

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
المدرسة الوطنية العليا لعلوم البحر و تهيئة الساحل
Ecole National Supérieur des Sciences de la Mer et de l'Aménagement du Littoral



**MÉMOIRE DE FIN D'ÉTUDE EN VUE DE L'OBTENTION DES DIPLOMES MASTER 2 ET
D'INGÉNIEUR D'ÉTAT EN SCIENCES DE LA MER**

Spécialité : Ingénierie de l'environnement marin et côtier

Thème

***Étude de l'efficacité de la dégradation des
hydrocarbures aromatiques par combinaison entre
l'adsorption sur charbon actif et la photocatalyse
hétérogène dans les eaux huileuses (Raffinerie d'Alger)***

Présenté par :

BOUDHANE Ranya et FENAGHRA Hakima

Soutenu le 11/11/2020

Devant le jury composé de :

<i>FERNANE L.</i>	<i>MAA</i>	<i>Président de jury</i>
<i>KHELIFA N.</i>	<i>MCB</i>	<i>Examinatrice</i>
<i>KADA M.</i>	<i>MAA</i>	<i>Promoteur</i>
<i>SI-SALAH I.</i>	<i>Ingénieur de laboratoire à CRD</i>	<i>CO-Promotrice</i>

Année Universitaire : 2019/2020

REMERCIEMENT

Avant tout, on remercie Dieu le tout puissant qui nous a donné l'envie et la force pour mener à terme ce travail.

Ce mémoire est le résultat d'un travail effectué au sein de division laboratoires (CRD) SONATRACH à Boumerdes.

*Tout d'abord, on tient à remercier Monsieur **KADA Mohamed**, Maitre-Assistant classe A à l'école nationale supérieure des sciences de la mer et de l'aménagement du littoral et madame **SI SALAH Imane**, Ingénieure de laboratoire à CRD, pour leurs encadrements et leurs conseils précieux.*

*On tient aussi à remercier Monsieur **FERNANE** Maitre-Assistant classe A pour m'avoir fait honneur en acceptant de présider le jury. Je remercie aussi Madame **KHELIFA** Nora maitre de conférences classe B à l'ENSSMAL, pour m'avoir fait honneur en acceptant d'examiner ce travail.*

*Nos respectueux remerciements à **AOUIMER Samir** cousin de Ranya, le directeur de la pédagogie et knowledge mangement de l'IAP- SONATRACH pour leurs aides depuis le début de nos études.*

*Nos remerciements vont également s'exprimer a **Sofiane** et **Ishak** et **Ibtissem**, les ingénieurs de laboratoire à CRD, et **Youcef**, responsable sur les matériels de laboratoire à L'ENSSMAL pour leurs aides et leur soutenance.*

*On remercie Monsieur **CHENTIR Kedour**, Chef de service environnementale au sein de la raffinerie d'Alger, qui nous a accompagnés lors de prélèvement des échantillons.*

On remercie, toutes les personnes qui m'ont encouragé et soutenu de près ou de loin durant la réalisation de ce travail.

Enfin, on ne pourrait jamais assez remercier nos parents pour leur soutien indéfectible et de nous avoir encouragées. On tient à remercier aussi du fond nos sœurs et le frère de Hakima et nos familles pour leur présence.

TABLE DES MATIÈRE

Introduction.....	10
Partie 1 : Revue bibliographique.....	12
I : Les hydrocarbures pétroliers	13
I.1. Définition	13
I.2. Classification et composition des hydrocarbures pétroliers.....	13
I.2.1. La famille des hydrocarbures saturés (alcanes).....	14
I.2.2. La famille des hydrocarbures insaturés	14
I.3. Les propriétés physiques des hydrocarbures pétroliers.....	17
I.4. Les caractéristiques générales des hydrocarbures.....	19
I.5. Les hydrocarbures aromatiques	19
I.5.1. Le comportement des composés aromatiques dans l'environnement	19
I.5.2. Le danger et le risque	20
I.6. Le phénol.....	20
I.6.1. Définition.....	20
I.6.2. Les propriétés physico-chimique.....	21
I.6.3. Le comportement du phénol dans l'environnement	21
II : L'adsorption et le charbon actif	23
II.1. Définition et types d'adsorption	23
II.2. Cinétique d'adsorption.....	24
II.2.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption	25
II. 3. Facteurs influençant l'adsorption	26
II. 3.1. Facteurs caractérisant l'adsorbant	26
II.3.1.1. Facteurs physico-chimiques	27
II. 3.2. Facteurs caractérisant l'adsorbat	27
II. 4. Isothermes de l'adsorption.....	27
II. 4.1. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	28
II.5. Thermodynamique d'adsorption.....	31
II.6. Charbon actif	32
II.6.1. Caractérisation de charbon actif.....	33
II.6.1.1. Caractérisation texturale par microscopie électronique	33
II.6.1.2. Spectroscopie infrarouge.....	34
II.6.1.3. Fonctions de surface.....	34
II.6.2.Régénération de charbon actif.....	35

