluoré est suivie d'une absorption rapide au niveau des voies respiratoires (OMS, 1972).

4.2. Distribution

Après absorption, le fluor est facilement distribué dans tout les corps sous forme ionique par la circulation systémique, mais la moitié est rapidement éliminée par excrétion urinaire. Cette élimination est assurée secondairement par les fèces, la salive, la sueur et le lait (Kessabi ,1984; OMS, 1986). Dans le sang le fluor circule principalement sous forme ionique avant de se fixer au niveau de tissus minéralisés (Chavassieux et Meunier, 1995).

Le fluor présente une affinité particulière à l'apatite -phosphate de calcium. Il ne résulte que du fluor retenu par l'organisme se fixe principalement dans le squelette (96%) et dans les dents (2%) et très faiblement dans les tissus mous (Tardat-Henry, 1984). Chez les nourrissons,

environ 80% à 90% de fluorure absorbé est conservée, mais chez les adultes, ce niveau tombe à environ 60%. Les teneurs normales en fluor dans divers tissus de l'organisme, sont données dans le tableau 4.

Tableau 4. Teneur du fluor dans l'organisme humain (Kessabi et Hamliri, 1983).

| Tissus | Teneur en fluor (ppm de matière sèche) |
|---------------|---|
| Squelette | 400 - 1200 |
| Dents | 500 - 800 |
| Organes | 0,7 - 3 |
| Sang | 0,2 - 0,3 |
| Urine | 2 - 8 |

5. Les effets des ions fluorures

Les effets des ions fluorures sont connus depuis de nombreuses années (Viland et Montiel, 2001; Behrman et Gustafson, 1983; Raoul et al, 1957). Sur le plan physiologique le fluor est un oligo-élément nécessaire et bénéfique pour l'organisme. Certains pays ont connu pendant plusieurs années la supplémentation systématique en fluor chez les enfants, voire même les femmes enceintes (Diawara et al ,2004).

5.1. Effets bénéfiques

Le fluor est un élément essentiel à la vie humaine. Il favorise la stabilité des dents et des os. Il pénètre dans l'organisme, sous la forme de fluorures, à travers l'eau de boisson, les aliments, l'air, les médicaments et les produits de beauté. Toutefois, il a été estimé que la plus importante source d'apport en fluorure pour le corps humain est l'eau potable. En effet, l'eau de boisson fournit environ 1,5 mg de fluor par jour à l'organisme. Néanmoins, une teneur de 1 mg/l d'ions fluorures est approximativement la concentration désirable dans les eaux distribuées à la population pour assurer une santé dentaire optimale (Evens, 2002).

5.1.1 Fluorure et carie dentaire

Les fluorures sont importants pour la santé dentaire. Il agissent sur la minéralisation des dents et ont un effet antibactérien qui protège les dent contre la carie dentaire (Chavassieux et Meunier, 1995). A des doses faibles (< à 1,5 mg/J), le fluor a un effet prophylactique de la carie

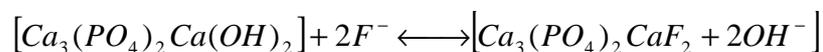
dentaire, qu'il soit donné par application locale (pâte ou gel dentaire) ou par voie générale. En effet, le fluor est absorbé à la surface de l'émail dentaire où il précipite sous la forme de fluorure de calcium, formant ainsi un revêtement protecteur de l'émail contre les attaques acides. Il agit sur la minéralisation de l'émail et a un effet antibactérien en interférant le métabolisme des micro-organismes (Roussey et Senegal, 1978; Duck Worth et al, 1978; Chavassieux et Meunier, 1995). La concentration de fluorures, décroît selon une fonction exponentielle à mesure que l'on s'éloigne de la surface, mais les valeurs dépendent également (Weatherell et al, 1977; Schamschula et al, 1982) de :

- ❖ la localisation,
- ❖ l'âge (chez l'enfant, les adolescents et les adultes),
- ❖ l'érosion superficielle,
- ❖ l'augmentation avec l'exposition, générale et locale aux fluorures.

La dose optimale recommandée pour la prévention de la carie dentaire, chez les nourrissons de moins de six mois, est de 0,01 mg/j et correspond au niveau de fluorures contenu dans le lait maternel. Pour les autres groupes d'âge, la dose optimale recommandée est de 0,05 mg/kg/j (National academy of science, 1997).

5.1.2. Pour l'Os

Il est admis actuellement que le fluor joue un rôle très important dans la minéralisation et renforce la densité osseuse, le fluor apporté par le sang est incorporé dans les réseaux cristallins en deux phases: la première par une simple fixation à la surface du cristal osseux et la deuxième par échange avec le groupement OH⁻ de l'hydroxyapatite selon la réaction suivante :



Les ions F⁻ fixés, migrent ensuite lentement vers les sites vacants à l'intérieure du réseau cristallin en formant la fluoroapatite (Under Wood et E. J, 1977). L'accumulation du fluorure dans l'os constitue un moyen de défense de l'organisme vis-à-vis du toxique. L'intensité de l'accumulation dans l'os est fonction de :

- ❖ la nature de l'os (le type osseux),

- ❖ l'âge de l'individu,
- ❖ la durée d'ingestion,
- ❖ le sexe.

Les sels de fluorure induisent une augmentation de la quantité d'os spongieux qui se traduit aussi bien sur les mesures de densité osseuse. Une étude multicentrique française réalisée sur 466 patientes souffrant d'ostéoporose primitive avec tassement vertébraux a montré une diminution significative du risque de nouveaux tassement vertébraux chez les sujets ayant reçu, sous forme de comprimés gastro résistants, 50 mg/l de fluorure de sodium pendant 2 ans. Par contre une étude Américaine, faite sur 202 femmes ostéoporotiques, dont le groupe traité a reçu pendant 4 ans une dose moyenne de 75 mg/j, sous forme de capsules non gastro résistantes de fluorure de sodium, n'a pas montré de diminution significative du risque fracturaire vertébral et ce malgré une augmentation de 35% de la densité minérale osseuse (Mannelle et al, 1988).

5.2. Effets toxiques

A très fortes doses, l'ion fluorure peut provoquer des états pathologiques tels que gastroentérite hémorragique, néphrite aigue et diverses lésions au niveau du foie et du cœur pouvant entériner la mort. Il est à noter que plus la température est élevée, plus la consommation d'eau de boisson augmente, ce qui peut impliquer que les concentrations indiquées ci-dessus (tableau 5) doivent être revues à la baisse (Savary Patrick, 2003).

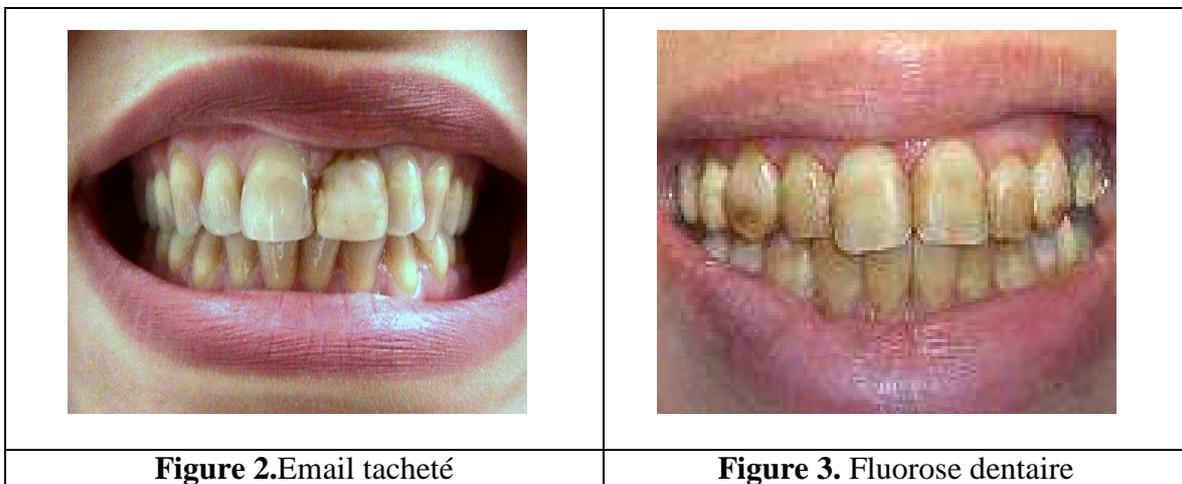
Tableau 5. Effets du fluorure en fonction de sa concentration dans l'eau (Savary Patrick, 2003).

| Dose (mg/l) | Effets |
|------------------|--|
| <0,5 | Déficienc en fluor pour prévenir les caries dentaires. |
| Entre 0,5 et 1,5 | Dose optimale pour prévenir les caries. |
| Entre 1,5 et 4 | Risque de fluorose dentaire : taches sur l'émail. |
| >4 | Risque de fluorose osseuse : douleurs osseuses et articulaires accompagnées de déformations. |

5.2.1. La fluorose dentaire

Une concentrations > 1,5 mg/l favorise la fluorose dentaire; il apparaît souvent sous forme d'une modification de l'émail dentaire provoquant des tâches jaunes ou marron, ou bien alors une apparence opaque crayeuse (figure 2 et 3) avec des stries ou des piqûres. Ce phénomène est connu sous le nom de Darmous dans le Sud d'Algérie ou émail tacheté et Emottel Enamel dans

les pays anglo-saxons (Giambo et al, 1995). Elle se manifeste par des taches opaques blanches, plus ou moins étendues sur l'émail. Il s'agit de l'hypo-minéralisation ou de porosités diffuses surmontées d'une petite couche d'émail hyper-minéralisé. Il en résulte une grande vulnérabilité de l'émail avec perte de substance et coloration dans le temps pour les stades les plus avancés. Elle peut apparaître lorsque l'apport journalier est supérieur à 0,1 mg/kg. Des disparités apparaissent avec la susceptibilité personnelle des enfants. Fejerskov et al (1996), estiment qu'il existe un risque de fluorose en denture permanente dès que l'apport excède 0,02 mg/kg/j soit une quantité bien inférieure à la dose prophylactique optimale de 0,05 mg/kg/j préconisée par l'OMS en 1994.



5.2.2. La fluorose osseuse

L'exposition prolongée à des concentrations en ions fluorure supérieures à dix fois la norme admise (1,5 mg/l), représente un danger important d'intoxication sur le squelette: L'ostéopéotrose, c'est-à-dire une hyper calcification, qui s'accompagne dans les cas graves une érosion osseuse et l'os perd sa souplesse et devient dur et cassant. L'ostéopéotrose, est une maladie diffuse du squelette, caractérisée par une masse osseuse basse et des altération de la microarchitecture osseuse, responsables d'une augmentation de la fragilité osseuse (WHO, 1994). C'est une maladie grave qui s'accompagne d'une augmentation de la morbidité et de la mortalité (Cree et al, 2003; Kanis et al, 2004), c'est-à-dire la décalcification du tissu osseux ou l'os devient poreux, léger, friable et cassant (figure 4 et 5, 6 et 7) (Meunier et al, 1989; Kettab, 1992; Sharipo, 1996).

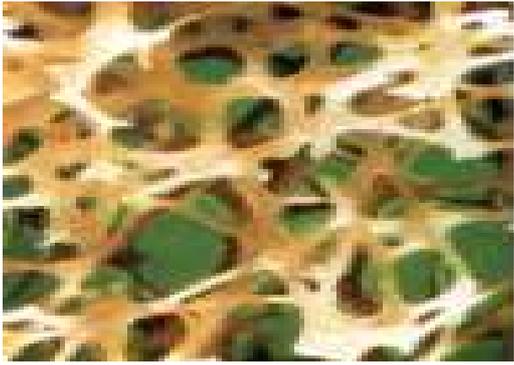


Figure 4. Os sains

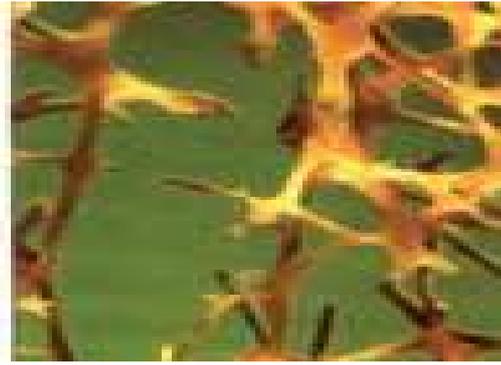


Figure 5. Os fragiles



Figure 6. Problème d'ostéofluorose



Figure 7. Fluorose osseuse

La fluorose dentaire est une atteinte d'ordre esthétique. Au Sénégal, comme dans de nombreux 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 (OMS,1996).

Des atteintes plus graves encore concernant les os et les articulations (fluoroses osseuses) sont observés lorsque l'eau contient plus de 7 mg/l (figure 6 et 7). La radiographie de la main d'un tailleur sénégalais après 15 années d'exposition à une eau de boisson contenant plus de 4 mg/l de fluorure en région endémique (figure 8) (Deam, 1934).



Figure 8. Illustration d'une fluorose osseuse de la main au Sénégal.

5.2.3. Le fluorure et le cancer

La possibilité que la fluoration pourrait accroître le risque et de développer un cancer a été soulevée par une série de rapports d'expériences chez la souris (Taylor, 1954; Taylor et al, 1965).et par un rapport en 1975, tendant à démontrer la hausse globale des taux de mortalité par le cancer parmi les 10 plus grandes villes américaines qui ont consommé l'eau fluorée en comparaison avec d'autre 10 plus grandes villes américaines n'ont pas fluorée leurs eaux de consommation (Burk et al, 1975; Yiamouyiannis, 1977). Par ailleurs, des chercheurs Japonais ont montré l'existence d'une corrélation entre le taux de fluorure de riz et la répartition géographique des décès lié au cancer. Ce résultat est rapporté à la quantité d'engrais phosphatés ajoutés sur les rizières. En effet, les engrais contenaient de 0,01 à 9,88% de fluorures (Yeddou, 1995). D'après ces études statistique nous concluons que le fluorure semble contribuer à l'atteinte par le cancer, mais reste incertain à cause des structures diversifiées des populations et de l'existence d'autres causes plus marquantes et plus favorisations pour l'apparition de cette maladie (Oldham et Newell, 1977; Paul et Harrison, 2005).

6. La fluorose, un problème de la santé mondiale

La prévalence de fluorose a augmenté depuis 1945 (Lewies et al, 1996). Parmi les cinquante pays possédant une référence attestant de la présence des concentration en fluor supérieur à 1,5 mg/l, le problème de la fluorose endémique concerne actuellement environ 30 pays répartis à travers les cinq continents. Il est possible que l'ensemble des pays concernés soit encore supérieur à cette estimation. Dans les années quatre-vingt, une estimation montrait déjà que près de 260 millions de personnes dans le monde consommaient une eau contenant plus de 1 mg/l de fluor. De nos jours, la fluorose endémique est un problème de santé effectuant autour de 5 millions d'habitants dans le Mexique (Yeddou, 1995). En Chine, on enregistre environ 38 millions de personnes souffrant de fluorose dentaire et 1,7 millions souffrant de fluorose osseuse plus grave. En Inde, la fluorose affecterait autour de 25 millions de personnes, dont 1 million de fluorose osseuse, soit 4% de la population est atteinte par fluorose aigue (Kumar et al, 1995). En englobant d'autre population comme le Sénégal, le Niger, l'Ethiopie, le Kenya, la Tanzanie et l'Afrique du sud, le Maroc, l'Algérie, la Turquie, l'Argentine, le total de la population mondiale atteinte de fluorose excède les 70 millions (figure 9).

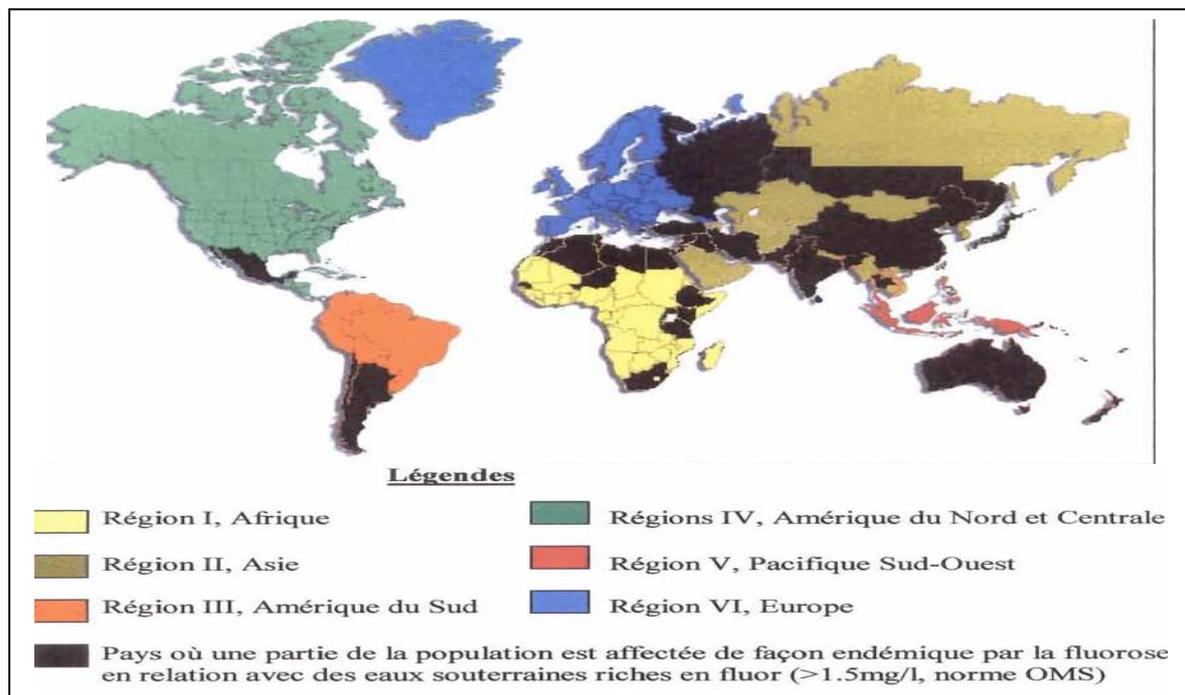


Figure 9. Localisation des 30 pays affectés par la fluorose endémique parmi les 50 répertoriés présentant des teneurs en fluor > 1,5 mg/l (Pierre, 2002).

6.1. Fluorose endémique en Algérie

Malgré le peu de publications dans ce sens, quelques travaux ont confirmé qu'un grand pourcentage d'habitants du sud algérien (figure 10). est atteint par la fluorose endémique (Achour et Yousef, 2001; Safer, 2006 ; Messaitfa, 2008; Saoud, 2009, Lachouri, 2009). Pinet, en 1961, a entrepris une enquête dans la région du Souf. Cette dernière a montré que pratiquement toute la population était atteinte de fluorose dentaire et osseuse 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 de fluor par litre) 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.

Une enquête menée par l'INSP (Institut National de Santé Publique) en 1980 (Aroua, 1981), dont quelques résultats apparaissent dans le tableau 6, a noté que la zone orientale du Sahara septentrional (EL-Oued, Touggourt, Ouargla et Ghardaïa...) sont les plus atteints de fluorose dentaire.