II.7. Adsorption par le charbon actif en système batch	35
III : La photocatalyse hétérogène	36
III.1. Généralités sur la photocatalyse	36
III.2. Principe de la photo-catalyse hétérogène	38
III.3. Le modèle de Langmuir Hinshelwood (LH)	40
III.4. Facteurs influençant la photo catalyse hétérogène	41
III.5. les avantages et les inconvénients de la photocatalyse hétérogène	43
III.6. L'efficacité de la photo catalyse hétérogène pour le traitement des eaux de rejet huileuses	43
III.7. Traitement des eaux huileuses pétrolières par combinaison entre l'adsorption sur charbon actif et la photo-catalyse hétérogène	43
Partie 2 : Matériel et Méthodes	45
I. Présentation de la zone d'étude.....	46
I.2. Description de l'installation	47
I.2.1. Unités de production	47
I.2.2. Unités générales	47
I.3. Unité de traitement des effluents de la raffinerie d'Alger.....	48
II. Prélèvement des échantillons.....	50
III. Analyse des échantillons prélevés	51
III.1. Analyse de la demande chimique en oxygène DCO	51
III.2. Analyse de la demande biochimique en oxygène DBO ₅	52
III.3. Mesure du pH et la conductivité	52
III.4. Analyse du phosphore.....	52
III.5. Analyse de l'azote totale.....	52
III.6. Analyse de la turbidité	52
III.7. Détermination de la matière en suspension MES	52
III.8. Détermination de l'indice des hydrocarbures (hydrocarbures totaux)	53
III.9. Analyse du phénol	55
IV. Préparation et caractérisation du charbon actif	55
IV.1. Caractérisation du charbon actif préparé	58
IV.1.1. Caractérisation physico-chimique et texturale du charbon actif	58
IV.1. 2. Caractérisation du charbon actif par adsorption du phénol	59
V. Adsorption du phénol sur charbon actif	60
VI. Dégradation photo-catalytique du phénol	60
Partie 3 : Résultats et Discussions.....	61
I. Résultats de caractérisation du charbon préparé	62

I.1. Caractéristiques physico-chimiques et texturale	62
I.2. Analyse chimique élémentaire	62
I.3. Surface spécifique	62
I.4. Caractérisation du charbon actif par adsorption du phénol	63
I.4.1. Dosage des solutions du phénol	63
I.4.2. Protocole expérimentale d'adsorption du phénol	64
I.4.3. Type d'adsorption.....	65
I.4.4. Modélisation d'isotherme d'adsorption.....	65
I.4.5. Influence de quelques paramètres sur l'adsorption	67
I.4.5.1. Influence de la masse d'adsorbant.....	67
I.4.5.2. Influence du pH	68
I.4.5.3. Influence du temps de contact	69
I.4.6. Modélisation de la cinétique d'adsorption	69
I.5. Traitement des eaux huileuses prélevées par combinaison entre l'adsorption sur charbon actif préparé et la photocatalyse hétérogène.....	72
I.5.1. Caractérisation des échantillons prélevés d'eau de rejet de la raffinerie	72
I.5.2. Traitement par adsorption sur charbon actif préparé d'une eau huileuse.....	73
A. Influence de la masse du charbon actif	73
B. Caractérisation de l'eau de rejet traitée	74
I.5.3. Etude de la dégradation du phénol par la photocatalyse hétérogène.....	75
Conclusion	77
RÉFFÉRENCE BIBLIOGRAPHIQUE	80
ANNEXE	85

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : La structure de phénol.	21
Figure 2 : Schéma représentatif de mécanisme d'adsorption en phase aqueuse.	24
Figure 3 : Les quatre principaux types des isothermes d'adsorption d'après Giles et al. (1960).	28
Figure 4 : Charbon actif en poudre.	32
Figure 5 : Charbon actif en grain.	33
Figure 6: Charbon actif en extrude.	33
Figure 7: Classification des procédés d'oxydations avancées (Poyatos et al. 2010).	37
Figure 8 : Bandes électroniques d'un matériau isolant ou semi-conducteur.	38
Figure 9: Schéma montrant les bandes d'un oxyde semi-conducteur sous excitation photonique, les transferts d'électron ont lieu entre ces bandes, suivis de transferts de charges (e^- ou h^+) aux groupes superficiels et aux espèce adsorbées ou déposées.	39
Figure 10 : Schéma de principe de la photocatalyse.	40
Figure 11 : Schéma de diagramme de prédominance des espèces de TiO_2 en fonction du pH.	42
Figure 12 : Schéma de charge de surface de TiO_2 en fonction du pH [22].	42
Figure 13: Image satellitaire montre la situation géographique de la raffinerie d'Alger (Google Earth, 2020).	46
Figure 14: Filtre à foin.	48
Figure 15: Ecrémeur.	49
Figure 16 : Chapeau chinois.	49
Figure 17 : Chicane.	49
Figure 18: Schéma représentatif de processus de préparation du charbon actif grain.	56
Figure 19 : les principales étapes de préparation du charbon actif.	58
Figure 20 : Observation du charbon actif préparé par MEB.	63
Figure 21: Courbe d'étalonnage du phénol en solution aqueuse à 270 (nm).	64
Figure 22: Isotherme expérimentale d'adsorption sur charbon actif préparé du phénol.	65
Figure 23: Isotherme expérimentale d'adsorption du phénol sur charbon actif simulée par le modèle Langmuir.	66
Figure 24: Isotherme expérimentale d'adsorption du phénol sur charbon actif simulée par le modèle Freundlich.	66
Figure 25 : Influence de la masse d'adsorbant sur le mécanisme d'adsorption du phénol sur le charbon actif en solution aqueuse.	67
Figure 26: Influence de la masse d'adsorbant sur le mécanisme d'adsorption du phénol sur le charbon actif en solution aqueuse.	68
Figure 27: Influence de temps de contact sur le mécanisme d'adsorption du phénol sur le charbon actif en solution aqueuse.	69
Figure 28 : Représentation graphique de la modélisation de cinétique d'adsorption pseudo premier ordre I.	70
Figure 29: Représentation graphique de la modélisation de la cinétique d'adsorption pseudo deuxième ordre.	70
Figure 30: Représentation graphique de la modélisation de la cinétique d'adsorption de diffusion intraparticulaire.	71
Figure 31: Influence de la masse du charbon actif sur la concentration du phénol dans une eau huileuse.	74

Figure 32: Influence de la dégradation photocatalytique sur la teneur du phénol. 76

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1: La composition chimique des principaux hydrocarbures pétroliers (Fingas, 2013; Wang et Stout, 2007).....	16
Tableau 2 : Propriétés physiques des principaux hydrocarbures pétroliers (Fingas, 2013).....	18
Tableau 3 : Distribution de la taille des pores selon l'IUPAC(1972).	33
Tableau 4 : Tableau résumant la fiche de prélèvement des échantillons.	51
Tableau 5: Les différents paramètres vérifiés dans les essais d'adsorptions.	59
Tableau 6: Caractéristiques physico-chimiques du charbon actif préparé.....	62
Tableau 7 : Analyse chimique élémentaire.	62
Tableau 8: Les constants de Langmuir et Freundlich et le facteur de séparation des isothermes d'adsorption du phénol.....	67
Tableau 9: Les paramètres des trois modèles de la cinétique d'adsorption.	71
Tableau 10: Analyses physicochimique des échantillons d'eau de rejet prélevé.	72
Tableau 11: Influence de la masse du charbon actif sur la concentration du phénol.....	73
Tableau 12: Les résultats d'analyses d'eau huileuse traitée par charbon actif.....	74

LISTE DES ABRÉVIATIONS

- API : American petroleum institute
- HAP : Hydrocarbures aromatiques polycycliques
- BTEX : Benzène, toluène, éthylbenzène, xylène
- COV : Composés organique volatils
- CA : Charbon actif
- CAP : Charbon actif en poudre
- CAG : Charbon actif en grain
- MET : Microscope électronique par transmission
- MEB : Microscope électronique à balayage
- SEM : Scanning electron microscopy
- TiO₂ : Dioxyde de titane
- LH : Langmuir Hinshelwood
- HSE : Hygiène, sécurité et environnement
- AC : Activation chimique
- DCO : Demande chimique en oxygène
- DBO5 : Demande biochimique en oxygène
- MES : Matières en suspension
- CPG : Chromatographie en phase gazeuse
- HCl : Acide chlorhydrique
- UV : Ultraviolet
- PH : Potentiel hydrique
- XPS : Spectrométrie photoélectronique X
- SONATRACH : Société nationale du transport et de commercialisation des hydrocarbures
- H : Taux d'humidité
- D : Densité apparente
- C : teneur de cendre
- C₀ : Concentration initial du phénol en mg/l
- C_e : Concentration à l'équilibre du phénol en mg/l
- Q_e : Quantité adsorbé maximale du phénol par charbons actif en mg/g
- Q_t : Quantité adsorbé à l'instant t en mg/g
- ÉQ : Équation

Introduction

L'eau industrielle, lors de son utilisation, se charge en polluants de diverse nature telle que les composés organiques, composés minérales, matières particulaires et colloïdales et les gaz dissouts. Elle doit donc être traitée en vue de sa réutilisation ou de son rejet dans le milieu naturel.

La prise de conscience sociale et la mise en place de normes toujours plus sévères en matière de sécurité humaine et environnementale entraîne un fort intérêt pour le développement de nouveaux systèmes épuratoires, cependant, c'est une tâche coûteuse et complexe et un défi inévitable pour de nombreux industrie [S. BEKKOUCHE, 2012].

Parmi ses industries les raffineries de pétrole où les eaux résiduaires sont engendrées par la production, le transport et le raffinage de brut. Ces effluents huileux sont principalement composés d'hydrocarbures de type alcanes, mono-aromatiques et polycycliques, avec des caractéristiques physico-chimique qui leur confié un comportement qui peut être très dangereux et peut entraîner un risque pour la santé publique et l'environnement à court ou à long terme [N. GOUSMI, 2019].

Au niveau de la raffinerie d'Alger, une technique purement physique de traitement ait lieu. Cette méthode consiste à collecter les effluents liquides dans deux bassins API (American petroleum institute) pour la décantation gravitaire, puis les eaux de rejet subissent un écrémage et traversent les cages à pailles pour être filtrés. Ce traitement est insuffisant car il permet uniquement d'éliminer partiellement les hydrocarbures à émulsion mécanique.

Cette étude s'est focalisée sur l'intérêt d'une alternative qui est le traitement des eaux huileuses issues de la raffinerie par la combinaison entre deux techniques : l'adsorption sur charbon actif préparé à base des noyaux de dattes, dans le but principale est la valorisation des déchets agricoles, et la photocatalyse hétérogène ; qui est basé sur la génération de radicaux hydroxyles hautement réactifs qui réagissent, aussitôt et de façon non sélective, avec les composés organiques et inorganiques induisant ainsi leur oxydation.