Tableau 6. Pourcentage d'habitants atteints de fluorose dentaire au sud algérien d'après l'INSP (Aroua, 1981)

| Localité | Pourcentage (%) |
|-------------------|-----------------|
| Ouargla | 44 |
| Touggourt (ville) | 18 |
| Djamaa | 36 |
| EL-Oued (ville) | 20 |
| Ghardaïa | 1.3 |
| Laghouat | 3.2 |

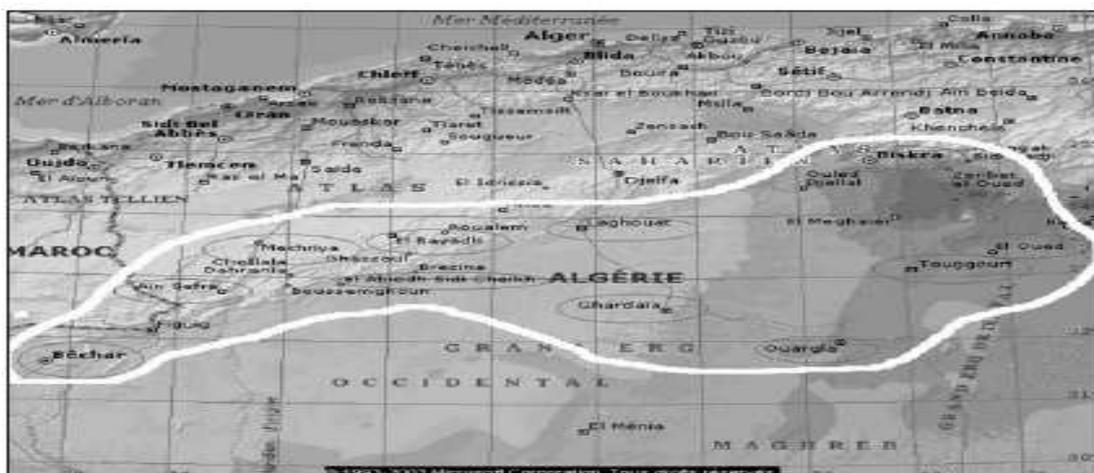


Figure 10. Les villes du sud Algérien représentant un excès en ions fluorures (Taleb, 2005).

7. Normes de teneurs limites en fluor dans les eaux de boisson

7.1. Normes de l'Organisation Mondiale de la Santé (O.M.S)

L'OMS fixa en 1972 la valeur tolérée en fluorure dans les eaux destinées à la consommation à 0,8 mg/l pour les pays chauds et à 1,5 mg/l pour les pays à climat tempéré. Cette différence correspondant au fait que la consommation d'eau pour un individu donné augmente avec la température. Ces normes ont été établies en tenant compte de la température moyenne de l'eau et de l'air. Le taux admissible étant très faible que la température moyenne annuelle est plus élevé (tableau 7 et 8).

Tableau 7. 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 maximales diurnes quotidiennes (°C) | Teneur optimal en fluorures (mg/l) | Teneur maximale admissible en fluorures (mg/l) | Teneur limite en fluorures (mg/l) |
|--|------------------------------------|--|-----------------------------------|
| 10 | 1.000 | 1.074 | 1.640 |
| 10.55 | 0.956 | 1.024 | 1.548 |
| 11.11 | 0.916 | 0.979 | 1.465 |
| 11.67 | 0.888 | 0.940 | 1.393 |
| 12.22 | 0.848 | 0.905 | 1.329 |
| 12.78 | 0.821 | 0.873 | 1.270 |
| 13.33 | 0.796 | 0.844 | 1.218 |
| 13.89 | 0.773 | 0.819 | 1.170 |
| 14.45 | 0.752 | 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 | 0.700 | 0.953 |
| 17.78 | 0.654 | 0.685 | 0.925 |
| 18.33 | 0.640 | 0.670 | 0.897 |
| 18.89 | 0.629 | 0.657 | 0.874 |
| 19.45 | 0.618 | 0.644 | 0.850 |
| 20 | 0.600 | 0.632 | 0.828 |
| 20.55 | 0.597 | 0.621 | 0.807 |
| 21.11 | 0.587 | 0.610 | / |
| 21.66 à 27.77 | / | / | 0.800 |
| 28.33 à 32.22 | / | / | 0.700 |

Tableau 8. Normes OMS de composition de l'eau de boisson en ion fluorure en fonction de la moyenne annuelle des températures maximales quotidiennes de l'air (OMS, 1972).

| Température moyenne annuelle de l'eau à partir maximales diurnes quotidiennes (C°) | Concentration limites recommandées pour les fluorures en mg/l | |
|--|---|------------------|
| | Limite inférieure | Limite supérieur |
| 10.0 à 12.0 | 0.9 | 1.7 |
| 12.1 à 14.6 | 0.8 | 1.5 |
| 14.7 à 17.6 | 0.7 | 1.3 |
| 17.7 à 21.4 | 0.7 | 1.2 |
| 21.5 à 26.2 | 0.7 | 1.0 |
| 26.3 à 32.6 | 0.6 | 0.8 |

7.2. Normes de la communauté Européenne (CE)

La communauté européenne considérée les fluorures comme un élément à contrôler (D.D.A.S.S, 2000). Les normes européennes applicables à l'eau de boisson concernant les fluorures sont de 1,5 mg/l pour une température moyenne de l'air ambiant comprise entre 8 et 12°C, et de 0,7 mg/l pour une température moyenne de l'air ambiant comprise entre 25 et 30°C.

7.3. Normes USA

Les recommandations de PHS pour l'usage du fluorure incluent une concentration optimale ajustée de fluorures dans l'eau potable pour maximiser la prévention de la carie et limiter la fluorose de l'émail. Cette concentration varie de 0,7 à 1,2 mg/l (tableau 8) selon la température quotidienne maximale moyenne de l'air (Djelloul et al, 2006)

Tableau 9. Concentration en ion fluorure dans les eaux de boisson en fonction de la moyenne annuelle des températures maximales quotidiennes de l'air. Norme USA (Raymondm 1997; Meenaksh et Maheshwari, 2006)

| Intervalle de variation de la moyenne annuelle des températures maximale quotidiennes | Concentration en ion fluorure dans l'eau potable (mg/l) | | | |
|---|---|---------|----------|--------|
| | Minimal | Optimal | Maximale | Limite |
| 10 à 12 | 0.9 | 1.2 | 1.7 | 2.4 |
| 12.2 à 15.6 | 0.8 | 1.1 | 1.5 | 2.2 |
| 14.7 à 17.7 | 0.8 | 1.0 | 1.3 | 2.0 |
| 17.8 à 21.4 | 0.7 | 0.9 | 1.2 | 1.8 |
| 21.5 à 26.2 | 0.7 | 0.8 | 1.0 | 1.6 |
| 26.3 à 32.5 | 0.6 | 0.7 | 0.8 | 1.4 |

7.4. Normes Canadiennes

Au Canada, la concentration maximale de fluorures permise en vertu du règlement de la qualité de l'eau potable est de 1,5 mg/l (Gouvernement de Québec, 2001). Les municipalités qui sont inscrites au programme de fluoruration artificielle des eaux de consommation doivent maintenir une concentration optimale en fluorures de 0,7 mg/l (Gouvernement de Québec, 2004). La concentration maximale acceptable proposée par le ministère de la santé Canadienne en 2002 est de 1,5 mg/l.

7.5. Normes Françaises

La norme Française, définies dans le décret du 3 janvier 1989, recommande une teneur en ions fluorures, dans l'eau potable inférieure à 1,5 mg/l pour une température moyenne de l'air ambiant comprise entre 8 et 12°C, et de 0,7 mg/l pour une température moyenne de l'air ambiant comprise entre 25 et 30°C. Pour une température moyenne comprise entre 12 et 25°C, la teneur limite en ion fluorure est calculée par interpolation (D.D.A.S.S, 2000).

7.6. Normes Algériennes

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 (Saoud, 2009).

Chapitre II. Hydrologie et caractéristiques Géographiques de la région d'El-Oued.

1. Situation Géographique

La wilaya d'El-Oued, avec ses 30 communes et 12 daïras, occupe une superficie de 44586 km² avec une population de 652210 habitants (Recensement de 2006), soit une densité de 15 habitants/km². Elle est située au Sud-Est de l'Algérie; limitée à l'Ouest par la wilaya de Djelfa, au sud et au sud Ouest par la wilaya de Ouargla, au Nord par la wilaya de Biskra, de Tébessa et Khenchela et à l'Est par la république Tunisienne (figure 1 et 2).



Figure 11. Situation géographique de la wilaya d'El-Oued.

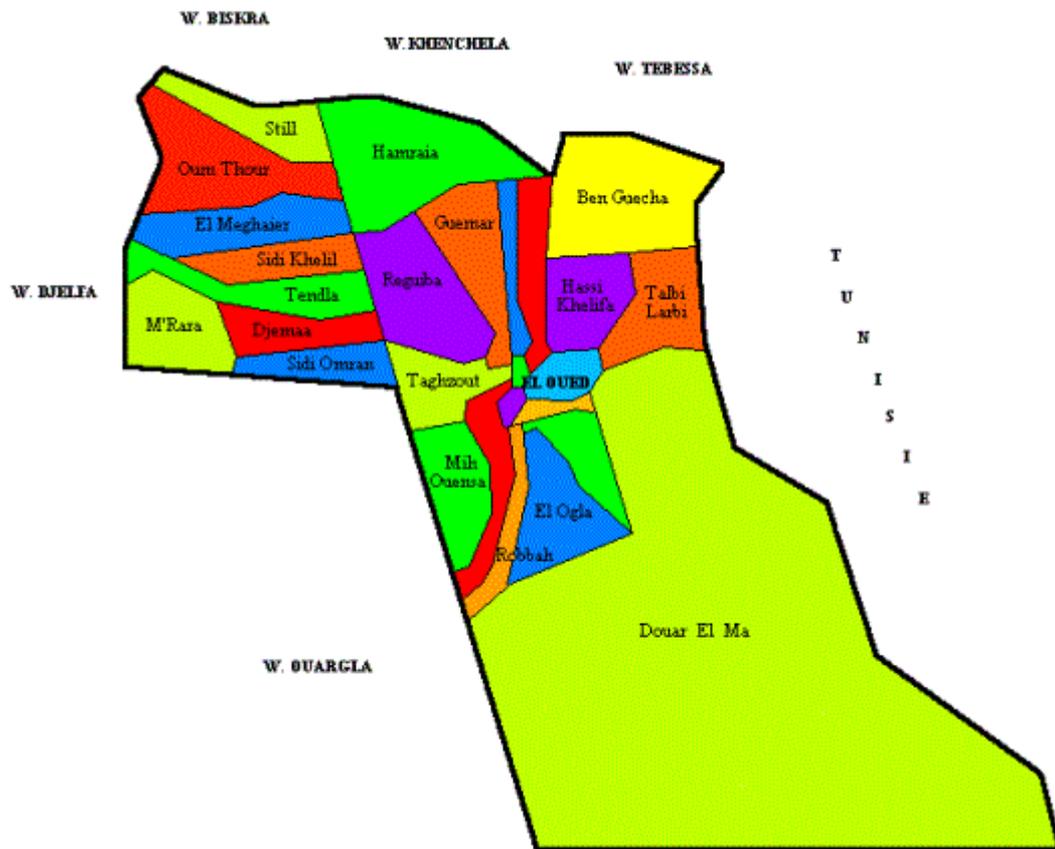


Figure 12. Répartition administrative des communes de la wilaya d'El-Oued (Source A.N.R.H.2005).

L'agriculture et le commerce représentent les principales activités de la population, c'est un centre d'échange commercial très actif grâce à sa position géographique. L'agriculture dominante est le palmier dattier suivie du tabac, les arachides et la pomme de terre. Par ailleurs, la région de Souf a toujours été un centre artisanal, connu particulièrement dans la confection des outils destinés à l'agriculture et les tapis.

2. Hydrologie

Les principaux paramètres climatiques (pluie, précipitations, température, humidité, évaporation et vent) ont été recueillis de l'Office National de la Météorologie (O.N.M) à la station climatologique de l'aérodrome de Guemar. Le tableau 1 montre les données moyennes de température, d'humidité, de précipitation, d'insolation, d'évaporation et de la vitesse de vent enregistrées sur une période de dix ans (1999-2008).

Tableau 10. Données météorologiques moyennes de la région d'El-Oued
(Période 1999 à 2008) (O.N.M, 2008)

| Mois \ Paramètres | Humidité (%) | Température (°C.) | Précipitation (mm) | Insolation (h) | Vitesse de vent (m/s) | Evaporation (mm) |
|-------------------------|--------------|-------------------|--------------------|----------------|-----------------------|------------------|
| Janvier | 64,4 | 10,76 | 12,81 | 238,9 | 2,64 | 76,7 |
| Février | 53,7 | 12,92 | 1,46 | 239,1 | 2,58 | 104,4 |
| Mars | 45,1 | 17,84 | 5,06 | 274,6 | 3,90 | 160,2 |
| Avril | 42,8 | 21,56 | 9,15 | 278,4 | 4,02 | 212,8 |
| Mai | 39,2 | 26,45 | 1,96 | 301,1 | 4,09 | 265,3 |
| Juin | 32,7 | 31,30 | 0,62 | 344,9 | 3,87 | 288,0 |
| Juillet | 30,9 | 34,43 | 0,22 | 347 | 3,59 | 334,4 |
| Août | 34,8 | 33,83 | 2,91 | 327,6 | 3,08 | 280,9 |
| Septembre | 45,6 | 28,67 | 5,21 | 263,6 | 3,28 | 202,3 |
| Octobre | 52,3 | 25,33 | 7,01 | 249,4 | 2,51 | 155,7 |
| Novembre | 59,5 | 16,36 | 7,19 | 226,1 | 2,10 | 107,9 |
| Décembre | 67,7 | 11,65 | 11,25 | 204,5 | 2,32 | 95,8 |
| Moyenne annuelle | 47,3 | 22,59 | 5,41 | 274,6 | 3,16 | 190,36 |

2.1. La température

La région se caractérise par une température moyenne annuelle de 22,59°C. Les mois les plus froids sont Janvier et Décembre avec 10,76 et 11,65°C respectivement. Les températures les plus élevées sont enregistrées aux mois de Juillet (34,43°C) et Août (33,83°C).

2.2. Les précipitations

Les précipitations sont très rares et irrégulières. Le maximum moyen de 12,88 mm s'enregistre au mois de janvier et le minimum (0,62 mm) aux mois de juin et juillet (0,22 mm).

2.3. Humidité relative

L'humidité relative de l'air est faible, de l'ordre de 30,9% en Juillet et atteignant un maximum de 67,7% en décembre. La moyenne annuelle est de 47,3%.

2.4. L'évaporation

L'évaporation est très intense et renforcée par les vents chauds. Elle est de l'ordre de 2284,4 mm/an, avec un maximum mensuel (334,4 mm) au mois de juillet et un minimum (76,7 mm) en janvier.

2.5. L'insolation

L'ensoleillement est de 274,6 h/mois, avec un maximum de 344,9 heures en Juin et un minimum de 204,5 heures en Décembre. La durée d'insolation moyenne annuelle calculée entre 1999 et 2008 est de 3295,2 h/mois, soit 9,02 h/jour.

2.6. Les Vents

Les vents prédominant est de direction Est Nord-Est et rarement d'Ouest et Sud-Ouest, caractérisé par des températures très élevés. Au printemps, les vents sont généralement les plus forts, avec une vitesse allant de 40 à 50 km/h.

3. Géologique et Hydrogéologique de la zone d'étude

3.1. Géologique

La région d'étude est située dans la partie nord de la plate forme saharienne, caractérisée par des formations détritiques particulièrement sableuses. Selon les log-stratigraphique de forage (f1) dans la région de l'Oued Souf (Tableau 2), on constate qu'il existe les différents étages des formations géologiques (ANRH, 2005).

Tableau 11. Log stratigraphique et l'hydrogéologie de forage Barrémien dans la région du Souf (D.W.H., 2004).

| Ere | Etage | Coupe | Profondeur (m) | Description lithologique | hydrogéologie |
|--------------------|--------------|-------------------|-------------------|--|--|
| Quaternaire | | | 00-50 | Sables | Nappe superficielle. |
| | | | | Argiles, évaporites. | Substratum (imperméable). |
| Tertiaire | Mio-pliocène | | 50-300 | Sables. | 1 ^{ère} nappe des sables (Continental Terminal) |
| | | | | Argiles gypseuses | Semi perméable |
| | Eocène | Pontien | 300-640 | Sables, graviers et grès | 2 ^{ème} nappe des sables (Continental Terminal) |
| | | Moyen | | Argiles Lagunaires | Substratum |
| | | Inférieur | | Dolomies et calcaires. | Nappe des calcaires (Continental Terminal) |
| | Secondaire | Crétacé Supérieur | Sénonien calcaire | 640-740 | Calcaires gris et argileux. |
| Sénonien lagunaire | | | 740-840 | Evaporites, argiles | Substratum |
| Crétacé moyen | | Turonien | 840-1110 | Dolomite beige, microcristalline. | |
| | | Cénomanién | 1110-1270 | . Argile, marnes | Substratum |
| Crétacé inférieur | | Vraconien | 1270-1374 | Calcaire gris argileux, dolomie. | |
| | | Albien | 1374-1498 | Sables et grès | Nappe Albienne (Continental Intercalaire) |
| | | Aptien | 1498-1589 | Dolomie-Calcaire-Marne. | |
| | | Barrémien | 1589-1850 | Gris Dolomie-Calcaire, sable avec intercalation de sable | Nappe Barrémien (Continental Intercalaire) |

3.2. Données hydrogéologiques

La wilaya d'El Oued se subdivise en deux vallées distincts: Souf et Oued Righ Nord. Elles présentent des potentialités en eau assez importantes, représentées par trois types d'aquifères, l'un libre correspondant à la nappe phréatique, les autres sont captifs, correspondant aux nappes du complexe terminal et du continental intercalaire (ANRH, 2005).

3.2.1. Région du Souf

La région du Souf regroupe toute la vallée du Souf y compris les régions de Ben Guecha, Taleb Larbi et Douar El Ma. Elle est limitée au Nord par le chott Melghir et le chott Merouane, au Sud par l'extension de l'Erg oriental, à l'Ouest par l'Oued Righ et à l'Est par la frontière tunisienne. Les potentialités en eau dans cette grande région sont de l'ordre de 318 Hm³/an.

i. La nappe phréatique

Cette nappe se caractérise par une profondeur moyenne de 40 m et s'étend sur toute la région du Souf. Par ailleurs, cette nappe a engendré un problème néfaste (remontée des eaux) pour l'environnement de certaines zones de la vallée.

ii. La nappe du Complexe Terminal (CT)

Cette nappe est captée à une profondeur comprise entre 200 et 500 m. Le nombre de forages exploités pour l'irrigation et l'alimentation en eau potable est de 187 forages avec un débit d'exploitation moyen par forage allant de 25 à 35 l/s. Le débit total pompé en 2004 est de 61 Hm³/an. Le niveau hydrostatique, selon les zones, fluctue entre 10 et 60 m. La salinité de l'eau oscille entre 2 et 3 g/l.

iii. La nappe du Continental Intercalaire (CI)

Trois forages exploitent cette nappe, dont deux destinés à l'alimentation en eau potable et un pour l'irrigation. Ces nappes sont captées à 1900 m. Le résidu sec varie entre 2 à 3 g/l avec une température de plus de 60°C. Le débit extrait, en 2004, sur toute la vallée est de l'ordre de 10,09 Hm³/an.