Le présent travail s'articule principalement après l'introduction générale sur les points suivants :

La première partie est consacrée à une revue bibliographique devisée en trois chapitres où le premier chapitre présentera brièvement des généralités sur les hydrocarbures pétroliers, ensuite le deuxième chapitre qui comporte des généralités sur le phénomène d'adsorption et sur le charbon actif. Enfin le troisième chapitre détaillera le principe de la photocatalyse hétérogène.

La seconde partie est dévouée aux matériels et méthodes qui permettre la réalisation pratique de cette étude.

La partie trois présente les résultats et les discussions de ce travail. À la fin, nous terminerons par une conclusion générale qui récapitule notre travail et une recommandation pour amélioration du rendement de traitement effectué au sein de la raffinerie.

Partie 1 : Revue bibliographique

I : Les hydrocarbures pétroliers

I.1. Définition

Selon la norme AFNOR X 31410, les hydrocarbures et les huiles minérales comprennent de nombreux produits issus à partir du pétrole brut jusqu'aux produits pétroliers raffinés.

Le pétrole est issu d'une grande variété de matières organiques issues d'organismes vivants transformées biogéochimiquement sur de très longues périodes et sous différentes conditions géologiques et thermiques. Ainsi, le pétrole brut est principalement composé des hydrocarbures, mais également de petites quantités de composés hétéro-aromatiques incluant du soufre, de l'oxygène, de l'azote et des éléments métalliques en traces (Ni, V...). Les produits pétroliers raffinés sont des fractions dérivées du pétrole par empreinte chimique unique caractéristique du pétrole brut d'origine et des processus de raffinage [S. COLOMBANO et al, 2014].

Ainsi, plusieurs milliers de molécule dans les hydrocarbures raffinés pétroliers sont distingués. Les composés constituant les hydrocarbures pétroliers raffinés sont les alcanes et les alcènes, les hydrocarbures aromatiques et les composés polaires hétéroatomiques contenant des atomes d'O, S et N (exemple : les HAP polaires, les alcools, les stéroïdes...) [N. GRUYER et al., 2015].

Ce chapitre est subdivisé en deux parties essentielles, la première présente la composition chimique, les propriétés et les caractéristiques générales des hydrocarbures pétroliers. Dans cette étude nous allons spécifier en hydrocarbures aromatiques spécialement le composé phénolique, pour cela la deuxième partie est cernée sur le comportement et le devenir (danger et risque) des hydrocarbures aromatiques, la définition, les propriétés physico-chimiques et le comportement du phénol dans l'environnement.

Ce chapitre est subdivisé en deux parties essentielles, la première présente la composition chimique, les propriétés et les caractéristiques générales des hydrocarbures pétroliers. La deuxième a cerné sur le comportement et le devenir (danger et risque) des hydrocarbures aromatiques, la définition, les propriétés physico-chimiques et le comportement du phénol (polluant cible dans cette étude) dans l'environnement.

I.2. Classification et composition des hydrocarbures pétroliers

La classification peut être effectuée en fonction du degré d'insaturation des molécules en familles suivantes :

I.2.1. La famille des hydrocarbures saturés (alcanes)

Les alcanes sont composées uniquement de carbone et d'hydrogène. On distingue les deux sous familles suivantes [N. GRUYER et al., 2015] :

- **Les hydrocarbures aliphatiques**

Les atomes de carbones sont lié à l'hydrogène soit linéairement (alcanes linéaires ou paraffines) soit d'une façon ramifié (isoalcanes ou isoparaffines).

Ils sont de formule générale C_nH_{2n+2} comme le méthane CH_4 . Parmi ces liquides, on distingue les essences, le pétrole lampant, le kérosène, le gasoil et mazout, huile de graissage.

- **Les hydrocarbures cyclo-alcanes**

Ce sont des hydrocarbures naphténique ou cyclo-paraffine. Ce sont des composés cycliques (ramifiés ou non) de formules générales C_nH_{2n} .

Les principales caractéristiques des alcanes sont :

- ✓ Hydrophobicité ;
- ✓ Bonne volatilité pour les alcanes de 5 à 12 carbones et une volatilité moyenne pour les alcanes de 12 à 26 carbones.
- ✓ Une densité inférieure à 1.

Dans l'environnement, les alcanes présentent une stabilité assez élevée, surtout les alcanes ramifiés dont le carbone tertiaire ou quaternaire conduit à une récalcitrance vis-à-vis de la biodégradation. Cependant, grâce à leur faible solubilité et leur tendance à se lier à la phase solide, du fait de leur hydrophobicité, les alcanes ne se trouveront qu'en faible quantité dans la phase aqueuse et seront souvent adsorbés sur la matrice solide de l'aquifère. Par ailleurs, leur toxicité est souvent relativement faible [S. COLOMBANO et al., 2014].