3.2.2. Région d'Oued Righ

Cette région regroupe les agglomérations de Djamâa, d'El Meghaier, de Still et d'El Hamraia. Les ressources en eau sont évaluées pour les deux aquifères (CT et CI) à 278 Hm³/an, soit respectivement 188 et 90 Hm³/an. La région Nord de la vallée de l'Oued Righ se distingue par une surexploitation de ses ressources souterraines, le Complexe Terminal notamment, pour plus de 74 Hm³/an. Il est à rappeler que dans cette région le problème d'excès d'eau et des sels dans les sols agricoles se pose avec acuité. A titre d'information le canal de Oued Righ fait transité un débit d'environ 5 m³/s, soit plus de 150 Hm³/an, qui se jettent dans le chott Merouan.

i. la nappe phréatique

Cette nappe à faible profondeur est constituée essentiellement de sable très perméable. Elle est alimentée par les eaux d'irrigation excédentaires. Les analyses chimiques des eaux de la nappe phréatique montrent qu'elles sont très salées. Cette salinité oscille entre 2 et 36 g/l. La conductivité électrique des eaux est comprise entre 6 et 16 mS/cm.

ii. La nappe du Complexe Terminal

La nappe du Complexe Terminal est exploitée par 537 forages, de profondeur allant de 250 à 400 m et d'un débit moyen compris entre 25 et 45 l/s par forage. Le niveau hydrostatique est situé entre 10 et 20 m. La salinité varie, selon les zones, entre 2 et 4 g/l et peut atteindre les 6 g/l dans certains endroits. Le débit extrait à la fin de l'année 1998 est de 262 Hm³/an. Du point de vue qualitatif, le faciès chimique dominant des eaux de la nappe est de type sulfaté magnésien et présentent un variant entre 1,6 à 2,7 g/l. Notons que dans la vallée de l'Oued Righ, les eaux de cette nappe sont plus chargées, les résidu sec oscillent entre 3,5 et 4,5 g/l.

iii. La nappe du Continental Intercalaire

Dans cette zone région, la nappe est capté par 17 forages, dans 08 sont en service, avec un débit moyen oscillant entre 150 et 180 l/s par forage. La profondeur de cette nappe est de 1800 à 2100 m. La salinité varie entre 2 et 3 g/l de résidu sec selon les zones. Cette nappe est utilisée uniquement pour l'alimentation en eau potable dans la région de Djamâa. La température de l'eau est de plus de 60°C. Les eaux de cet aquifère présentent un résidu sec variant entre 1,8 à 2,1 g/l. Le faciès chimique dominant est de type sulfaté magnésien au Sud, tandis qu'au Nord, il est sulfaté sodique.

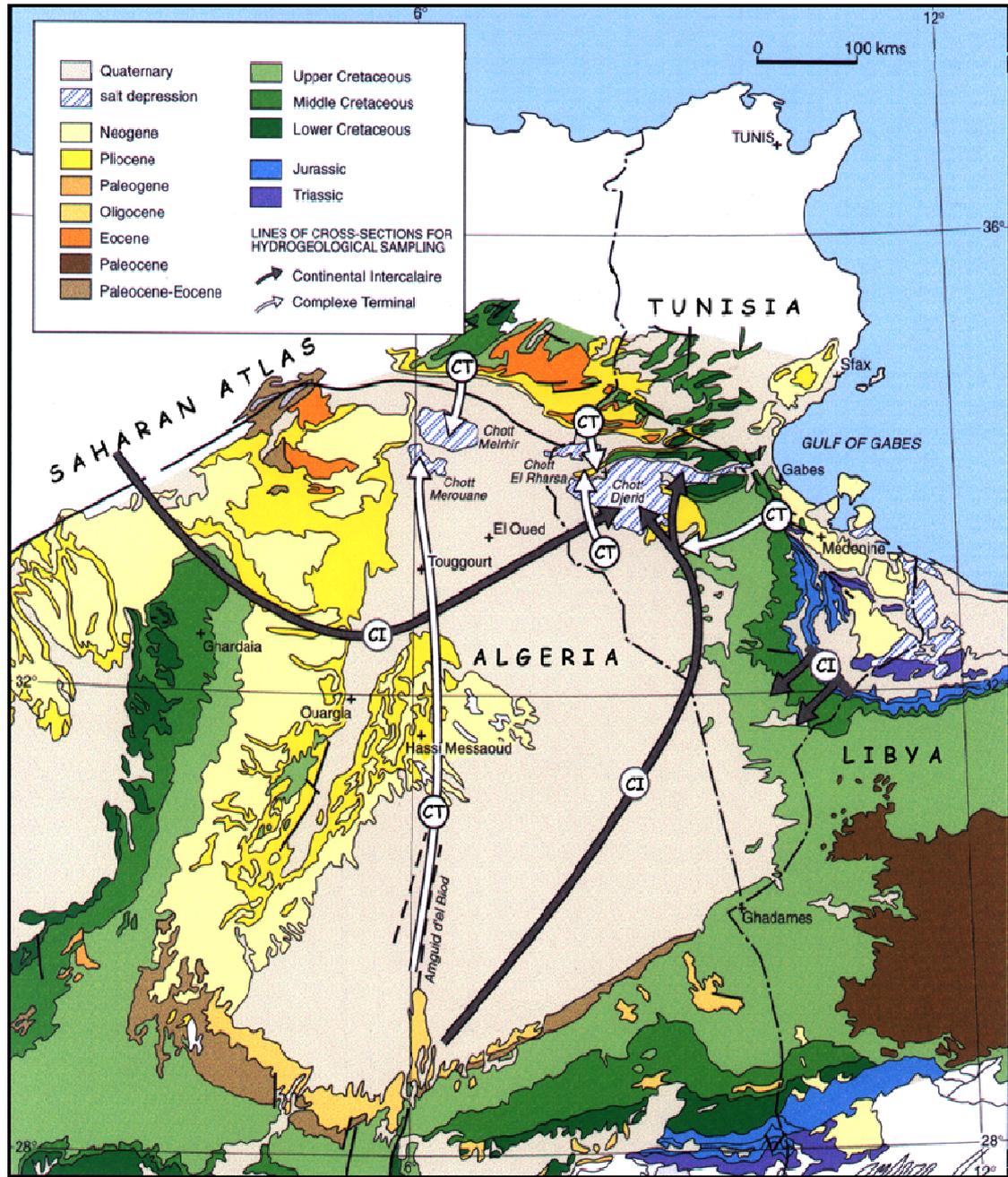


Figure 13. Carte géologique avec le sens d'écoulement des nappes de (CT) et de (CI) dans le Sahara Septentrional (Unisco, 1972), modifiée par Gendouz et al., (2003)

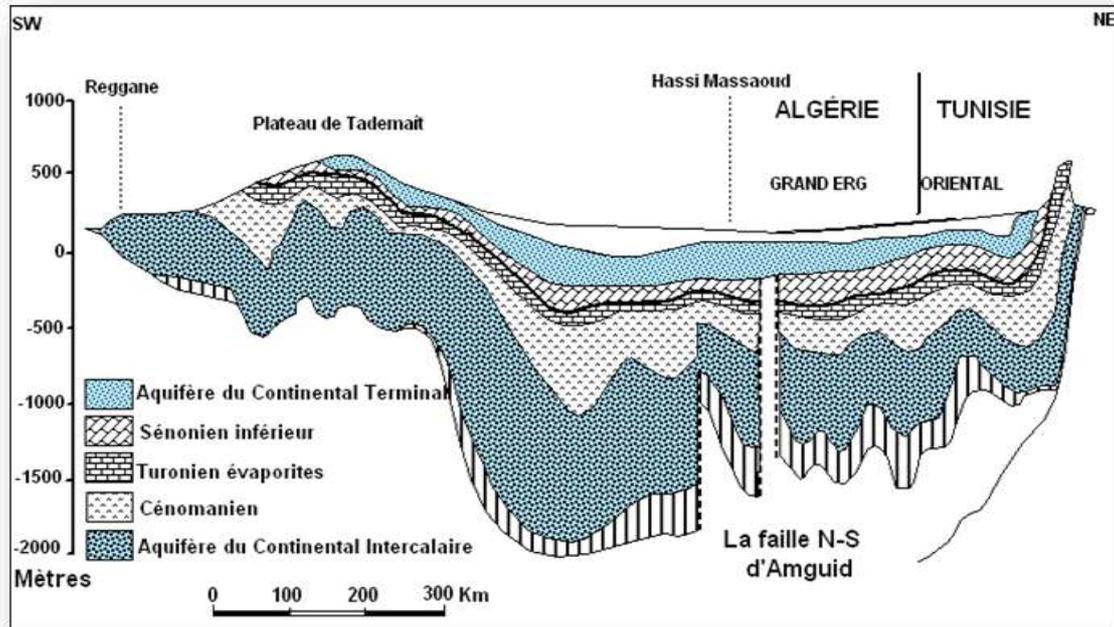


Figure14. Coupe hydrogéologique de Sahara Septentrionale (Cornet, 1964)

Chapitre III. Procédés de défluoruration des eaux

LES TECHNIQUE DE DEFLUORURATION

Dans de nombreux pays, plusieurs procédés de défluoruration ont été retenus et leurs optimisation ont été développés soit à l'échelle du laboratoire, sur station pilotes ou même à l'échelle industrielle. L'efficacité de ces procédés sont variable selon la nature du procédé et les caractéristiques de l'eau à traiter. Les techniques les plus reconnues mettent en évidence des phénomènes d'adsorption, de précipitation, d'échange d'ions et les techniques membranaires et électrochimiques.

1. Procédés de précipitation

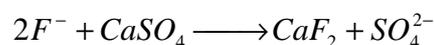
Ces procédés sont basés sur la formation de précipités ou d'adsorption du fluorure sur les précipités formés en ajoutant à l'eau traiter un agent défluorant adéquat.

1.1. Précipitation chimique à la chaux

Les premiers travaux dans ce domaine (Boruff, 1934 ; Scott et al, 1937) montrent que le fluorure pouvait être éliminé partiellement par utilisation de la chaux. Ceci a été mis en évidence lors de l'analyse des échantillons d'eau après traitement d'adoucissement à la chaux au niveau des stations installées aux USA.

Pour les effluents industriels, les fluorures sont éliminés soit par le traitement au sulfate de calcium CaSO_4 , par le chlorure de calcium CaCl_2 suivi d'une étape de neutralisation par l'ajout de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Rabosky et al, 1975; Edgar, 1977; Sebastien, 2002) ou par le traitement à la chaux seule (Achour et Youcef, 2001)

L'introduction de ces sels aboutit à la réaction de précipitation des fluorures sous forme du précipité peu soluble CaF_2 (Edgar, 1977) selon la réaction :



Benefield et al, (1982) ont développé une relation donnant la concentration résiduelle d'ions fluorures en fonction du pH et de la concentration résiduelle d'ions calcium :

$$[F^-] = \left(\frac{10^{-10.4}}{[Ca^{+2}]} \right)^{1/2} \left[1 + 10 \times [Ca^{+2}] + 1500 [H^+] + 5850 \left(\frac{10^{-10.4}}{[Ca^{+2}]} \right)^{1/2} \times [H^+] \right] \quad (1)$$

Toutes les concentrations sont exprimées en moles/l.

Cette technique ne permet pas d'obtenir une concentration en ions fluorures conforme avec les limites de potabilité des eaux lorsque la dureté calcique est inférieure à 200 mg/l.

La quantité résiduelle d'ions fluorures est une fonction de la solubilité de la fluorine. Le niveau théorique d'abattement correspond à la limite de solubilité de CaF_2 qui est de l'ordre de 16 mg/l à 20°C soit 8 ppm de F^- . (Produit de solubilité de la fluorine : $K_{ps}(20^\circ C) = 4.10^{-11}$).

Rappelons que l'inconvénient majeur avec cette technique est la faible solubilité de l'hydroxyde de calcium qui requiert un excès de produit chimique pour obtenir une précipitation complète.

En Algérie, les quelques rares travaux expérimentaux réalisés sur des eaux du sud ont montrés l'efficacité de la défluoruration des eaux par précipitation chimique à la chaux (tableau 12). Cependant cette technique mène à une utilisation des fortes doses de chaux pour atteindre des teneurs en fluorure acceptable (Youcef et Achour, 2001).

Tableau 12. Défluoruration des eaux de certaines régions du Sud Algérien

| Paramètre physico-chimique | El-Oued (Ville) | | Biskra (Doucen) | |
|----------------------------|-----------------|-------------|-----------------|-------------|
| | Eau brute | Eau traitée | Eau brute | Eau traitée |
| Dose de chaux (mg/l) | 0 | 300 | 0 | 400 |
| Fluorure (mg/l) | 1,92 | 0,63 | 2,61 | 0,41 |
| Magnésium (mg/l) | 125 | 102 | 134 | 82 |
| pH | 7,8 | 10,7 | 7,39 | 10,42 |

1.2. Coagulation floculation

Plusieurs études (Scott et al, 1937; Mazounie et Mouchet, 1984; N'dao et al, 1992; Youcef et Achour, 2001) ont montré l'efficacité du sulfate d'aluminium pour un traitement spécifique tel que la défluoruration des eaux. Le procédé est basé sur l'hydrolyse du sulfate d'aluminium et la formation d'un précipité $Al(OH)_3$ ayant la capacité d'adsorber les ions fluorure. La capacité de fixation du fluorure sur l'hydroxyde d'aluminium, définie en mg de

fluorure fixé par mg d'aluminium dosé, augmente avec la teneur en fluorure de l'eau brute pour une concentration en aluminium constant (Mazounie et Mouchet, 1984).



L'affinité du fluorure 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 gr par gr de F⁻ à éliminer) étant très importantes (Tabouche, 1999). Ce traitement ne peut atteindre un bon rendement de défluoruration que dans un gamme de pH situant entre 6 et 7,5 et nécessite des doses élevées en sulfate d'aluminium, ce qui risque d'augmenter les teneurs en sulfate dissous dans l'eau traitée (Edgar, 1977; Lagaude et al., 1988; Youcef et Achour, 2001). D'autre part, ce procédé ne peut être économiquement envisagé que pour des eaux brutes ne présentant que de faible teneur en fluorure (Tabouche, 1999; Youcef et Achour, 2001). Une étude antérieure (Youcef et Achour, 2001) réalisée sur des eaux souterraines du sud algérien, a permis de montrer que ce procédé peut atteindre des teneurs résiduelles en fluorure largement inférieures aux normes (tableau 13).

Tableau 13. Qualities des eaux défluorées par le sulfate d'aluminium

| Paramètre physico-chimique | El-Oued | |
|------------------------------------|-----------|-------------|
| | Eau brute | Eau traitée |
| Dose du sulfate d'aluminium (mg/l) | 0 | 300 |
| Fluorure (mg/l) | 2,16 | 0,83 |
| pH | 7,39 | 5,9 |
| TH (°F) | 214 | 197 |
| Sulfate (mg/l) | 1833 | 1933 |
| Aluminium (mg/l) | 0,05 | 0,15 |

2. Procédé d'adsorption

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 (3Ca₃(PO₄)₂, CaCO₃) où l'ion carbonate peut être remplacé par les ions fluorure pour donner une fluoroapatite insoluble, mais également

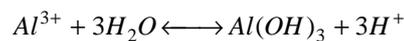
sur l'alumine, le charbon actif, la chaux enrichie de magnésie, et aussi des poudres ou des charbons d'os (tableau 14) (Maxime et al, 2006).

Tableau 14. Capacités de défluoruration de différents adsorbants chimiques (Raymond,1997).

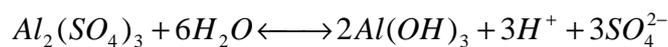
| Matériaux | Hydroxyde d'aluminium | Charbon actif | Apatite | Charbon d'os | Alumine activée |
|---|-----------------------|---------------|---------|--------------|-----------------|
| Capacité utile (g/l de F ⁻ par gr de matériau) | 0,05 | 0,2 | 0,3 | 1,0 | 3,3 |

2.1. Alumine activée

Les travaux de Boruffe, (1934), ont été les premiers à étudier les propriétés défluorurantes de l'alumine activée. Ce produit est constitué à 92% de Al₂O₃. Ce produit, très apprécié pour ces propriétés dessicatives, se présente sous la forme d'un matériau granulaire utilisé en filtration, la vitesse de filtration est fonction de la concentration de fluorure à éliminer, à raison de 6 à 20 m/h pour des concentration de 5 à 15 mg/l respectivement (Barbier et Mazounie, 1984). Le produit saturé sera soit régénéré à la soude caustique à 1 g/l puis neutralisé à l'acide sulfurique, soit au sulfate d'aluminium ou à l'acide sulfurique seul (Gordon et al, 1985). Quand 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 à:



ce qui provoque une acidification de la solution et une augmentation de la teneur en sulfate. Il y a co-précipitation de l'hydroxyde formé avec le fluorure d'aluminium, avec formation d'un oxy-fluorure d'aluminium du type AlOF; on peut aussi former Al₆OH₁₅F₃ (Saoud, 2009). Par ailleurs, avec le poly sulfate d'aluminium (WAC) qui est déjà partiellement hydrolysé, l'augmentation de la salinité et de l'acidité est moins importante:



L'efficacité de la rétention des ions fluorure par l'alumine activée, dépend des caractéristiques chimiques de l'eau, tel que la dureté, les bicarbonates et la présence de la silice et du bore. Cette capacité de rétention allant de 0,3 à 45 gr d'ion F⁻ par litre. Lors du traitement et afin d'éviter la

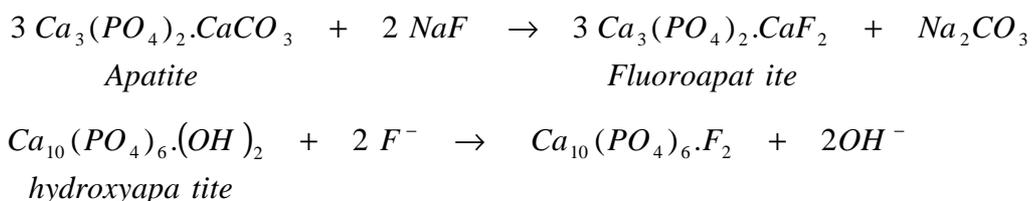
compétition des ions HCO_3^- avec les ions F^- sur les sites d'adsorption, le pH de l'eau brute doit être ramené entre 5 et 6 par addition de l'acide sulfurique (Barbier et Mazounie, 1984). De nombreuses études (Barbier et Mazounie, 1984; Pontié et al, 1996) ont mis en évidence, en comparaison avec les autres procédés de défluoruration, les avantages de l'alumine activée sur l'élimination des ions fluorures. Cependant, ce procédé semble coûteux du fait des traitements complémentaires que l'on doit effectuer.