I.2.2. La famille des hydrocarbures insaturés

Ils sont des composés possédant au moins deux atomes de carbones reliés par une liaison multiple (double ou triple). On distingue :

- **Les oléfines (alcènes)** de formule générales C_nH_{2n} ; ces composés peuvent être linéaire, cyclique ou ramifiés comprennent une ou plusieurs liaison doubles ;

Cette catégorie ne se rencontre pas ou très peu dans le pétrole brut, du fait de leur réactivité. Cependant, les oléfines peuvent être produites lors des procédés de raffinage, notamment lors de procédés de conversion des coupes lourdes.

- **Les acétylènes (alcynes)** de formule générale C_nH_{2n-2} , linéaires, cycliques ou ramifiés comprennent une ou plusieurs liaison triples.

I.2.3. La famille des hydrocarbures aromatiques

Ces hydrocarbures sont beaucoup représentés dans les pétroles bruts. Elles comportent un cycle du benzène C_6H_6 sur lequel d'autres chaînes carbonées peuvent s'ajouter. Ils sont très stables, du fait de leur structure cyclique. Ces hydrocarbures sont insaturés de formule générale C_nH_{2n-6} comme le xylène C_8H_{10} .

Leurs principales caractéristiques :

- ✓ Bonne tenue au froid ;
- ✓ Rapport C/H élevé ;
- ✓ Mauvaise stabilité et résistance à l'oxydation ;
- ✓ Densité liquide très élevée.

On distingue :

- **Les composés aromatiques monocycliques (BTEX)**

Les BTEX sont des hydrocarbures mono-aromatiques (un cycle benzénique C_6). Le terme BTEX correspond aux quatre composés suivants : le benzène, le toluène, l'éthylbenzène et le xylène, de par leur toxicité importante et leur solubilité relativement élevée.

Les BTEX présente une densité de 0.86 à 0.9 et s'accumuleront donc à la surface de la nappe, avant d'être partiellement solubilisés. Ils sont volatils mais leur densité de vapeur est plus importante que celle de l'air (à l'exception des méta et paraxylènes). Par conséquent, leurs vapeurs resteront au niveau de la surface piézométrique, et seront donc sensible à la variation du niveau de la nappe, qui pourra entraîner une re-solubilisation de ces vapeurs [S. COLOMBANO et al., 2014].

Les BTEX sont moyennement adsorbés par la phase organique du sol. Le benzène est le plus hydrophile des BTEX.

- **Les composés aromatiques polycycliques (HAP)**

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont des composés organiques neutres apolaires comportant plusieurs noyaux benzéniques. Les HAP sont constitués d'au moins deux cycles aromatiques ne contenant que des atomes de carbone et d'hydrogène.

Le transport et la réparation des HAP dans l'environnement dépendent notamment de leur propriété physico-chimique, à savoir la solubilité dans l'eau, la pression de vapeur, la constante de Henry, le coefficient de partage du carbone organique.

Les HAP peuvent être classés en groupes basés sur le nombre de cycles aromatiques qu'ils contiennent et leur masse molaires :

- a) Les HAP de faible masse molaire (de l'ordre de 152-178 g/mol, soit 2 à 3 cycles) ;
- b) Les HAP de masse molaire intermédiaire (de l'ordre de 202g/mol, 4 cycle) ;

c) Les HAP de masses molaire élevée (de l'ordre de 228-278 g/mol, soit 4 à 6 cycles).

Le nombre de HAP identifiés à ce jour est de l'ordre de 130. Parmi ceux-ci une liste de 16 composés est généralement considérée pour les études environnementales.

Les HAP sont stables chimiquement mais leur biodégradabilité varie en fonction des conditions du milieu. Ces substances sont fortement liées à la matière organique. Ainsi, peu de HAP sont présents en phase aqueuse. Certains peuvent ainsi se stabiliser dans les sols et les sédiments pour persister pendant de nombreuses années.

I.2.4. La famille des composés polaires

Cette catégorie correspond à des molécules hétérocyclique, telle que :

- des composés oxygénés : phénols, acide carboxyliques, alcools, aldéhydes...
- des composés soufrés : mercaptans, sulfures, disulfures...
- des composés azoté : pyridines, quinoléines...

On citera ici aussi les composés hétéro-aromatiques (CHA) qui comprennent les HAP dont un atome de carbone est remplacé par un atome d'azote, d'oxygène ou de soufre (ces composés sont alors dénommés les Composés Aromatiques Polycycliques- CAP). Ces CAP sont sensiblement plus polaires que leurs homologues sans hétéroatome. Ce caractère plus hydrophile entraîne une plus forte solubilisation de ces composés dans les eaux. La plus grande mobilité et la plus forte persistance des CAP entraînent la formation de panaches de contamination importants [S. COLOMBANO et al., 2014].

Le tableau suivant représente la composition chimique des principaux hydrocarbures pétroliers :

Groupe	Composés	Unité	Essence	Diesel	Pétrole brut		Mazout Intermédiaire	Mazout Lourd
					Léger	Lourd		
Alcanes	Totaux		50-60	65-95	55-90	25-80	25-35	20-30
	Alcanes non cyclique		45-55	35-45	40-85	20-60	10-25	10-20
	Cycloalcanes		5	25-50	5-35	0-10	0-5	0-5
Alcènes			5-10	0-10	-	-	-	-
Aromatiques	Totaux	%	25-40	5-25	10-35	15-40	40-60	30-50
	BTEX		15-25	0.5-2.0	0.1-2.5	0.01-2.0	0.05-1.0	0.00-1.0
	HAP		-	0-5	10-35	15-40	30-50	30-50
Composés polaires	Totaux		-	0-2	1-15	5-40	15-25	10-30
	Résines		-	0-2	0-10	2-25	10-15	10-20
	Asphaltènes		-	-	0-10	0-20	5-10	5-20
Métaux		ppm	-	-	30-250	100-500	100-1000	100-2000
Soufre		%	0.02	0.1-0.5	0-2	0-5	0.5-2	2-4

TABLEAU 1: LA COMPOSITION CHIMIQUE DES PRINCIPAUX HYDROCARBURES PETROLIERS (FINGAS, 2013; WANG ET STOUT, 2007).