2.2. Le charbon Actif

L'application de ce procédé de défluoruration peut donner un bon rendement (Barbier et Mazounie, 1984; Rao Nagendra, 2003). Il élimine les impuretés de l'eau en les fixant et en les faisant s'accumuler à sa surface. Le processus de sorption est très dépendant du pH et est efficace à un pH inférieur à 3,0, et il y a peu de déménagement à pH neutre de 7,0 (Srimurali et al, 1998). Le charbon activé utilisé dans le traitement des eaux est surtout produit à partir du charbon du coke ou de la lignite (Raymond, 1997).

2.3. Filtration sur phosphate tricalcique

Ce procédé a été largement utilisé aux Etats Unis d'Amérique (Sorg, 1978). Le mécanisme se résume en un échange d'ions entre l'ion fluorure et l'ion carbonate ou hydroxyde de l'apatite ou l'hydroxyapatite selon les équilibres suivants (Adler et Kleing, 1938) :



Le produit utilisée sont soit naturels (poudre ou cendre d'os) ou synthétiques préparés au sein de l'eau par mélange contrôlé d'acide phosphorique et de la chaux (Dégrémont, 1989). Ce produits synthétiques peuvent être utilisés en poudre ou en grains de 0,3 à 0,6 mm confinés dans un filtre (gravitaires ou sous pression). Il possède une capacité de rétention est évaluée de 700 mg F/l (Rao Nagendra, 2003). Ce procédé présente les inconvénients suivants :

- plus coûteux et moins efficace que le traitement par alumine activée (Barbier et Mazounie, 1984). Le matériau sera régénéré périodiquement avec de la soude caustique et rincé à l'acide. Les eaux de régénération devront être récupérées puis traitées séparément (Adler et Kleing, 1938).

- l'agrégation du phosphate dans l'eau traitée. Par ailleurs, certaines études (Chikude et al., 1987), montrent que la présence des anions (SO_4^{2-} , $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$, ClNO_3^-) entraîne une diminution de la capacité de fixation .

2.4. Adsorption sur les argiles

L'intérêt accordé, ces dernières années, à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence de charges électriques et surtout la capacité d'échange des cations interfoliaires (Bouras, 2003). Les argiles ont la propriété d'adsorber certains anions et cation et de les retenir dans un état où ils sont échangeables avec d'autres ions en solution. Certain pays tels que l'Inde (OMS, 1986), ont adopté la défluoruration des eaux au moyen de petites installations domestiques en utilisant de l'argile. Au Sri Lanka (Padmasiriet al.; 1995), on a utilisé des filtres contenant une argile produite localement, riche en fer ,des silicates d'aluminates et hemates, cuite à une température peu élevée.

Chidambaram et al. (2003) ont testé l'élimination des ions fluorures par adsorption sur des matériaux naturels comme le sol rouge, le charbon de bois, la poudre de brique et la serpentine dont la composition correspond à la formule $\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$. En effet, 25 gr de chaque matériau ont été introduits séparément dans une colonne afin de teste leur capacité d'adsorption en fonction du temps de filtration, 10 mg/l de fluorures sont passés à travers la colonne et les résultats révèlent que le sol rouge possède une meilleur capacité de défluoruration (0,1 mg/l de fluorure résiduel après 30 min de contact), les autres sont obtenu après 30 minutes de l'essai. Le résultat d'une étude comparative entre la capacité de défluoruration de deux types de serpentine (verte et jaune) sont regroupés dans le tableau 15.

Tableau 15. Variation du fluorure et du pH de traitement de l'eau par serpentine (Rao Nagendar, 2003)

| Type de serpentine | Verte | | | | | | Jaune | | | | | |
|--------------------------|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-------|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 0 | 10 | 20 | 40 | 60 | 80 | 0 | 10 | 20 | 40 | 60 | 80 |
| dose de serpentine (g/l) | 0 | 10 | 20 | 40 | 60 | 80 | 0 | 10 | 20 | 40 | 60 | 80 |
| fluorure résiduel (mg/l) | 6,2 | 4,8 | 4,2 | 2,6 | 2,5 | 1,6 | 6,2 | 4,6 | 3,7 | 2,7 | 2,2 | 1,8 |
| pH | 8,8 | 8,4 | 8,6 | 8,7 | 8,8 | 8,9 | 8,4 | 8,4 | 8,6 | 8,8 | 8,8 | 8,9 |

3. Procédés membranaires

Les techniques à membranes sont beaucoup plus faciles à mettre en œuvre et présentent des capacités de production bien plus meilleures mais restent difficilement utilisables pour les pays en voie de développement du fait de leur coût très élevé et de leur manque de maîtrise de ces technologies. Dans le sud Algérien, nous pouvons citer le cas de la station de déminéralisation des eaux de consommation de Ouled Djilal (Biskra), et les procédés d'osmose inverse, d'électrodialyse ont montré leurs limites de fonctionnement.

3.1. L'osmose inverse

L'osmose, et connu depuis le 18^{ème} siècle et n'a vu ses applications, que dans la deuxième moitié du 20^{ème} siècle (Maxime, 1996). C'est un procédé membranaire qui permet le passage de l'eau du milieu la plus concentrée vers la moins concentrée sous l'effet d'un gradient de pression. Cette dernière doit être supérieure à la pression osmotique qui s'exerce de part et d'autre de la membrane (Kemmer, 1984).

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 Floride aux USA. Les données de ces installations indiquent une production des eaux d'alimentation contenant respectivement 0,4 et 0,8 mg/l de fluorure alors qu'elles contenaient avant traitement entre 2 et 2,2 mg/l (D.N.H.W, 1993).

Par ailleurs, ce procédé exige un prétraitement des eaux afin d'éviter les problèmes de colmatage des membranes et des filtres. L'osmose inverse entraîne des coûts de traitement importants, et s'avère souvent inaccessible aux pays en développement.

3.2. Nanofiltration (osmose inverse à basse pression)

La nanofiltration se situe sur une échelle de taille, entre l'osmose inverse et l'ultrafiltration (Rumeau, 2004). C'est un procédé membranaire qui permet, comme en osmose inverse, la rétention des sels minéraux avec une pression de fonctionnement plus faible (<20 bars) (Garmes et al, 2002) Les membranes de la nanofiltration, que l'on peut qualifier de semi-denses, présentent des diamètres de pores de l'ordre du nanomètre. La nanofiltration permet de défluorer sélectivement les eaux saumâtres, en éliminant préférentiellement les fluorures par

rapport aux autres sels, en particulier les chlorures (Rumeau, 2004). Une étude menée sur des eaux saumâtres au Sénégal (Pontie et al., 1996), a montré que la comparaison des résultats obtenus en osmose inverse et nanofiltration (tableau 16) met bien en évidence une déminéralisation plus poussée en osmose inverse. Il peut être nécessaire de reminéraliser l'eau. Ainsi, la nanofiltration est apparue un procédé beaucoup plus économique que l'osmose inverse, elle effectue un déssalement partiel et il n'est pas nécessaire de reminéraliser l'eau pour qu'elle soit potable.

Tableau 16. Résultats du traitement par nanofiltration d'une eau saumâtre fluorurée (Pontie et al, 1996).

| | TH (⁰ F) | pH | Cl ⁻ (mg/l) | F ⁻ (mg/l) |
|----------------------|----------------------|------|------------------------|-----------------------|
| eaux brutes | 44,5 | 7,75 | 600 | 0,84 |
| après osmose inverse | 0 | 6,04 | 7 | 0,15 |
| après nanofiltration | 1,9 | 7 | 112 | 0,59 |

3.3. Electrolyse

L'électrodialyse est une technique séparative, les espèces ionisées minérales ou organiques dissoutes, telles que sels, acides ou bases, sont transportées sous l'action du champ électrique perpendiculairement au plan des membranes et au sens de circulation des solutions (Hichour, 1998). Grâce à la disposition alternée des membranes échangeuses d'anions (MEA) et de cations (MEC), les cations migrent vers la cathode en traversant les MEC et sont arrêtés par les MEA. De même, les anions migrent vers l'anode en traversant les MEA et sont stoppés par les MEC. Il en résulte une diminution de la concentration en espèces ioniques dans certains compartiments (diluât) et une augmentation dans les autres compartiments adjacents (concentrât) (Hichour et al, 1999) (figure 15). Cette technique a été la première utilisée dans les années 60; elle est surtout intéressante pour le traitement des eaux saumâtres. En effet, le coût énergétique de l'électrodialyse est directement fonction de la quantité de sel à éliminer. Jusqu'ici, les membranes classiques d'électrodialyse avaient une plus grande affinité pour les ions chlorure que pour les ions fluorure, ce qui limitait leur application à la défluoruration des eaux saumâtres car, avant d'enlever un seul équivalent d'ions fluorure, il fallait éliminer tout les ions chlorure de la solution à traiter, ce qui impliquait une étape de reminéralisation supplémentaire. Aujourd'hui, l'affinité chimique des membranes est à l'avantage des ions chlorure qui les traversent de préférence aux ions fluorure qui sont mieux retenus (Maxime et al, 1996).

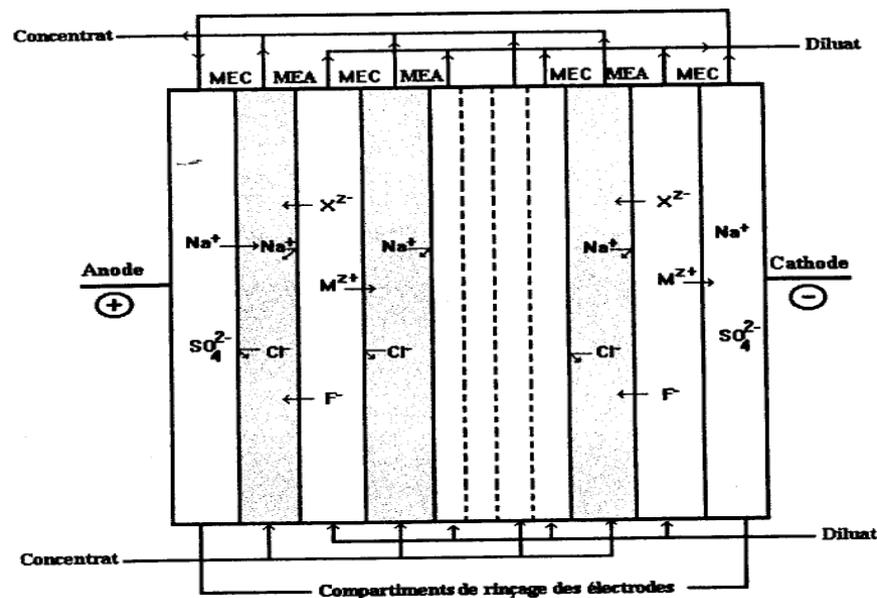


Figure 15. Représentation schématique du procédé d'électrodialyse

3.4. Dialyse de Donnan

La dialyse repose sur la diffusion à travers une membrane de solutés ionique ou non, présents initialement de part et d'autre de cette barrière à des activités différentes, lorsque la membrane échangeuse d'ions utilisée est imperméable aux co-ions (ions de même signe de celui des sites), le transport ne peut avoir lieu que si des charges de même signe s'échangent entre les deux solutions et traversent la membrane en des sens opposés, on parle alors de dialyse de Donnan (Hichour, 1998). Seul les ions de même charge s'échangent en sens opposé à travers la MEI si la membrane est idéale. La membrane constitue la force motrice au transfert des ions X^{Z-} et F^- . Il est donc nécessaire d'utiliser une solution d'activité initiale nettement plus élevée dans le receveur (R), généralement 100 fois plus concentrée que la solution initiale dans l'alimentation (A) (Hichour et al, 1999).

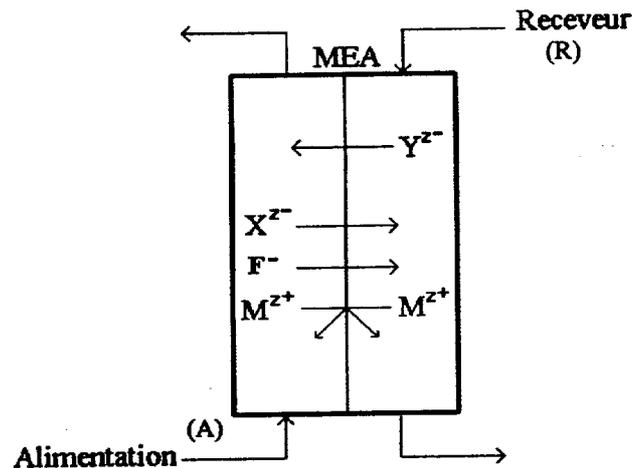


Figure 16. Représentation schématique de la dialyse de Donnan

L'électrodialyse et la dialyse de Donnan apparaissent comme des techniques de défluoruration envisageables, compte tenu de la simplicité de leur mise en œuvre et de leur adaptabilité aux différents sites d'implantation (Hichour, 1998). Les travaux de Hichour et al, (1999), dont le but de comparer les performances de deux procédés membranaires, montrent que la teneur en fluorure d'eaux naturelles à une valeur conforme aux normes peut être obtenue par dialyse de Donnan et électrodialyse. Les résultats du tableau 17 montrent que l'électrodialyse abaisse la teneur de tous les ions minéraux et conduit à une diminution de la déminéralisation partielle de 70% et à un adoucissement de l'eau. Par contre, la dialyse de Donnan entraîne une légère augmentation de la minéralisation initiale, évaluée à 10%, et ne modifie pas la dureté ; elle est plus adaptée au traitement d'eaux peu minéralisées. Elle semble donc difficilement adaptable aux eaux souterraines du Sahara septentrional algérien. La dialyse de Donnan induit une décarbonatation et une désulfatation, mais également une augmentation non négligeable de la concentration en chlorures.

Tableau 17. Composition initial et finale de l'eau modèle traitée par dialyse de Donnan et Electro dialyse (Hichour et al, 1999)

| Paramètres physico-chimiques | Eau modèle initiale | Dialyse de Donnan | Electrodialyse |
|---|---------------------|-------------------|----------------|
| Conductivité à 20 ⁰ C(ms/cm) | 1,94 | 2,43 | 0,67 |
| pH | 8,15 | 7,33 | 7,13 |
| Concentration (mg/l) | | | |
| F ⁻ | 9,5 | 1,31 | 1,37 |
| Cl ⁻ | 355 | 720,6 | 18,1 |
| HCO ₃ ⁻ | 174,46 | 174,46 | 12,8 |
| SO ₄ ²⁻ | 288 | 288 | 224,6 |
| Na ⁺ | 241,5 | 241,5 | 110,6 |
| K ⁺ | 19,5 | 19,5 | 0,56 |
| Ca ²⁺ | 120 | 120 | 6 |
| Mg ²⁺ | 24 | 24 | 3,6 |

4. Procédés électrochimiques

Le développement de l'électricité comme nouvelle source d'énergie, l'aspect non polluant et les facilités d'automatisation quelle apporte, ont amené les industriels et les chercheurs, à préconiser dans beaucoup de cas, l'utilisation des procédés électrolytiques pour le traitement des eaux.

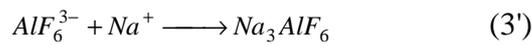
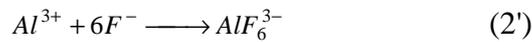
4.1. Eléctrosorption

L'électrosorption est un phénomène de surface caractérisé par une adsorption en solutions dans lesquelles, la quantité de produits adsorbée dépend du potentiel électrochimique appliqué à l'adsorbant ou bien c'est une adsorption en présence d'un voltage (Lounici, 2002). La défluoruration des eaux potables par électrosorption est une technique récente qui a été étudié dans le but de réduire les coûts.

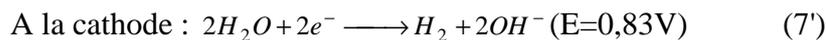
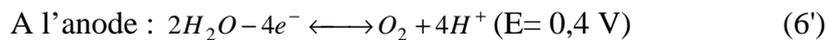
4.2. L'électrocoagulation

Une nouvelle méthode électrochimique utilisant des électrodes en aluminium, a été appliquée par (Mameri et al, 1998) dans le Sud d'Algérie. Le mécanisme proposé était que la dissolution de l'anode d'aluminium qui produit les ions Al³⁺. Qui, au lieu pH sont transformées, dans une première étape à hydroxyde d'aluminium Al(OH)₃, et enfin à polymérisé à Al_n(OH)_{3n} (équation 1,4 et 5). Celui-ci a composé une forte affinité pour fixer les ions fluorure. La seconde

hypothèse était que les ions Al^{3+} sous forte concentration de fluorure rencontré près de l'anode peut être poussé à la formation de $Al(F)_6^{3-}$, qui pourrait être transformé en sel insoluble Na_3AlF_6 par les ions de sodium (équation 2' et 3') (Mameri et al.,1998).



Au cours du traitement des eaux fluorurées, des micro-bulles d'oxygène et d'hydrogène s'observent suivant les réactions :



En remontant à la surface, ces bulles finement divisées, ($< 10 \mu\text{m}$) 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. 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^{-} ($>100 \text{ mg/L}$) serait envisageable par les traitements chimiques, alors que pour le traitement des eaux potables, d'autres techniques sont recommandées, en particulier les techniques à membranes, et plus spécialement la nanofiltration (Mameri et al.,1998). Les résultats du tableau 18 présentent des exemples d'utilisation de l'électrocoagulation.

Tableau 18. Influence de la concentration d'ions fluorures sur temps d'électrocoagulation.
(Mazihgi, 1997)

| Caractéristique | I= 72.2 A/m², S/V= 6.4 m² /m³, d = 2 cm, T=20 °C | | | | | | | | | | | |
|----------------------------------|--|------|------|-------|-------|-------|---------------------------|------|------|------|-------|-------|
| | | | | | | | | | | | | |
| Fluore résiduel (mg/l) | 2,4 | 1,53 | 1 | 0,7 | 0,76 | 0,8 | 2,43 | 1,33 | 0,55 | 0,73 | 0,76 | 0,76 |
| Temps d'électrocoagulation (min) | 0 | 3,10 | 7,93 | 12,06 | 17,93 | 21,03 | 0 | 1,7 | 4,47 | 8 | 10,58 | 17,06 |
| Type d'électrode | Bipolaires mode continu | | | | | | monopolaires mode continu | | | | | |

I: densité de courant, **S/V:** surface volumique, **d:** distance inter-électrode, **T:** température

Le tableau 19 présente les principales caractéristiques des différentes méthodes d'élimination des fluorures (Sorlini et al, 2005).

Tableau 19. Principales caractéristiques des différentes méthodes d'élimination des fluorures (Sorlini et al, 2005).

| Technique | Rendement réalisable | Limites d'application | | Coût principal |
|--|--|---|---|---|
| | | qualité de l'eau (s'ingérer) | complexité technologique et de gestion | |
| osmose inverse | >80% | l'encrassement des sources encrassement de la membrane prolifération microbologique | membrane; prétraitement et poste traitement; pompage à haute pression; Un personnel qualifié, l'élimination de concentration | énergie; additives chimiques; prétraitement et poste traitement; entretien; pièces. |
| nanofiltration | 60%-80% selon les paramètres de travail (pression transmembrane, flux imprégnée etc...) | comme osmose Cl ⁻ entraver le retrait des fluorures | membranes sélectives à fluorures; comme le traitement par l'osmose (pas d'étapes de reminéralisation élimination de concentration | énergie contenue comparée de l'osmose (basse pression) |
| électrodialyse | variable selon le temps de processus | Cl ⁻ entraver le passage du F ⁻ à travers les membranes perméables des anions | Les membranes perméable aux anions et cations; contrôle de temps de processus élimination de concentration | énergie; membrane |
| électrocoagulation | 30%-100% | Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ⁻² | seule les demandes échelle pilote | énergie; électrode d'Al pure |
| précipitation de CaF ₂ | toujours sous 5-8mg/L (la solubilité de CaF ₂) | - | - | - |
| décarbonation de chaux | 0%-50% à la lumière de Mg ²⁺ initiale dans la solution | - | - | - |
| coagulation avec les sels d'aluminium | 20%-90% | pH | différentes étapes de retrait précipite contrôle de pH | grande quantité de coagulant de mètre cube d'eau |
| alumine activée | 80%-90% à un pH optimal | pH optimal entre 5-6; alcalinités | régénération de l'alumine; contrôle de pH | matériel vierge |
| cendres noires | 20%-90% | pH | - | - |
| minéraux et de la terre | 0%-100% | pH | - | - |
| phosphate naturel : charbon d'os | 100% | - | - | calcination de l'os |

Chapitre VI. Méthodes et résultats d'analyse

1. Dosage des ions fluorures dans les eaux

1.1. Échantillonnages des eaux

Dans la wilaya d'El-Oued, l'alimentation en eau potable est assurée exclusivement par des eaux souterraines provenant des nappes du Complexe Terminal (CT) et du Continental Intercalaire (CI). La qualité chimique des eaux est du type sulfato-chloruré et fortement minéralisée (Djellouli et al, 2005).

Les échantillons ont été prélevés des forages de différentes nappes exploitées (Tableau 1 en annexe-I-). Les forages retenus sont sélectionnés selon le nombre des patients atteints par la fluorose dentaire en basant sur les résultats d'enquête établie sur une masse importante des habitants de la wilaya d'El-Oued.

Une grande importance et soin ont été apportés à l'opération et méthode d'échantillonnage des eaux. Les échantillons d'eau ont été prélevés dans des flacons en plastique de 500 ml, rincés préalablement par de l'eau du forage choisi.

Les paramètres physico-chimiques mesurés sont : le pH, la conductivité, le Ca^{2+} , le Mg^{2+} , le Na^+ , le K^+ , le SO_4^{2-} , le Cl^- , les NO_3^- , et de F. Les méthodes utilisées sont:

1.1.1. Le pH

Le potentiel d'hydrogène est mesuré par un pH mètre digital, type EUTECH Instruments 510 pH/mV/ $^{\circ}\text{C}$.

1.1.2. La conductivité des eaux

Comme dans le cas du pH, la conductivité des eaux est mesurée par un conductimètre, type HACH 213. La lecture des résultats est obtenue à 25 $^{\circ}\text{C}$ et exprimées en ms/cm.

1.1.3. La dureté totale des eaux

La dureté totale ou titre hydrotimétrique (TH) d'une eau, correspond à la somme des concentrations en calcium et en magnésium; elle est déterminée en utilisant la titrimétrie à l'éthylène-diaminetétracétique (EDTA) en présence du noir d'erichrome T, comme indicateur. L'EDTA forme un complexe avec des nombreux métaux (Al^{3+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , ...) qui peuvent produire des interférences avec le calcium et le magnésium. Le milieu est tamponné

à pH 10. La concentration totale en calcium et magnésium, exprimée en milliéquivalents de CaCO_3 par litre, ou en degrés français (1 F^0 correspond à 10 mg de carbonate de calcium ou à 0,2 mEq/l) (Rodier et coll, 2005), est donnée par l'expression suivante :

$$TH(\text{mmol/l}) = 1000 \times \frac{C_1 \times V_1}{V_2} \quad (2)$$

C_1 = Concentration en mole par litre de la solution d'EDTA.

V_1 = Volume en ml de la solution d'EDTA.

V_2 = Volume d'échantillon.

TH = titre hydrotimétrique en milliéquivalents par litre

Soit,

$$TH(\text{mg/l}) = 100 \cdot TH(\text{mmol/l}) \quad (M_{\text{CaCO}_3} = 100\text{g/mol})$$

1.1.4. Dosage du calcium et du magnésium

Le dosage du calcium est basé sur le principe de la complexométrie à l'EDTA. A pH comprise entre 12 et 13 et en présence d'un indicateur coloré (acide calcione carboxylique) ou HSN, le magnésium se précipite sous forme d'hydroxyde. Connaissant la dureté totale d'une part et la dureté calcique d'autre part, la dureté magnésienne est calculée (Rodier et al. 2005) :

$$[\text{Ca}^{2+}](\text{mg/l}) = 40,08 \times \frac{C_1 \times V_1}{V_0} \quad (3)$$

Où

A : masse atomique relative du calcium (40,08 g/mol)

C_1 : concentration en EDTA exprimée en m mol/l.

V_0 : volume en ml de la prise d'essai.

V_1 : volume en ml de la solution de l'EDTA utilisé pour le dosage.

$$[\text{Mg}^{2+}](\text{mg/l}) = 23,4 \times [TH(\text{mmol/l}) - [\text{Ca}^{2+}](\text{mmol/l})] \quad (4)$$

1.1.5. Détermination de l'alcalinité

L'alcalinité d'une eau correspond à la présence de bicarbonates, carbonates et d'hydroxydes. Titre alcalimétrique (TA) est dosée par la neutralisation d'un volume d'eau à l'acide sulfurique (N/50) en utilisant de phénophtaléine:

$$TA(\text{mEq/l}) = \frac{V}{5} \quad (5)$$

En présence du méthyl-orange, le titre alcalimétrique complet (TAC) est déterminé selon l'expression :

$$TAC(mEq/l) = V' - \frac{V}{5} \quad (6)$$

$$TAC(F) = V' - V$$

Soit, V et V', le volume en millilitres, d'acide utilisés pour obtenir le virage.

Le TAC dans beaucoup d'eaux à pH < 8 se confond en première approximation avec la concentration de HCO_3^- (Rodier et al, 2005).

$$[HCO_3^-] (mg/l) = TAC(F^0) \times 12,2 \quad (7)$$

1.1.6. Dosage des chlorures

Les chlorures, ont été dosés selon la méthode de MOHR. Le principe est basé sur le titrage d'un volume d'eau par une solution titrée de nitrate d'argent ($AgNO_3$) en présence de chromate de potassium (K_2CrO_4). La fin de la réaction est indiquée par l'apparition de la teinte rouge caractéristique du chromate d'argent (Rodier et al., 2005). La concentration en chlorure, $[Cl^-]$, exprimée en milligramme par litre est donnée par la formule suivante:

$$[Cl^-] = \frac{(V_S \times V_B) \times C \times F}{V_A} \quad (8)$$

Où,

V_S : Volume en ml de la solution de nitrate d'argent utilisée pour la titrage du l'échantillon.

V_B : Volume en ml de $AgNO_3$ utilisée pour le titrage du blanc (eau distillée = 0,6 ml).

V_A : Volume en ml de l'échantillon (maximum 100 ml en tenant compte de la dilution).

C : Concentration réelle, en moles/l de la solution de $AgNO_3 = 0,0282039$ mol/l.

F : Facteur de conversion $F = 35453$ mg/mol.

1.17. Dosage du potassium et du sodium

Les deux éléments ont été dosés par photométrie à flamme type DR LANGE (JENWAY). Elle consiste à mesurer la densité optique de la solution. Pour se faire, une série de solutions étalons de potassium et de sodium ont été testés (tableaux 20 et 21).

Tableau 20. Résultat d'étalonnage de sodium à T = 23,6 °C

| | | | | | | | |
|-----------------|----|----|-----|-----|-----|-----|-----|
| $[Na^+]$ (mg/l) | 60 | 90 | 150 | 300 | 500 | 800 | 950 |
| Densité optique | 22 | 25 | 34 | 48 | 59 | 104 | 111 |

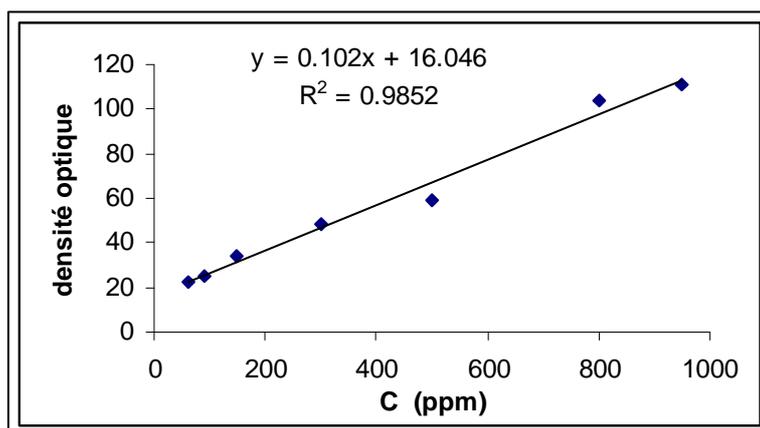


Figure 17. Courbe d'étalonnage de sodium

Tableau 21. Résultat d'étalonnage en potassium à T =23.6 °C

| | | | | | | |
|--------------------------|----|-----|-----|-----|-----|-----|
| [K ⁺] (mg/l) | 10 | 30 | 60 | 90 | 120 | 150 |
| Densité optique | 33 | 102 | 158 | 210 | 339 | 395 |

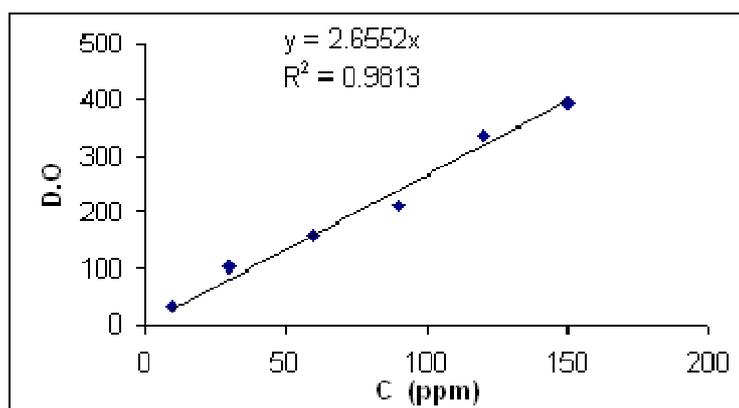


Figure 18. Courbe d'étalonnage du potassium

1.1.8. Dosage des sulfates et des nitrates

Les teneurs en sulfates et en nitrates sont dosées par spectrophotométrie UV visible type HACH présente respectivement $\lambda = 420nm$ et $\lambda = 415nm$. Une sorte d'étalonnage est effectuée en appliquant cette technique sur l'eau distillée. Ensuite, et pour 10 ml de chaque échantillon contenu dans une cuve spéciale, on ajoute la gélule correspondante ; de sulfate (M00046F10) et nitrate (M00049F10), et on agite le mélange pendant quelques minutes. Finalement, la solution obtenue subira une mesure automatique.

1.1.9. Dosage des ions fluorures

Le dosage a été effectué par une électrode spécifique aux ions fluorures (NF T 90-004) et une électrode de référence au calomel ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$ saturé). Les deux électrodes sont branchées à un pH mètre (pH 96 WTW), à l'aide d'un millivoltmètre permettant de mesurer la différence de potentiel.

L'électrode spécifique est constituée d'une membrane sensible, à la surface de laquelle s'effectue un échange ionique sélective de l'ion à mesurer. Quand celle-ci est en contact avec une solution aqueuse contenant des ions fluorures, il se crée une différence de potentiel qui est proportionnelle de l'activité de l'ion fluorure selon l'équation de Nernst :

$$E = E_0 - 2,3 \left(\frac{RT}{nF} \right) \log a_{F^-} \quad (9)$$

Où :

E : Potentiel mesuré à l'électrode.

E_0 : Potentiel standard de l'électrode; dépendant de son élément interne de référence et de sa solution.

R : Constante des gaz parfaits ($R = 8,3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

T : Température absolue ($^{\circ}\text{K}$)

n : le nombre d'électrons échangés

F : constante de Faraday (96500 C)

a_{F^-} : activité de l'ion fluorure dans l'échantillon, en solution diluée. L'activité est pratiquement égale à la concentration.

$2.3 (RT/nF)$: Facteur de Nernst.

Pour mesurer la teneur du fluorure dans un échantillon, on doit procéder à l'étalonnage de l'électrode spécifique, en mesurant le potentiel pour différentes solutions étalons avec concentration en fluorure allant de 0,25 à 5 mg/l. En ajustant la force ionique du milieu à une valeur constante par addition d'un électrolyte fort (TISAB: Total Ionic Strength Adjustment Buffer) à une quantité suffisante. Ce dernier est préparé au laboratoire, en diluant dans 500 ml d'eau distillée, 57 ml d'acide acétique, 58 g de chlorure de sodium et 0,3 g de citrate de sodium, la solution est mise dans une fiole jaugée puis ajuster le volume avec de l'eau distillée jusqu'à 1 litre. La solution TISAB est préparée de façon à avoir un pH compris entre 5 et 6. En effet, pour un $\text{pH} > 6$, il y a interférence entre F^- et OH^- , pour un $\text{pH} < 5$, les ions H^+ complexent les ions F^- sous forme de HF ou HF_2 ce qui entraîne une diminution de la concentration des ions F^- dans la solution (Rodier et al, 2005). En raison de sa réactivité, le fluorure peut être complexé par plusieurs éléments (Al^{3+} , Fe^{3+} , Si^{2+} , Ca^{2+} , ...). Ces derniers sont susceptibles de fausser les

résultats. Pour lever le gêne de ces ions, on les complexe à l'aide de mélange tampon TISAB (Rodier et al., 2005). Le tableau 22 et la figure 19, représente la courbe d'étalonnage obtenue.

Tableau 22. Courbe d'étalonnage des ions fluorure (T = 23 °C)

| [F ⁻] (mg/l) | 0 | 0,25 | 0,5 | 1,5 | 2,5 | 3 | 5 |
|--------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Potentiel (mV) | -254,8 | -309,8 | -330,8 | -360,9 | -373,8 | -377,2 | -389,8 |

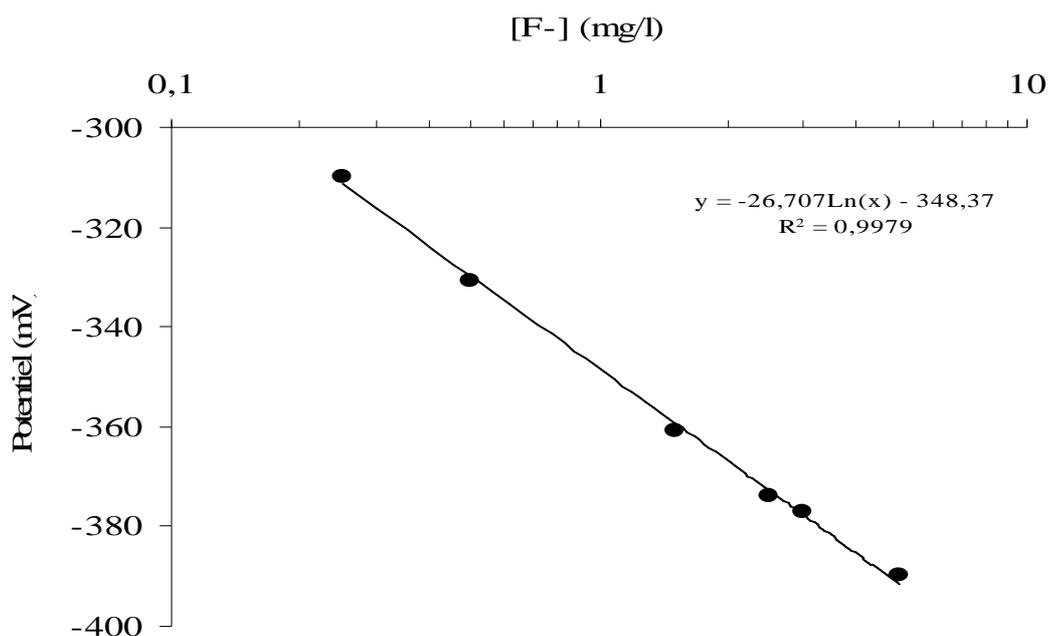


Figure 19. Courbe d'étalonnage des ions fluorures

2. Teneurs des ions fluorures dans les aliments

2.1. Dans les dattes

Les dattes dénoyautées ont été calcinées à 500°C jusqu'à la stabilité du poids du charbon obtenu. En effet, les composantes de fluorures risquent de devenir volatiles au delà de 550°C (Messaitfa, 2008). Une fois refroidis, le charbon de datte sont broyées doucement jusqu'à l'obtention d'une poudre homogène. La minéralisation, consiste à la mise en contact d'une masse de 5 gr avec 5 ml d'acide nitrique concentré. Après 24 heures de réaction, le minéralisât est ajusté à 100 ml de l'eau distillée, puis filtré soigneusement avec un filtre millipore. La filtration est répétée jusqu'à l'obtenir d'une solution claire. A l'analyse les échantillons sont ajustés à un pH compris entre 5 – 6 en utilisant le TISAB.

2.2. Dans le thé vert

Le thé est la boisson la plus consommée dans le monde après l'eau (Juan et Jin, 2008). Il représente un apport non négligeable en ions fluorure (Messaitfa, 2008). La teneur moyenne de feuilles de thé est de l'ordre de 97 mg/kg. Sa concentration dépend non seulement du type de thé mais aussi de l'eau utilisée. Pour ce faire, différentes préparations de thé ont été obtenues avec de l'eau filtrée et l'eau du robinet (Lachouri, 2009).

2.3. Dans les autres aliments

Afin de connaître la quantité moyenne journalière de fluorure consommé par les habitants des régions étudiées, une variété des principaux aliments consommés est étudiée (semoule, pomme de terre, carotte, citrouille, l'épinard...). Les résultats obtenus à partir d'un questionnaire montrent que 73% des habitants souffrent de la fluorose dentaire, dont 74% de la population échantillonnée boivent du thé et 80% consomment une quantité journalière d'environ 100g de dattes (voir annexe -II-). Le repas de ces habitants est principalement de la carotte, de la pomme de terre, de la citrouille, des épinards, de la tomate, du poids chiche, du riz et des sels. Pour le dosage des ions fluorure, les échantillons sont préparés de la même façon que ceux des dattes (Messaitfa, 2008).

3. Le fluorure dans les eaux de consommation

Les prélèvements d'échantillons d'eaux souterraines ont été prélevés, entre les mois de Janvier et Mai 2009, sur trente (30) forages d'eaux alimentant la wilaya d'El-Oued en eau potable. Les caractéristiques physico-chimiques de ces eaux prélevées sont consignées dans le tableau 23. Elles représentent la moyenne de trois essais.