I.3. Les propriétés physiques des hydrocarbures pétroliers

Plusieurs propriétés physiques permettent de caractériser et de distinguer les hydrocarbures pétroliers ainsi que de prédire leur comportement dans l'environnement.

- **La viscosité et le point d'écoulement**

La viscosité est la résistance à l'écoulement d'un liquide en fonction de la température. Elle influence la propagation, l'évaporation et l'émulsification des hydrocarbures à la surface de l'eau. La viscosité des hydrocarbures est essentiellement déterminée par la proportion de composés légers et lourds qu'il contient. Plus le pourcentage de composés légers est élevé, plus le pourcentage d'asphaltènes est faible et plus la viscosité est faible. C'est le cas des pétroles légers tels que l'essence et le diesel, qui ont des viscosités de 0,5 et 2,0 mPa.s⁻¹ respectivement, à 15°C (Tableau2).

Le point d'écoulement est la température à laquelle un produit commence à s'écouler. Dans le cas des hydrocarbures, le produit devient semi-solide et ne coule plus en dessous de cette température. En effet, plus la température baisse, plus les alcanes non cycliques (paraffines) présentent dans l'hydrocarbure forment des structures cristallines qui en compromettent l'écoulement [N. GRUYER et al., 2015]. Cette propriété est fortement liée à la viscosité. Ainsi, plus le contenu en alcanes non cycliques (paraffines) est faible, comme dans le cas des mazouts intermédiaires et lourds, plus les hydrocarbures seront caractérisés par un point d'écoulement élevé, tel qu'il est indiqué dans le Tableau 2.

- **La densité**

La densité des hydrocarbures correspond à la masse par unité de volume. Elle permet de distinguer les hydrocarbures légers et lourds, ce qui influence la flottabilité des hydrocarbures dans l'eau en cas de déversement. La plupart des hydrocarbures ont des densités comprises entre 0,7 et 0,99 g/ml à 15 °C (Tableau 2), et, par conséquent, flottent sur l'eau. Toutefois, la densité tend à diminuer lors des processus d'altération des hydrocarbures, en particulier le processus d'évaporation des fractions plus légères, les changements de température ou l'interaction avec des particules [N. GRUYER et al., 2015]. Ainsi, lorsque la densité des hydrocarbures devient supérieure à celles de l'eau douce (1,0 g/cm³) ou marine (1,03 g/cm³), les hydrocarbures coulent.

- **La solubilité**

La solubilité des hydrocarbures est leur capacité à se dissoudre dans la colonne d'eau. Cette propriété est importante car certains hydrocarbures, une fois solubilisés, peuvent être toxiques pour les organismes aquatiques [N. GRUYER et al., 2015], même à très faibles concentrations.

Les hydrocarbures pétroliers les plus solubles sont essentiellement les composés aromatiques légers tels que le benzène. D'ailleurs, plus la proportion d'hydrocarbures légers sera importante, plus la solubilité du produit pétrolier dans l'eau sera significative. C'est ce qui explique les différences de solubilité entre les différents hydrocarbures pétroliers (Tableau 2).

- **Le point d'éclair**

Le point d'éclair, ou point d'inflammabilité, est la température à partir de laquelle un produit dégage suffisamment de vapeur pour former avec l'air un mélange inflammable au contact d'une flamme ou d'une étincelle. Beaucoup d'hydrocarbures fraîchement déversés peuvent facilement s'enflammer tant que les composés volatils qui ne se sont pas évaporés et dispersés dans l'atmosphère [N. GRUYER et al., 2015].

- **La tension inter faciale**

La tension inter faciale correspond à la force d'attraction ou de répulsion qui s'exerce à l'interface entre les hydrocarbures et l'eau. C'est une donnée qui doit être considérée avec la viscosité pour évaluer la rapidité de la propagation des hydrocarbures sur l'eau. Plus la tension inter faciale est faible, plus les hydrocarbures se répandront facilement sur l'eau [N. GRUYER et al., 2015]. Notons que la tension inter faciale a tendance à diminuer lorsque la température augmente. Cette donnée est présentée pour quelques hydrocarbures pétroliers dans le tableau 2.

Le tableau suivant présente les propriétés physiques des principaux hydrocarbures.