Les eaux sont fortement minéralisées de conductivité allant de 2,17 à 7,13 mS/cm et d'un pH compris entre 7 et 7,94, révèlent ainsi une légère alcalinité bicarbonatée. La teneur en magnésium est variée entre 60,76 et 211,45 mg/l, soit 77% des eaux échantillonnées présentent un taux de magnésium supérieur à 100 mg/l. Concernant le calcium, sa concentration varie d'un forage à l'autre de 204 à 545 mg/l. Selon les concentrations de calcium et de magnésium, on déduit que la dureté totale est relativement élevée. D'autre part, les eaux présentent des teneurs élevées en chlorures et en sulfates variant respectivement entre 320 à 1264 mg/l et de 304 à 973 mg/l. Concernant les ions sodium, 77% des eaux présentent en moyenne des teneurs supérieures à 200 mg/l (102 à 589 mg/l). Pour le potassium les teneurs allant de 40 à 86 mg/l. Concernant les nitrates, on note des teneurs non négligeables, cependant, avec la forte profondeur des nappes et

dans la faible activité industrielle et agricole, il semble que ces résultats seront attribués à la méthode analytique (Messaitfa, 2008).

Pour les ions fluorures, axe principale de cette étude, on montre que 87% des eaux échantillonnées (soit, 26 forages), présentent des teneurs en fluorures supérieure à la norme de l'OMS 1,5 mg/l. Les concentrations varient d'une région à l'autre, de 0,62 à 2,63 mg/l. Les fortes teneurs (2,63 mg/l) s'observent dans les eaux du forage de "Chouhada 1", captant la nappe du Complexe terminal. Cependant, les plus faibles (0,62 mg/l), s'observent pour les eaux due forage de " Tindla ", captant la nappe du continental Intercalaire. Cette variation de concentration en ion fluorure est attribuée à l'aspect géologique du réservoir aquifère. Les roches magmatiques, notamment, peuvent renfermer de fortes concentrations en fluorures. D'autre part, la possibilité de la libération de fluorure à partir du substrat géologique (fluorure de calcium) est un critère important. En plus, les conditions climatiques sont à prendre en considération, puisque le climat sec et aride favorise l'accumulation des sels, notamment de fluorure, dans les eaux souterraines les plus proches de la surface. Enfin, le pH du sol est un paramètre important puisque les fluorures sont libérés sous forme anionique en milieu basique.

Tableau 23. Caractéristiques physico-chimiques des eaux souterraines de la région d'El-Oued

| Localisation | Nappe | pH | Cond. mS/cm | TH mg/l | TAC °F | Ca ²⁺ mg/l | Mg ²⁺ mg/l | Na ⁺ mg/l | K ⁺ mg/l | HCO ₃ ⁻ mg/l | Cl ⁻ mg/l | SO ₄ ⁻ mg/l | NO ₃ mg/l | F ⁻ mg/l |
|-----------------|-----------|------|----------------|------------|-----------|--------------------------|--------------------------|-------------------------|------------------------|---------------------------------------|-------------------------|--------------------------------------|-------------------------|------------------------|
| Debila | Mio-plio | 7,57 | 3,66 | 1590 | 12,4 | 440,88 | 119,09 | 440,33 | 70,40 | 151,28 | 801,23 | 510 | 7,1 | 2,25 |
| Hassani A/Karim | Mio-plio | 7,41 | 3,50 | 1190 | 11,4 | 296,59 | 109,37 | 470,13 | 77,40 | 139,08 | 893,16 | 533 | 6,3 | 2,07 |
| Oued El Alenda | Mio-plio | 7,50 | 1,75 | 1390 | 13,3 | 296,59 | 157,98 | 460,33 | 82,07 | 162,26 | 198,08 | 492 | 4,9 | 1,89 |
| Sidi kahelli | Mio-Plio | 7,20 | 7,13 | 2490 | 11,4 | 545,08 | 174,64 | 379,04 | 55,75 | 139,08 | 1264,21 | 806 | 8,4 | 2,64 |
| El Robah | Mio-plio | 7,61 | 3,47 | 1100 | 13,1 | 264,53 | 109,37 | 460,33 | 82,07 | 161,04 | 815,42 | 468 | 4,9 | 1,91 |
| El Nakhla | Mio-plio | 7,43 | 3,46 | 1050 | 13,1 | 256,51 | 99,65 | 450,53 | 81,68 | 159,82 | 801,23 | 304 | 9,4 | 1,86 |
| Sidi Aoun | Mio-plio | 7,48 | 3,51 | 1190 | 12,7 | 276,55 | 121,62 | 440,73 | 72,74 | 154,94 | 815,41 | 442 | 6,5 | 2,10 |
| El Ogla | Mio-plio | 7,10 | 3,51 | 1090 | 13,1 | 272,54 | 99,65 | 440,73 | 85,96 | 159,82 | 850,85 | 710 | 5,0 | 2,03 |
| Hassani A/Karim | Mio-plio | 7,42 | 3,41 | 1100 | 11,5 | 272,55 | 102,08 | 430,92 | 73,52 | 140,30 | 894,14 | 710 | 5,0 | 2,20 |
| Kouininne | Pontien | 7,30 | 4,08 | 1390 | 12,9 | 296,59 | 157,98 | 432,90 | 44,50 | 157,38 | 953,68 | 573 | 6,2 | 2,07 |
| Chouhada 1 | Pontien | 7,28 | 4,34 | 1318 | 13,1 | 312,62 | 155,54 | 470,14 | 75,46 | 159,82 | 829,60 | 544 | 5,9 | 2,63 |
| El Hamraïa | Pontien | 7,26 | 3,44 | 1330 | 12,8 | 316,63 | 150,69 | 470,14 | 57,57 | 156,16 | 836,69 | 510 | 4,9 | 1,73 |
| El Meghaier | Pontien | 7,84 | 3,45 | 1230 | 12,8 | 392,78 | 60,76 | 180,96 | 45,45 | 156,16 | 758,69 | 694 | 5,8 | 2,05 |
| Still | Pontien | 7,41 | 4,83 | 1690 | 13,0 | 355,70 | 192,57 | 181,96 | 49,86 | 158,60 | 935,95 | 512 | 6,0 | 2,13 |
| El- oued | Pontien | 7,55 | 4,77 | 1390 | 14,5 | 288,58 | 162,84 | 116,22 | 58,69 | 176,90 | 829,60 | 546 | 5,1 | 2,10 |
| Mouih Ouensa | Pontien | 7,23 | 4,76 | 1390 | 13,9 | 296,59 | 157,98 | 392,76 | 60,23 | 169,58 | 699,23 | 400 | 5,1 | 1,94 |
| Hassi Kahlifa | Pontien | 7,83 | 3,58 | 1360 | 13,3 | 384,76 | 97,22 | 146,49 | 60,16 | 162,26 | 794,14 | 712 | 7,1 | 2,17 |
| Reguiba | Pontien | 7,94 | 4,85 | 1030 | 13,0 | 308,10 | 161,38 | 589,03 | 39,57 | 158,60 | 815,41 | 572 | 6,3 | 2,04 |
| Ourmes | Pontien | 7,66 | 5,14 | 1590 | 12,7 | 348,69 | 174,99 | 203,86 | 58,69 | 154,94 | 1006,8 | 533 | 8,1 | 2,09 |
| Guemmar | Pontien | 7,39 | 4,92 | 1630 | 13,8 | 308,61 | 211,45 | 505,82 | 48,39 | 168,36 | 872,14 | 585 | 6,1 | 2,19 |
| Trifaoui | Pontien | 7,72 | 3,44 | 1590 | 13,4 | 384,76 | 150,69 | 411,31 | 72,57 | 163,48 | 801,23 | 698 | 5,9 | 2,17 |
| El Bayada | Pontien | 7,73 | 3,46 | 1060 | 12,7 | 268,54 | 94,78 | 450,53 | 79,35 | 154,94 | 815,41 | 469 | 7,4 | 2,01 |
| El Magrane | Pontien | 7,39 | 3,45 | 1230 | 12,7 | 392,78 | 60,76 | 430,92 | 72,35 | 154,94 | 758,69 | 442 | 5,8 | 2,02 |
| Guemmar | Pontien | 7,47 | 4,87 | 1660 | 13,2 | 352,70 | 189,57 | 181,96 | 51,33 | 161,04 | 935,95 | 507 | 6,3 | 2,18 |
| Benguecha | Eocène | 7,80 | 5,66 | 1100 | 11,6 | 360,72 | 149,28 | 203,86 | 43,98 | 141,52 | 893,41 | 559 | 4,1 | 2,08 |
| Sidi Amran | Albien | 7,51 | 2,77 | 1050 | 16,3 | 252,50 | 104,51 | 102,00 | 73,39 | 198,86 | 397,03 | 570 | 1,8 | 0,85 |
| Djamaa | Albien | 7,24 | 2,76 | 1030 | 15,0 | 204,40 | 126,38 | 212,18 | 52,80 | 183,00 | 404,16 | 620 | 1,5 | 0,67 |
| Tindla | Albien | 7,49 | 2,74 | 1180 | 14,2 | 236,47 | 143,39 | 212,18 | 60,16 | 173,24 | 389,98 | 530 | 1,7 | 0,62 |
| Chouhada II | Barrémien | 7,03 | 2,17 | 1100 | 14,1 | 368,75 | 97,22 | 283,86 | 57,80 | 172,02 | 617,99 | 973 | 1,8 | 0,63 |
| Hassi Kahlifa | Barrémien | 7,01 | 2,31 | 810 | 13,8 | 348,64 | 191,3 | 146,49 | 60,16 | 168,36 | 876,3 | 952 | 4,3 | 0,67 |

4. Distribution des ions fluorures dans les principaux aliments consommés

4.1. Les dattes

La teneur en fluorure contenue dans les différentes variétés des dattes (tableau 24), varie de 30,8 à 74,5 mg/kg, témoins naturels prélevés des sols et des eaux comme le montre les travaux de Messaïtfa (2008) et Lachouri (2009). Les plus fortes teneurs s'observent pour la variété Daglet noor (74,5 mg/kg).

Tableau 24. Teneurs des dattes en ion fluorure

| Variétés | [F ⁻] (mg/kg) |
|-------------|---------------------------|
| Daglet noor | 74,48 |
| Ghars | 59,16 |
| Tamjouheret | 44,88 |
| Telessine | 40,93 |
| Takermoust | 30,84 |

4.2. Le thé vert

La concentration de fluorure varie selon le type des feuilles de thé utilisées et du mode de préparation (tableau 25). Elle est de 1,82 à 2,88 mg/l en première préparation, de 1,21 à 1,95 mg/l en deuxième préparation et de 0,74 à 1,44 mg/l en troisième préparation, soit un apport total journalier de 3,79 à **6,27** mg/l. Ces résultats montrent que le thé présente un apport important d'ion fluorures pour les consommateurs.

Tableau 25. Concentration d'ions fluorures dans le thé vert

| Types du thé | Eau robinet | | | Eau filtre | | |
|-------------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| | Dose 1 (mg/l) | Dose 2 (mg/l) | Dose 3 (mg/l) | Dose 1 (mg/l) | Dose 2 (mg/l) | Dose 3 (mg/l) |
| Roide Sahara 41022 | 2,88 | 1,95 | 1,44 | 1,73 | 1,26 | 0,92 |
| Floria 41022 | 2,46 | 1,63 | 0,95 | 1,69 | 1,22 | 0,86 |
| Safinet E'sahra 061166 | 1,82 | 1,21 | 0,76 | 0,53 | 0,36 | 0,31 |

4.3. Les autres aliments

Les autres principaux aliments consommés dans la région, ont des teneurs variables (tableau 26). Les teneurs les plus élevées (44 mg/kg) ont été dosées dans les sels et la plus faible est enregistrée pour les tomates (3,8 mg/kg). Par ailleurs, les carottes ayant des teneurs de 22,9 mg/kg, la pomme de terre de 18,6 mg/kg, les citrouilles de 15,1 mg/kg, les épinards de 10,96 mg/kg, la semoule de 8,62 mg/kg, les lentilles de 6,78 mg/kg, le riz de 5,82 mg/kg, et les poids chiches de 4,2 mg/kg.

Tableau 26. Les résultats des analyses sur les solutions minéralisées

| Aliments | [F ⁻] (mg/kg) |
|-------------------------------|---------------------------|
| Carottes ⁽¹⁾ | 22,9 |
| Pomme de terre ⁽²⁾ | 18,59 |
| Lentilles | 6,78 |
| Citrouilles | 15,06 |
| Épinards | 10,96 |
| Semoule ⁽³⁾ | 8,62 |
| Tomate ⁽⁴⁾ | 3,8 |
| Poids chiche | 4,2 |
| Riz | 5,82 |
| Sels ⁽⁵⁾ | 44 |

⁽¹⁾ les variétés des Carottes: Carentan. ⁽²⁾ les variétés de pomme de terre: Spumta,

⁽³⁾ les variétés de Semoule :Amor Benamar, ⁽⁴⁾ les variétés de Tomate: Olomovic.

⁽⁵⁾ les variétés des sels: Chatti.

5. Bilans de masse de l'ion fluorure consommé

Il est pratiquement difficile de déterminer l'apport total en ion fluorure consommé par jour et par habitant de la région d'EL-Oued. Le fluorure est pratiquement présent dans tous les aliments. Les légumes (Heikns et al, 2005, Alex, 2005), les dattes (Messaitfa 2008), thé (Yi et Cao, 2008, Messaitfa, 2008, Lachouri, 2009 et Danrong et al, 2009), le sel (Jimenez et al, 2004), les fruits (Danrong et al. 2009), sont les aliments les plus riches en ion fluorure.

En basant sur l'enquête établie dans la région d'étude, la consommation moyenne journalière en eau (1,9 l/j), en thé (0,2 l/j), en dattes (0,1 kg/j), en pomme de terre (0,08 kg/j), en carotte (0,04 kg/j), en semoule (0,05 kg/j), en lentille (0,09 kg/j), en épinards (0,0015 kg/j), en poids chiche (0,015 kg/j), en citrouilles (0,05 kg/j), en tomate (0,03 kg/j), en sels (0,003 kg/j), en riz (0,08 kg/j).

La quantité du fluorure totale journalière ingérée par un adulte habitant cette région est estimée selon l'équation de Heikns et al. (2005):

$$\text{La consommation journalière totale} = \sum C_i I_i$$

Tel que: i , représente la source (eau, thé, datte, et autres aliments), C_i , la concentration de la source (g/jour ou l/jour), I_i , la consommation des sources (g/jour ou l/jour).

Les résultats obtenus montre que la quantité de fluorure administrée liée a la consommation d'eau varie selon la source (forage), de 0,62 à 2,63 mg/l, soit en moyenne 3,08 mg/1,9L d'eau consommée par jour. Pour un homme qui consomme 0,2 l/jour de thé, l'apport du fluorure lié au thé varie de 3,79 à 6,27 mg/l, soit en moyenne de 1 mg/0,2L. Les dattes apports, selon la variété, entre 30,84 et 74,48 mg/kg, soit en moyenne de 5,26 mg/0,1 kg de datte consommé et pour les autres aliments, la quantité consommée est de 8,13 mg/0,34 kg.

Ainsi, la quantité total de fluorure consommé par un adulte habitant cette région est de **19,4 mg/jour**

On voit clairement température de l'air ambiant comme l'indique l'équation de Galgon et Vermilion (1957) suivante : que la somme du bilan calculé est plus grande que la quantité de fluorure effectivement ingère par un adulte de 0,05 à 0,07 mg/kg/jour. Il est nécessaire de défluorurer les eaux de la région d'une part (Chapitre V).

Pour un habitant adulte de 60 kg, la dose ingérée est de 0,29 mg/jour/kg; soit 5 fois supérieure à la norme recommandée pour un adulte (0,05 à 0,07 mg/jour/kg), nécessaire ainsi une défluoruration des eaux ou une diminution de la consommation des aliments riches en fluorure. Il est à noter, que la concentration recommandée en ions fluorures dans les eaux de consommation est une fonction de la

$$\text{Dose optimale (mg/l) des ions fluorures dans l'eau} = 0,34 / (-0,038 + 0,0062 T_M) \quad (10)$$

Où T_M : Température moyenne en fahrenheit.

Tableau 27. Variation de la concentration en ion fluorure dans les eaux de consommation en fonction de la température de la région d'El-Oued (Période 1998 à 2008)

| Mois | Température (°C) | Concentration de F ⁻ (mg/l) |
|--------------|------------------|--|
| Janvier | 10,76 | 1.21 |
| Février | 12,92 | 1.11 |
| Mars | 17,84 | 0.94 |
| Avril | 21,56 | 0.84 |
| Mai | 26,45 | 0.74 |
| Juin | 31,3 | 0.65 |
| Juillet | 34,43 | 0.62 |
| Août | 33,83 | 0.63 |
| Septembre | 28,67 | 0.70 |
| Octobre | 25,33 | 0.76 |
| Novembre | 16,36 | 0.99 |
| Décembre | 11,65 | 1.17 |
| Moy.annuelle | 22,59 | 0.85 |

Pour une température moyenne annuelle de 22,59 °C, au cours des 10 dernières années (**1998-2008**), la quantité de fluorure optimale pour l'eau potable de ces zones, est de 0,85 mg/l.

Chapitre V. Traitement des eaux : Défluoruration

1. Introduction

Pour éviter les effets néfastes, en particulier la fluorose dentaire et osseuse, l'OMS fixe la concentration maximum admissible d'ions fluorures à basse de température à 1,5 mg/l, mais pour des température élevée, le cas des la région d'EL-OUED ($> 40^{\circ}\text{C}$ en été), et en tenant compte de la sieur et l'apport des aliments consommés dans la région (dattes, thé, lentille, carottes, pomme de terre, citrouille,...) en ions fluorure, la concentration admissible 0,85 mg/l (suivant de température durant 1998-2008). En effet, pour les forages dont la teneur en ions fluorure des eaux dépasse la norme, doit subir un traitement de défluoruration.

2. Défluoruration des eaux par précipitation chimique à la chaux

Sur les différents procédés et technique de défluoruration présentés, le procédé à la chaux, semble présente de nombreux avantages:

- La disponibilité du produit,
- Economique,
- D'application facile est aisé,
- De rendement acceptable,
- Sans risque sur la santé
- Réduire simultanément la dureté de l'eau et les ions fluorures.

Le procédé à la chaux est appliqué pour les eaux de forages de "Chouhada 1", captant la nappe du Complexe terminal (tableau 23). Ces eaux ayant une forte concentration en ion fluorure (2,63 mg/l). La chaux utilisée présente les caractéristiques indiquées au tableau (28).

Tableau 28. Principales caractéristiques de la chaux ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) utilisée

| Types | Concentration | Impuretés en % | | | | |
|--------|---------------|------------------|------------------|---------------|--------------------|---|
| | | Fe^{2+} | Pb^{2+} | Cl^- | SO_4^{2-} | Sub non précipité avec oxalate d'ammonium |
| 311084 | 97% | 0,1 | 0,005 | 0,02 | 0,05 | 2,5 |

2.1. Etude expérimentale des paramètres influents

a. Influence de la concentration de la chaux

A température (23 °C) et pH (7,28), on fait varier la concentration de la chaux. Dans des béchers de 250 mL contenant un volume constant, de 100 mL, d'eau à traitée, on ajoute séparément des masses de chaux suivantes : 0,007 gr, 0,008 gr, 0,01gr, 0,05 gr, 0,1 gr, 0,133 gr et 0,267 gr. Après 3 minutes d'agitation et 10 minutes de réaction, la solution est filtrée sur un filtre millipore, suivi par l'analyse des ions fluorures (figure 20) ,(tableau 29 et figure 21).