Propriété	Unité	Essence	Diesel	Pétrole brut		Mazout intermédiaire	Mazout lourd
				Léger	Lourd		
Viscosité	mPa.s ⁻¹ (15°C)	0.5	2.0	5 à 50	50 à 50000	1000 à 15000	10000 à 50000
Point d'écoulement	°C	-	-35 à -10	-40 à 30	-40 à 30	-10 à 10	50 à 20
Densité	g/ml (15°C)	0.72	0.84	0.78 à 0.88	0.88 à 1.00	0.94 à 0.99	0.96 à 1.04
Solubilité dans l'eau	mg/l	200	40	10 à 50	5 à 30	10 à 30	1 à 5
Point d'éclair	°C	-35	45	-30 à 30	-30 à 60	80 à 100	>100
Tension interfaciale	mN/m (15°C)	27	27	10 à 30	15 à 30	25 à 30	25 à 35

TABLEAU 2 : PROPRIETES PHYSIQUES DES PRINCIPAUX HYDROCARBURES PETROLIERS (FINGAS, 2013).

I.4. Les caractéristiques générales des hydrocarbures

Les différentes classes d'hydrocarbures se comportent différemment dans l'environnement. Certaines tendances générales peuvent toutefois être établies en fonction du nombre de cycle, nombre d'atomes de carbone.

- **Conséquences d'une augmentation du nombre de carbones**

De façon générale, plus le nombre d'atomes de carbone de la molécule n'est pas important, plus la solubilité, la volatilité et la biodégradabilité sont faibles. Par contre, l'adsorption sur la fraction solide sera importante pour une molécule présentant un grand nombre d'atomes de carbone.

- **Conséquences d'une ramification/cyclisation**

À nombre d'atome de carbone égal, un hydrocarbure présentant des ramifications ou cyclisations sera moins biodégradable qu'un hydrocarbure linéaire.

À nombre d'atomes égal, un hydrocarbure linéaire aura une solubilité plus faible qu'un hydrocarbure aromatique, et une biodégradabilité plus élevée. Ainsi, une hydrophobicité légèrement plus élevée dans le cas d'un hydrocarbure aliphatique.

Le nombre de cycles aromatiques aura une incidence sur la solubilité, l'hydrophobicité et la biodégradabilité. Pour un nombre de cycles supérieur à trois, le composé devient très hydrophobe et peu soluble. De plus, pour un nombre de cycles inférieur à deux, la biodégradabilité sera significative.

- **Propriété physico-chimiques et toxicologiques des hydrocarbures**

La pollution du sol et de l'eau souterraine par des hydrocarbures peut venir des activités de production de pétrole, du raffinage, et du stockage et distribution des produits pétroliers ou alors d'accidents. Dans le cadre d'identification d'une source de pollution et l'analyse environnementale ainsi la datation, il est nécessaire de connaître avec précision les caractéristiques des produits recherchés.

I.5. Les hydrocarbures aromatiques

I.5.1. Le comportement des composés aromatiques dans l'environnement

Les hydrocarbures aromatiques pétroliers comme tous les solvants pétroliers, sont tous des composés organiques volatils (COV). Leur vaporisation dans l'atmosphère contribue à la production d'ozone dans la troposphère par réaction photochimique, augmentant ainsi les risques pour les personnes asthmatiques ou souffrant d'insuffisance respiratoire.

En cas de rejet dans un milieu aquatiques, une faible partie se dissoudra dans l'eau, le reste surnageant à la surface, leur biodégradabilité est faible et ils sont toxiques pour les organismes aquatiques.

I.5.2. Le danger et le risque

❖ Toxicité

Les effets communs incluent une irritation principalement de la peau et la muqueuse en cas d'exposition unique et répété, des troubles neurologiques aigus. En cas d'exposition à des concentrations élevés et prolongée, ils entraînent une paralysie du système nerveux central ainsi que des atteintes rénales et pulmonaires et de comportement d'aggravation progressive tant que l'exposition persiste. Le contact cutané et oculaire avec des solutions de phénol entraîne de sévères brûlures.

❖ Risques incendie et explosion

Ces solvants sont inflammables et ont tendance à accumuler les charges électrostatiques, en présence d'une flamme nue ou d'une source de chaleur importante, ils s'enflammeront instantanément. Les vapeurs d'hydrocarbures aromatiques peuvent former avec l'air des mélanges explosifs.

❖ Réactivité

Dans des conditions normales d'utilisation, ce sont des produits stables. Ils peuvent réagir violemment avec les agents oxydants forts. Ils attaquent certains caoutchoucs et matières plastiques telles que le polyéthylène.

I.6. Le phénol

I.6.1. Définition

On appelle phénols les dérivés hydroxylés du benzène et des hydrocarbures aromatiques, dans lesquels le groupe OH est lié à un atome de carbone du cycle benzénique (figure 1). Ces composés aromatiques hydroxylés comprenant le phénol et ses substitués tels les chlorophénols, les nitrophénols, les crésols, les diméthylphénols [A. PARIS, 2017].

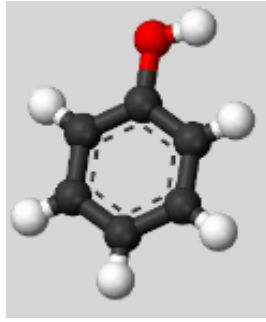


FIGURE 1 : LA STRUCTURE DE PHENOL.

La dégradation du phénol et de ses dérivés a été largement étudiée, car ces composés sont présents dans de nombreux effluents industriels. Leur structure est relativement simple et comporte un cycle aromatique.