Figure 20. Manipulation expérimentale dans les eaux de Chouhada 1 par précipitation à la chaux

Tableau 29. Evolution de la concentration des ions fluorure dans les eaux de Chouhada 1 en fonction de la concentration de la chaux.

| [Ca (OH) ₂] (g/100 ml) | [F ⁻] (mg/L) | Rendement % |
|---------------------------------------|-----------------------------|----------------|
| 00 | 2,63 | 00 |
| 0,007 | 1,83 | 30,4 |
| 0,008 | 1,73 | 34,22 |
| 0,01 | 1, 51 | 42,5 |
| 0,05 | 0,84 | 68,06 |
| 0,1 | 0,64 | 75,66 |
| 0,133 | 0,57 | 78,32 |
| 0,267 | 0,43 | 83,65 |

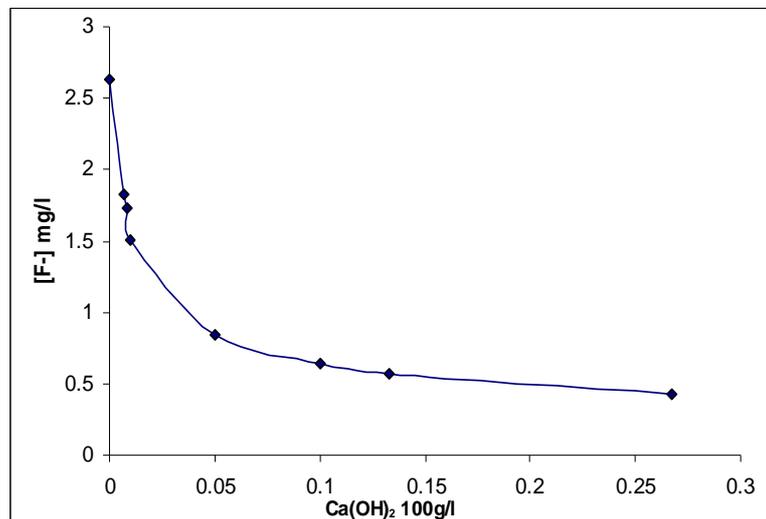


Figure 21. Evaluation de la concentration des ions fluorures des eaux de Chouhada 1 en fonction de la concentration de la chaux.

De la figure 21, on constate que la teneur en ions fluorure diminue exponentiellement avec l'augmentation de la concentration de la chaux. Ce résultat s'explique par la précipitation de CaF₂. La teneur en ion fluorure passe de 2,63 mg/l à 0,85 mg/l, soit un rendement de traitement de 68 %.

b. Influence du pH de l'eau

Pour une concentration constante de chaux (0,05g/100ml), le pH des échantillons d'eau du forage de Chouhada 1 a été ajusté entre 4 et 8. Après 3 minutes d'agitation et 10 minutes de réaction, les solutions ont été filtré sur filtre millipore, suivi de l'analyse des ions fluorures (tableau 30 et figure 22).

Tableau 30. L'influence de pH par le traitement à la chaux de l'eau de Chouhada1.

| pH d'échantillon | [F ⁻] (mg/L) | Rendement % |
|------------------|--------------------------|-------------|
| 4,06 | 1,06 | 59,6 |
| 5 | 1 | 61,9 |
| 6 | 0,94 | 64,2 |
| 7 | 0,86 | 67,3 |
| 7,4 | 0,84 | 68,06 |
| 8 | 0,80 | 69,5 |

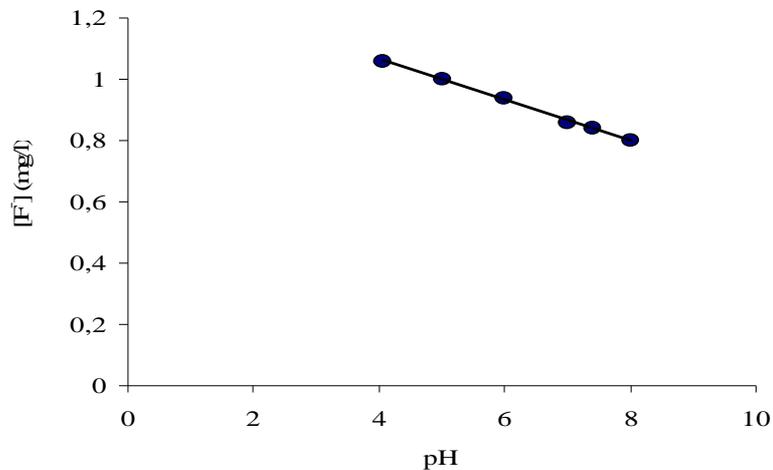
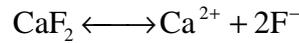


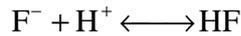
Figure 22. Evaluation de la concentration en ion fluorure en fonction de pH des échantillons

De la figure 22, on déduit que le meilleur rendement de défluoruration s'observe en milieu basique est le plus favorable :



$$K_s = [\text{Ca}^{2+}] \times [\text{F}^-]^2 \quad (11)$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = S \quad [\text{F}^-] = 2S \quad \Rightarrow \quad [\text{F}^-] = 2[\text{Ca}^{2+}] \quad (12)$$



$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{F}^-]}{[\text{HF}]} \quad (13)$$

$$2[\text{Ca}^{2+}] = [\text{F}^-] + [\text{HF}] \quad (14)$$

A partir des équations précédentes :

$$s^3 = \left[\frac{K_s}{4} \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a} \right)^2 \right]$$

Soit,

$$[\text{F}^-] = \sqrt[3]{2 K_s \times \left(1 + \frac{10^{-\text{pH}}}{K_a} \right)^2} \quad (15)$$

On prend le pH 7,4, puisque la concentration de fluorure à la norme.

c. Influence de température

Pour un pH de 7,4 et une concentration en chaux de 0,05 g/100mL, on varie la température de l'eau de Chouhada 1 entre 20 à 45 °C. Après 15 minutes de réaction, les solutions ont été filtré suivi du dosage des ions fluorure (tableau 31 et figure 23).

Tableau 31: Influence de la température de l'eau du forage de Chouhada 1 sur la défluoruration des eaux

| T °C | [F ⁻] (mg/L) | Rendement % |
|-------|--------------------------|-------------|
| 20 | 1,19 | 54,7 |
| 22,20 | 0,9 | 65,7 |
| 25 | 0,83 | 68,4 |
| 30 | 0,6 | 77,1 |
| 40 | 0,3 | 88,5 |
| 45 | 0,2 | 92,3 |

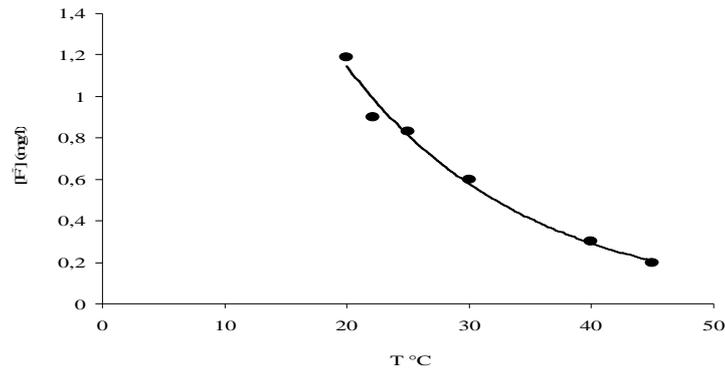


Figure 23. Influence de la température de l'eau du forage de Chouhada 1 sur la défluoruration des eaux

L'influence de la température de l'eau semble être expliquée par la carbonatation des eaux, c'est-à-dire la transformation des carbonates (HCO_3^-) en bicarbonate (CO_3^{2-}) et la co-précipitation des ions fluorures avec les carbonates de calcium (CaCO_3). En effet, la température engendre la carbonatation des eaux :



Et par conséquent, la précipitation du carbonate de calcium (CaCO_3). Cette dernière d'une charge surfacique positive dominante, semble provoquer la co-précipitation des ions fluorures.

On prend la température 25°C , puisque la concentration de fluorure à la norme.

Conclusion générale

La population de la région d'EL-Oued se caractérise par un régime alimentaire très marqué par la consommation de thé, des dattes, de semoule, de lentille, des carottes, de pomme de terre, de citrouille..., dont la teneur en ions fluorure est très significative. Par ailleurs, les conditions climatiques arides ($T\text{ }^{\circ}\text{C} > 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ en été), induit une forte consommation d'eau et une forte transpiration du corps, et par conséquent la concentration de fluorure dans l'organisme. En effet, il semble que la norme de potabilité des eaux vis-à-vis des ions fluorure préconisé par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) est loin d'être appliquée dans telle condition (Messaitfa, 2008). Ce résultat nous incite à une défluoruration des eaux dont la teneur en ions fluorure dépasse les 0,85 mg/l.

Les résultats montrent que les principales sources potentielles de fluorure sont: l'eau dont la teneur est comprise entre 0,62 à 2,63 mg/l, soit 87 % des forages échantillonnés leurs teneurs en fluorure dépassent la norme recommandée par l'OMS (1,5 mg/l). Pour le thé, la teneur dépend de la durée d'infusion des feuilles et la quantité de thé, elle est de 4 à 6 mg/l. Par ailleurs, la teneur en fluorure contenue dans les différentes variétés de dattes varie entre 30,84 et 74,48 mg/l. Les autres aliments, les plus consommés dans la région, la teneur la plus élevée (44 mg/kg) s'observe pour les sels et la plus faible est enregistrée dans les tomates (3,8 mg/kg). Ainsi, la quantité totale de fluorure consommé par un adulte habitant cette région est de 19,37 mg/jour. Pour un poids corporel moyen de 60 kg d'un adulte habitant la région d'étude, la dose journalière consommée, dépasse l'optimale recommandée de 0,05 à 0,07 mg/kg/jour (Levy, 1994)

Pour une meilleure protection de la santé humaine, contre la fluorose (dentaire et osseuse), une défluoruration des eaux de la région est une nécessité. Cependant, l'efficacité et le choix des procédés de défluoruration passe non seulement par un choix technique mais aussi par un choix économique et d'optimisation des paramètres influents la défluoruration des eaux (pH et température). Les résultats de défluoruration montrent que le procédé de défluoruration à la chaux est très efficace, les teneurs en fluorure passent de 2,63 mg/l à 0,43 mg/l, soit un rendement de 84%. Par ailleurs, l'efficacité de traitement dépend de la température et le pH des eaux traitées.

BIBLIOGRAPHIE

- **Achour S., Youssef L.**, Excès des fluorures dans les eaux du Sahara Septentrional oriental et possibilités de traitement, Rev. L'eau, L'industrie, les Nuisances, Ed. Johanet, France, 2001, pp; 6, 47-54.
- **Adler H., Kelein G., Lidsay F.K.**, Removal of fluoride from potable water by tricalcium phosphate. Ind. Eng. Chem. 1938, pp; 30, 2, 163-165.
- **Annuaire statistique**, de la Wilaya d'El-Oued, 2008.
- **ANRH**, Inventaire des forages d'eau de la Wilaya d'El-Oued, 2005.
- **Alex H, Sri S, Manfred van B, Budi W, Luuk F**, The impact of the hyperacid Ijen Crater Lake: risks of excess fluoride to human health, Science of the Total Environment 346, 2005, pp; 56– 69
- **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.
- **Association et de documentation sur l'eau**, les micropollutions minérales dans les eaux superficielles et continentales. Rapport N^o5 : le fluor, le chlore, le brome et l'iode. Paris 1974.
- **Babayoko R., Kattie A.L., Roux H., Agneroh-Eboi G., Koffi A., Guinan J.C., Die-Kacou H.**, Le fluor chez l'enfant ivoirien pourquoi et comment, revue Odonto-Stomatologie Tropicale, tome XXX, N^o3 Septembre 1996, pp; 107-110.
- **Barbier J. P., Mazounie P.** méthodes d'élimination des fluorures, Filtration sur alumine activée : un procédé de choix, congrès de Monastir. 1984.
- **Becker W., Bruce A**, Apport de fluorures à partir des aliments, 1981, 33(Suppl.3). pp;198-261 (en suédois).
- **Behrman A. S., H. Gustafson**, Removal of fluorine from water, a development in the use of tricalcium phosphate, Ind. Eng. Chem, sept 1983, pp; 30, 9.
- **Boruff C.S**, Removal of fluoride from drinking waters, Ind, Eng, Chem. 1934, pp; 26, 3, 69.
- **Bouras O.** Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : Synthèse et caractérisation. Thèse doctorat en chimie et microbiologie de l'eau, Université de Limoge France, 2003.

- **Burk D., Yiamouyiannis J., Letter July 8 to Hon. James J. Delaney**, Congressional Record, Proceedings and Debates of the 94th Congress, First Session, House of Representatives, July 21, 1975, pp; 23729–23732
- **Benefield L. D., J. F. Judkins, and B. L. Weand**, Process chemistry for water and wastewater treatment. Prentice-Hall, 1982
- **Cerr MW., Juby AG., Carriere KC**, Mortality and environmental aspects of fluoride in sewage sludge. Water Res. Topics 1: 2003, pp; 211- 220.
- **Chavassieux P., Meunier PJ**, Bénéfique et risque des apports fluorés. Arch Pédiatre 2, 1995, pp; 568-572.
- **Chidambaram S., Ramanathan A.L., Vasudevan S.** Fluoride removal studies in water using natural materials. Water SA. 2003, pp; 29, 3, 339-343.
- **Danrong S., Maixime P., Jean-Christophe S., Abdelhadi Let Courfia ., Diawara K**, Elimination domestique et industrielle du fluor en excès, 2009, N° 301-302.
- **D.D.A.S.S**, d'ile de France, service santé Environnement, septembre 2000.
- **Dean H.T.**, The investigation of physiological effects by epidemiological method .Am.Adv.Sci,1942, pp; 23-3
- **Degrémont.** Mémento technique de l'eau, Ed. Degrémont, Paris. 1989.
- **Djellouli H.M., Taleb S., Harra D**, Qualité physico-chimique des eaux de boisson du Sud algérien : étude de l'excès en sels minéraux, cahiers d'études et de recherches francophones/ santé,volume 15 N°2, 2005, pp; 109-112.
- **Djelloul Z., Djelloul A., Bedjaoui A., Kaid-Omar Z., Attar A., Daudon M., Addou A**, Lithiase urinaire dans l'Ouest algérien ,étude de la composition de 1354 calculs urinaires en relation avec leur localisation anatomique, l'âge et le sexe des patients, Progrès en Urologie 2006, p.328-335.
- **Diawara C. K., Essi-tome H., Lhassani A., Pontie M., Buisson H**, Filtrations membranaires et qualité de l'eau de boisson en Afrique : Cas du fluor au SENEGAL ,2004.
- **D.N.H.W**, water treatment principles applications, Guidelines for Canadian drinking water quality, 1993.
- **Duck Worth Sc et Duck Worth R**, The ingestion of Fluoride in tea British dental journal , 1978, pp; 145, 368.
- **Edgar G.P.n**, Reducing fluoride in industrial wastewater, chemical engineering.1977, pp; 7, 89-94.

- **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, environmental quality branch, Environnement Canada, 2001.
- **Evens E., Pierre N., Régine L., Gérard-Alain M**, Détermination de la dose optimale de fluor de l'eau destinée à la consommation humaine de la région hydrographique Centre Sud de la république d'Haïti, cahiers d'études et de recherches francophones / santé, volume12, N°2, 241-5, Avril- Juin 2002.
- **Fejerskov R., Banu E &Gokay N**, Effect of fluorosis on dentine shear bond strength of a self-etching bonding system, Department of Restorative Dentistry & Endodontics, School of Dentistry, Suleyman Demirel University, Isparta, Turkey.1996.
- **Galgon D.J., VermilionJ.R.**, Climate and fluoride intake. Public health rep, 1957, 72, 484-490.
- **Giambo N J., Prostack K., Denbesten PK**, Characterization of fluorosed human enamel by color reflectance, ultrastructure , and elemental composition Fluoride 28: 4-216 (1995) also caries Research 29 (4) 251-257 (1995).
- **Gordon B., Marc A., Randy G.**, Defluoridation of drinking water in small communities, E.P.A. 1985.
- **Gouvernement de Québec** .Règlement sur la qualité de l'eau potable, IRQ4., c. Q-2, r. 18.1.1,2001.
- **Gouvernement de Québec** ,Règlement fixant la concentration optimale de fluor pour prévenir la carie dentaire, IRQ., c.S-2.2, r.3 ,2004.
- **Hichour M**. Défluoruration des eaux par procédés a membranes échangeuses d'ions: Dialyse de Donnan et électrodialyse. Thèse de doctorat en chimie théorique, physique, analytique, Université de Montpellier II.1998.
- **Hichour M., Persin F., Sandeaux J.**, Molénat et Gavach C, Défluoruration des eaux par dialyse de Donnan et électrodialyse.revue des sciences de l'eau 12/4, 1999-1998, pp; 671-686.
- **Heikens A., Sumartib S., Bergenb M., Widianarkod B., Fokkerte L., Leeuwenf K., Seinena W**, The impact of the hyperacid Ijen Crater Lake: risks of excess fluoride to human health, Science of the Total Environment 346, 2005, pp; 56– 69.
- **Juan Yi et Jin Cao**. Tea and fluoride . Journal of Fluorine Chemistry 129 (2008), pp; 76-81.
- **Kanis JA, Oden A et al**, Excess mortality after hospitalization for vertebral fracture. Osteoporos Int, 2004, pp; 12-15-108.

- **Kemmer F.N**, Manuel de l'eau, Edition Technique et documentation, La voisier, Paris, 1984.
- **Kessabi**, Métabolisme et biochimie toxicologique du fluor, Rev. Méd Vét, 1984, pp; 135,497-510.
- **Kessabi M et Hamliri A.**, Toxicité ostéodentaire du fluor. Revue Vét. 159(9), 1983, pp; 747-752.
- **Kettab A.**, Traitement des eaux (les eaux potables), office des publications universitaires 12, Codification 2.02.3623, 1992.
- **Kuma A et Susheela A.K**, Effects of chronic fluoride toxicity on the morphology of ductus epididymis and the maturation of spermatozoa of rabbit. Int. J. Exp. Pathol, 1995, pp; 76, 1-11.
- **Lachouri A**, 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). Thèse de Magister, Université de Ouargla, 2009.
- **Lagaude A., Kirche C., Travi Y.** Défluoruration des eaux souterraines au Sénégal. Travaux préliminaires sur l'eau de la forge de Fatick, Rev. T.S.M. L'eau, 1988, pp; 9, 449-452.
- **Levy S.S., Ambik S.R et Prasao S.J**, Review of fluoride contamination Dent Oral Epidemiol, 1994, pp;173-80.
- **Lewis D.W et Limeback H**, Comparison of recommended and actual mean intakes of fluoride by Canadians, 1996, pp; 708-709, 712-715.
- **Lounici H.** Nouveaux procédés défluoruration des eaux potables : l'électrosorption et L'électrocoagulation. Thèse de doctorat ; Ecole Nationale Polytechnique d'Alger. 2002.
- **Mamri N., Yeddod A.R., Lounici H., Belhocin D., Ghrib H, Bariou, H.**, Défluoruration of septentrional Sahara water or north African by electrocoagulation process using bipolar aluminium electrodes. Wat. Res. Vol.32, No.5, . 1998, pp; 1604-1612.
- **Mannelle N., Meunier P.J., Dusan R.**, Benifiction of sodium fluoride treatment inprimar vertebral osteoprosism,1988, pp; 364-400.
- **Maxime P., Michel R., Mariama N., Codou M**, Synthèse sur le problème de la fluorose bilan des connaissances et présentation d'une nouvelle méthode de défluoruration des eaux de boisson, Cahiers Santé 6. 1996, pp; 27-36.
- **Mazounie P., Moucet P.** procédés d'élimination du fluor dans les eaux alimentaires, Rev. Française des Sciences de l'eau. 1984, pp; 3, 1, 29-51.
- **Meenakshi R.C; Maheshwari**, Fluoride in drinking water and its removal, Journal of Hazardous Materials B137. 2006, pp; 456-463.

- **Messaitfa A**, Fluoride contents in groundwaters and the main consumed foods (dates and tea) in Southern Algeria region. *Environ Geol.*55., 2008: 377-383.
- **Meunier P.J, Fermenias M, Duboeuf F, Chapuy M.C et Delmas P. d**, Augmentation de la densité osseuse vertébrale chez les grands buveurs d'eau minérale riche en fluor. *Pres. Med.*, 1989, pp; 18, 1423-1426.
- **Mar Diop C et Rumeau M**, Les fluorures dans les eaux et dans l'environnement, Symposium sur le fluor, E.N.S.U.T.Dakar, 1993, pp; 35-43.
- **Mazighi A**, Défluoruration des eaux par osmose inverse et électrodialyse, Thèse de Magister; Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, Octobre 1997.
- **Nekrassov B**, Chimie minérale, Ed MIR, Moscou, 1969.
- **N'dao I., Lagaude A., Travi Y.** défluoruration expérimentale des eaux souterraines du Sénégal par le sulfate d'aluminium et le polychlorosulfate basique d'aluminium, *Science et Technique de l'eau*. 1992, pp; 23, 3, 243-249.
- **Oldham P.D. et Newell D. J.** Fluoridation of water supplies and cancer. *The journal of the Royal Statistical Society*, vol 26 N^o 2, series c, 1977, pp; 125-135.
- **OMS**, Fluor et santé, série de monographie, Genève, 59, 1972.
- **OMS**, Critères d'hygiène de l'environnement 36, fluor et fluorures, Genève, 1985.
- **OMS**, Le bon usage des fluorures pour la santé de l'homme, Genève, 1986.
- **OMS**, Fluorures et santé bucco-dentaire, Série de Rapports techniques 846 Organisation mondiale de la santé Ed., Genève, 1994.
- **OMS**, Fluoride in drinking-water, Background document for development of WHO guidelines for drinking- water quality, 1996.
- **Padmasiri J.P., Fonseka W.S.C.A., Liyanapatabendi T.** Low cost fluoride removal by upward flow household filter, advanced water treatment and integrater water system management into the 21St century, Ed. Masson, France, 1995.
- **Pierre M.**, Les eaux souterraines riches en fluor dans le monde, Maison de science de l'eaux de Montpellier UMR 5569 HYDROSCIENCES CNRS-UMII- IRD, 2002.
- **Paul T.C. Harrison**, Fluoride in water: A UK perspective. *Journal of Fluorine Chemistry* 126, 2005, pp; 1448–1456.

- **Poey J**, 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, 1976, pp; 9, 179-186.
- **Pontie M., Rumeau M., Ndiaye M., Mar Diop C.** Synthèse sur le problème de la fluorose au Sénégal : Bilan des connaissances et présentation d'une nouvelle méthode de défluoruration des eaux, Cahiers santé, 1996, pp; 6, 27-36.
- **Rabosky J.K., James P., Miller J.R.** fluoride removal by lime and alum and polyelectrolyte coagulation, J.Q. W.W, 1975, pp; 50, 3, 669-676.
- **Rao Nagendra.C.R.** Fluoride and environment – A review, Third international conference on Environment and health, Chennai, Indai, 15-17 December 2003.
- **Raop L.K.M**, Studies on distribution of fluoride in water sources of hydrcrabad, AP, Inde, J, fluor, Chem,1988,pp; 9-16.
- Rapport de l'association pour la promotion de la santé buccodentaire en milieu scolaire, 2001.
- **Raymond Desjardins**, Le traitement des eaux ,Edition de l'école polytechnique de Montréal, 1997, pp; 182-238.
- **Rodier J. et coll**, L'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer, 8^{ème} édition Dunod, Paris, 2005,pp; 111,189,216,224,245,300.
- **Roussey M., Senegal J**, La place du fluor dans l'alimentions et la prévention des caries dentaires, ouest Médical, Déc.,24, 1978, pp; 1564-1570.
- **Raoul T.A., Toury J., Perellon J., Raba A., Luven P., Giorgi R.**, Bull. Med. AOF, 2 , 1957.
- **Rumeau M.** technique à membranes et dessalement de l'eau de mer et des eaux saumâtres, Principes- Etat de l'art. Cours intensif, 11-15 Décembre 2004, Alger.
- **Raymond Desjardins**, Le traitement des eaux ,Eddition de l'école polytechnique de Montréal, 1997, p.182-238.
- **Safer M.C**, Le fluorure dans les eaux souterraines du sud est Algérien. Bilan chimique, Problèmes engendrés et procédé de défluorisation. Thèse de Magister, Université de Ouargla, 2006.
- **Santé Canada**, Recommandation pour la qualité de l'eau potable au Canada (résumé préparé par le comité fédéral-provincial-territorial sur l'eau potable du comité fédéral-provincial-territorial de l'hygiène du milieu et du travail), Décembre 2002.
- **Saoud D**, Etude de l'effet des dérives organiques sur la formation de lithiase urinaire dans la région du sud –est Algérien, Thèse de Magister, Université de Ouargla, 2009.

- **Savary Patrick**, Guide des analyses de la qualité de l'eau. Edition technique, Novembre 2003, Chapitre Fluorures, 2003, pp; 100-101.
- **Schamschula R.G., Sugar, E., Agus, H.M., P.S.H., et Toth, K.** the fluoride content of human tooth enamel in relation to environmental exposure to Fluoride . Aust.Dent .J., 24(4),1982, pp; 243-247.
- **Scott R.D., Kimberly A.E., Van Horn A.L., Waring F.H.** fluoride in Ohio water-supplies, its effect, occurrence and reduction, J.A.W.W.A.1937, pp; 29, 1, 9-25.
- **Sharipo A** , fluor , in : les aliments de sécurité dans les consommation alimentaires des vitamines et de minéraux, Conseil supérieur d'hygiène publique de France, TEC et DOC Lavoisier édition., Paris, 1996, pp; 75-89.
- **Semerjian L., Ayoub G.M., El-Fadel M,** High pH-magnesium coagulation –flocculation in wastewater treatment, Advances in Environmental Research, article in press.
- **Smith et Martell**, Cristal stability constants, Volume 4: Inorganic complexes, Plenum press, New York and London, 1976.
- **Soeg T.J.** Treatment technology to meet the interim primary drinking water regulation for inorganics,J.A.W.W.A,1978,pp; 40,2,105-112.
- **Srimurali S., Pragathi A., Karthikeyan J.** A study on removal of fluorides from drinking water by adsorption onto low-cost materials, Journal, Environ. Pollution, 1998,pp; 99, 285-290.
- **Tabouche N.** Etude de la répartition spatiale des teneurs en fluorures des eaux du Sahara septentrional, Thèse de Magister en science hydraulique, Université de Biskra , Algérie, 1999.
- **Taleb S,** Qualité physico-chimique des eaux de boisson du sud algérien : Etude de l'excès en sel minéraux. Cahiers santé Vol.15, n°2, 2005, pp; 109-112.
- **Tardat Henry**, Chimie des eaux, Ed le Griffon d'argile INC, Québec, 1984.
- **Taylor A**, Dent. Digest 60,1954, pp; 170–172.
- **Taylor A; N.C. Taylor**, Proc. Soc. Exper. Biol. Med. 119 ,1965,pp; 252–255.
- **Thomson R.J., McMullen T.B., et Morgan G.B,** Fluoride concentrations in the ambient air pollutant control assoc.21,1971, pp.484-487.
- **Under Wood , E.J,** Trace elements in human and animal nutrition , fourth edition . Academic press, New York, Sanfransisco, London, 1977.
- United Nations Education, Science and Culture Organization (**Unesco**). Étude des ressources en eau du Sahara septentrional. Rapport de 1972. Paris : Unesco, 1972, p; 47.

- **Valenzuela-Va'squez L., Ram' rez-Herna' ndez J., Reyes-Lo' pez J., Sol-Uribe A., La'zaro-Mancilla O,** The origin of Fluoride in groundwaters supply to Hermosillo City, Sonora Mexico, *Environ Geol* 2006, pp; 51, 17–27.
- **Viland M., Montiel A.,** Guide pratique pour les intervenants en milieu rural africain, Eau et Santé, Programme Solidarité Eau, Editions du Gret, France, Mars 2001.
- **Weatherell J.A., Deutch D., Robinson C., et Hallsworth A.S.,** Assimilation of Fluoride by enamel throughout the life of the tooth. *Carie Res.*, (suppl. 14) ,1977, pp; 85-115.
- **Whitford G.M.** «Plasma ion concentrations associated with acute fluoride toxicity. 18th annual session of the American Association for Dental Research», San Francisco, Californie, *J. Dent. Res.*, N° 68, 1989, p; 335.
- **WHO,** fluoride in drinking water, IWA Publishing, London, 2006.
- **William G.K.,William R., Dolors M., Kera K.S,** 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.
- **Yeddou A.R,** Défluoruration des eaux du sharara Septentrional par électrolyse bipolaire. Thèse de Magister. ENA Alger. Janvier 1995.
- **Yi Juan., Cao Jin,** Tea and fluorosis, *Journal of Fluorine Chemistry* 129, 2008: 76–81
- **Yiamouyiannis J., D. Burk,** *Fluoride* 10, 1977: 102–123.
- **Youcef L., Achour S.,** Défluoruration des eaux souterraine du sud algérien par la chaux et le sulfate d'aluminium, *Courrier du savoir, Université de Biskra, Algérie* , 2001, pp; 1, 65-71.

Annexe

ANNEXE -I-

INVENTAIRE DES FORAGES DE LA WILAYA D'EL-OUED 2004 (Inv. 2004 ANRH Secteur El-Oued)

| Commune | N° BIRH | Nom de forage | Coordonnées | | | Prof (m) | Année real | Nappe captée | Débit (L/s) | RES-SEC mg/L | Usage (h/j) | Etat |
|-----------------|----------|---------------------------|-------------|-------------|-----|----------|------------|--------------|-------------|--------------|-------------|------|
| | | | X | Y | Z | | | | | | | |
| Debila | H12-76 | Debila centre | 6° 56' 23" | 33° 30' 25" | 62 | 350 | 2003 | Mio-Plio | 34 | 3160 | AEP 24/J | Bon |
| Hassani A/Karim | / | Hassani A/Karim 1Bis | 6° 54' 01" | 33° 28' 59" | 66 | 328.0 | 2003 | Mio-Plio | 30 | 2888 | AEP 19/J | Bon |
| Oued El Alenda | H11-526 | A E P Oued El Alenda 1 | 6° 45' 33" | 33° 14' 20" | 83 | 260 | 1984 | Mio-Plio | 29.3 | 3720 | AEP 17/j | Bon |
| Sidi kahelli | H11-501 | Château El Feth D6bis F25 | 5° 59' 15" | 33° 52' 53" | 7 | 227.6 | 1967 | Mio-Plio | 40 | 3294 | AEP10/J | Bon |
| El Robah | / | El Robah 1Bis PARC | 6° 54' 30" | 33° 17' 12" | 93 | 253 | 2003 | Mio-plio | / | / | AEP | Bon |
| El Nakhla | H12- 86 | Al Nakhla | 6° 57' 11" | 33° 16' 45" | 85 | 270 | 1977 | Mio-Plio | 30 | 2832 | AEP 19/j | Bon |
| Sidi Aoun | / | AEP.SIDI AOUN | 6° 54' 24" | 33° 32' 08" | 54 | 350 | 1986 | Mio-plio | 32 | 2936 | AEP 14/J | Bon |
| El Ogla | / | El Ogla 3 | 6° 56' 39" | 33° 15' 00" | 91 | 242 | 2003 | Mio-Plio | 27 | 2940 | AEP 19/j | Bon |
| Hassani A/Karim | H12- 63 | Zgoum 2 | 6° 54' 10" | 33° 28' 35" | 73 | 338.6 | 1986 | Mio-Plio | 28 | 2884 | AEP 18/J | Bon |
| Kouininne | H11-535 | Kouininne 2 | 6° 49' 41" | 33° 24' 16" | 72 | 300 | 1977 | Pontien | 30.5 | 3168 | AEP 17/j | Bon |
| El-Oued centre | H12- 57 | Chouhada 1 | 6° 52' 32" | 33° 20' 25" | 87 | 350 | 1981 | Pontien | 12 | 3124 | AEP 24/J | Bon |
| El Hamraïa | H11- 902 | Hamraïa AEP F4 | 6° 13' 41" | 34° 06' 35" | 17 | 517 | 1991 | Pontien | 15 | 3154 | AEP 24/j | Bon |
| El Meghaier | / | Meghaier AEP 1 D4 F49 | 5° 56' 05" | 33° 57' 30" | 2.2 | 225.3 | 1950 | Pontien | 20 | 3356 | AEP 20/j | Bon |
| Still | | Still AEP D1bis F6 | 5° 54' 46" | 34° 15' 48" | 4 | 436 | 1988 | Pontien | 36 | 5644 | AEP 23/j | Bon |
| El- oued | H12- 46 | Naourra | 6° 50' 38" | 33° 22' 35" | 71 | 280 | 1977 | Pontien | / | / | AEP | Bon |
| Mouih Ouensa | H11-772 | A E P Mouih Ouensa 2 | 6° 42' 52" | 33° 12' 26" | 80 | 220 | 1992 | Pontien | 27 | 3618 | AEP 11/j | Bon |
| Hassi Kahlifa | H12- 84 | Merzaka | 7° 01' 58" | 33° 36' 18" | 42 | 460 | 1988 | Pontien | 37 | 3032 | AEP 8/J | Bon |

Annexe

| | | | | | | | | | | | | |
|-----------------|----------|------------------------------|------------|-------------|-----|------|------|-----------|-----|------|------------|-----|
| Reguiba | H11-910 | Foulia 5 | 6° 43' 42" | 33° 39' 02" | 55 | 408 | 1992 | Pontien | 35 | / | IRR 3/j | Bon |
| Ourmes | H11-903 | Ourmes 3 | 6° 46' 48" | 33° 23' 49" | 80 | 311 | 1992 | Pontien | 11 | / | AEP 12/j | Bon |
| Guemmar | H11-561 | Guemmar 3 | 6° 47' 51" | 33° 29' 37" | 74 | 359 | 1986 | Pontien | 46 | 3292 | AEP 16/J | Bon |
| Trifaoui | H 12- 68 | Khobnet Lizerg 1 | 6° 57' 30" | 33° 24' 30" | 103 | 285 | 1985 | Pontien | 40 | 3232 | AEP 13/J | Bon |
| El Bayada | H12- 70 | LEGHDAMSI | 6° 53' 13" | 33° 19' 48" | 73 | 260 | 1986 | Pontien | 23 | 2824 | AEP 24/j | Bon |
| El Magrane | H 12-111 | Menanaâ | 6° 56' 33" | 33° 34' 50" | 61 | 419 | 1994 | Pontien | 30 | 2920 | AEP 5/J | Bon |
| Guemmar | H11-532 | Guemmar 2 | 6° 48' 17" | 33° 29' 17" | 60 | 353 | 1977 | Pontien | 44 | / | AEP 17/J | Bon |
| Benguecha | / | AEP Benguecha | 7° 37' 08" | 34° 12' 18" | 25 | 1400 | 1988 | Eocène | 20 | 3882 | AEP 6/ j | Bon |
| Sidi Amran | / | Albien Sidi Amran D16 F | 6° 03' 55" | 33° 30' 17" | 26 | 1880 | 1997 | Albien | 120 | 1836 | Mixte 24/j | |
| Djamaa | H11-571 | Albien Djamâa D13 F3 | 5° 58' 55" | 33° 32' 54" | 43 | 1839 | 1980 | Albien | 100 | 1992 | AEP 24/j | Bon |
| Tindla | / | Aghfiane Ferme Pilote 2 D9 F | 5° 59' 16" | 33° 38' 04" | 20 | 1893 | / | Albien | 25 | / | IRR16/j | Bon |
| El- Oued centre | H12- 71 | Chouhada 2 | 6° 25' 41" | 33° 20' 22" | 77 | 1850 | 1986 | Barrémien | 160 | 2014 | AEP 24/J | Bon |
| Hassi Kahlifa | H12- 85 | Barrémien Shan Berry | 7° 05' 12" | 33° 35' 00" | 50 | 2010 | 1986 | Barrémien | / | 2384 | AEP | Bon |

Annexe –II-

بنود الاستبيان

نرجو منكم قراءة الأسئلة وفهمها جيدا والإجابة عليها بدقة ووضوح، ونؤكد لكم أن هذه المعلومات لن تستعمل إلا لغرض البحث العلمي

نرجو منكم وضع علامة (x) أمام الإجابة المناسبة . شكرا

| | | | | |
|--------------------------|--------------------------|--------|----------------|--|
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | ذكر | أنثى | 1. ما هو جنسك ؟ |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | | | 2. ما هو مجال عمرك ؟ |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | | | أقل من 15 سنة |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | | | 15 إلى 30 سنة |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | | | أكثر من 30 سنة |
| | | | | 3. ما هو مقر مسكنك ؟ (ذكر البلدية فقط) |
| | | | | |
| | | | | 4. ما هي مهنتك ؟ |
| | | | | |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | لا | نعم | 5. هل تعاني من اصفرار الأسنان ؟ (حتى نسبة قليلة) |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | | | 6. ماهو طبيعة الماء الذي تشربه ؟ |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | المياه | الماء المعالج | ماء الحنفية |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | | | 7. هل تشرب الشاي ؟ |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | | | لا |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | أكثر | 4 كؤوس | نعم |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | | | 8. إن كانت إجابتك نعم، فكم كأسا تشرب في اليوم ؟ |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | | | كأسين |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | | | 9. هل تأكل التمر ؟ |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | | | لا |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | أكثر | حوالي 100 غرام | نعم |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | | | 10. إن كانت إجابتك نعم، فكم تأكل في اليوم ؟ |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | | | حوالي 50 غرام |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | | | |

Annexe

| | | | | | |
|--------------------------|--------------------------|----|-----|----------|--------------------------------|
| | | لا | نعم | الكسكس | 11. هل تأكل المأكولات التالية؟ |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | لا | نعم | البطاطا. | |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | لا | نعم | الجزر | |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | لا | نعم | اليقطين | |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | لا | نعم | السيانخ | |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | لا | نعم | | 12. هل تستعمل معجون الأسنان؟ |

شكرا على مساهمتكم