I.6.2. Les propriétés physico-chimique

Le phénol, C_6H_5OH , pur est un solide incolore cristallisé à la température ambiante. Il est hygroscopique et a une odeur âcre et douceâtre. Sa limite olfactive est égales à 0,05 mg/l au contact de l'air ou sous l'influence de l'humidité, La solubilité des phénols est importante : 10 à 100 g/l, ainsi que celle des dichlorophénols. Le pentachlorophénol est peu soluble : 14 mg/l.

La densité des phénols varie de 1.018 à près 2. Les plus légers peuvent se rencontrer en surnageant sur les eaux de surface ou les nappes, en fonction de leurs charges et des effets de tension superficielle. La stabilité des phénols est variable.

Les phénols sont plus polaires que les autres dérivés aromatiques. Ils sont moins polaires que les alcools, aldéhydes et cétones.

Les phénols et chlorophénols sont des composés volatils : point d'ébullition de l'ordre de 180 à 220 °C, sauf le pentachlorophénol, $pE = 310^\circ C$.

La viscosité des phénols et chlorophénols est plutôt faible [A. PARIS, 2017].

I.6.3. Le comportement du phénol dans l'environnement

❖ Comportement dans le sol

Dans le sol, le phénol subit une dégradation microbienne aérobie ou anaérobie, de sorte que l'effet d'accumulation reste limité. L'accumulation est fonction de la présence de minéraux argileux (forte affinité avec l'oxyde d'aluminium).

❖ **Comportement dans l'atmosphère**

Les vapeurs de phénol sont plus lourdes que l'air et forment des mélanges explosifs sous l'effet de la chaleur. Le phénol s'oxyde à l'air et il est accéléré par la lumière ou par des impuretés à effet catalytique.

❖ **Comportement dans le milieu aquatique**

Le phénol est plus lourd que l'eau et tend à se déposer. Il se dissout lentement et même dilué, continue de former des solutions toxiques. En raison de sa forte toxicité dans l'eau.

II : L'adsorption et le charbon actif

II.1. Définition et types d'adsorption

L'adsorption est un phénomène d'interface de nature physique ou chimique réalisé par des interactions entre le solide et les molécules de phase liquide ou gaz, il s'agit d'une fixation de l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant grâce à des forces d'attraction.

Ce phénomène se produit spontanément et s'accompagne d'une diminution de l'énergie libre du système, il est toujours exothermique, et on aboutit rapidement à un équilibre entre la substance adsorbée et celle restante en solution. L'équilibre dépend de la concentration du soluté et de la surface du corps adsorbant. L'adsorption s'applique à toutes les substances dissoutes qu'elles soient ionisées ou pas et à toutes les surfaces solides. L'accès à la surface d'adsorbant se fait toujours par diffusion moléculaire dans les pores [A. BENARIMA et KOUADRI, 2017]-[N. SEDIRA, 2013].

L'étude des équilibres d'adsorption permet de connaître le degré maximal de séparation susceptible d'être obtenu dans des conditions thermodynamiques données. La vitesse avec laquelle on s'approche de l'état d'équilibre relève de l'étude cinétique d'adsorption, celle-ci dépend de la vitesse avec laquelle les constituants du mélange à séparer diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide [N. SEDIRA, 2013].

Selon les types et la nature des interactions entre adsorbat et adsorbant, on distingue deux types d'adsorption : la physisorption et la chimisorption.

A. Adsorption chimique

L'adsorption chimique résulte d'une réaction entre les molécules adsorbées et la surface de l'adsorbant, qui se traduit par le transfert ou la mise en commun d'électrons. L'énergie mise en jeu est alors une énergie de liaison comprise entre 100 et 400 kJ.mol⁻¹. Le processus est peu réversible, voire le plus souvent irréversible, et très sélectif. Lors de la chimisorption, la présence de liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires

Adsorption physique

L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et peut se faire en monocouche ou multicouches. Cette physisorption est le résultat d'interactions physiques non-spécifiques (forces de Van der Waals) et d'interactions spécifiques comme les forces électrostatiques pour les adsorbants contenant des ions (zéolithe) ou présentant des groupements de surface (charbons). Résultant donc de forces intermoléculaires de faible énergie (inférieure à 40

$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), elle est réversible et généralement peu spécifique, les molécules adsorbées pouvant recouvrir la totalité de la surface de l'adsorbant [A. BENARIMA et R. KOUADRI, 2017].

II.2. Cinétique d'adsorption

La diffusion moléculaire, contrôle le phénomène d'adsorption. Ce dernier peut atteindre son équilibre rapidement en quelques secondes à quelques minutes, mais aussi il peut prendre des temps très longs selon la structure poreuse des adsorbants (dans le cas des adsorbants microporeux, l'adsorption prend beaucoup de temps en raison du ralentissement de la diffusion des molécules dans ces structures de dimensions voisines du diamètre des molécules du fluide). Le transfert d'une phase aqueuse contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention des solutés à la surface de l'adsorbant se fait en trois étapes principales (Figure 2) :

- **Etape 01** : transfert de l'adsorbat à la surface externe de l'adsorbant (diffusion externe).
- **Etape 02** : transfert de l'adsorbat dans les pores de l'adsorbant sous l'influence du gradient de concentration (diffusion interne).
- **Etape 03** : diffusion de surface pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant [O. BELAID, 2017].

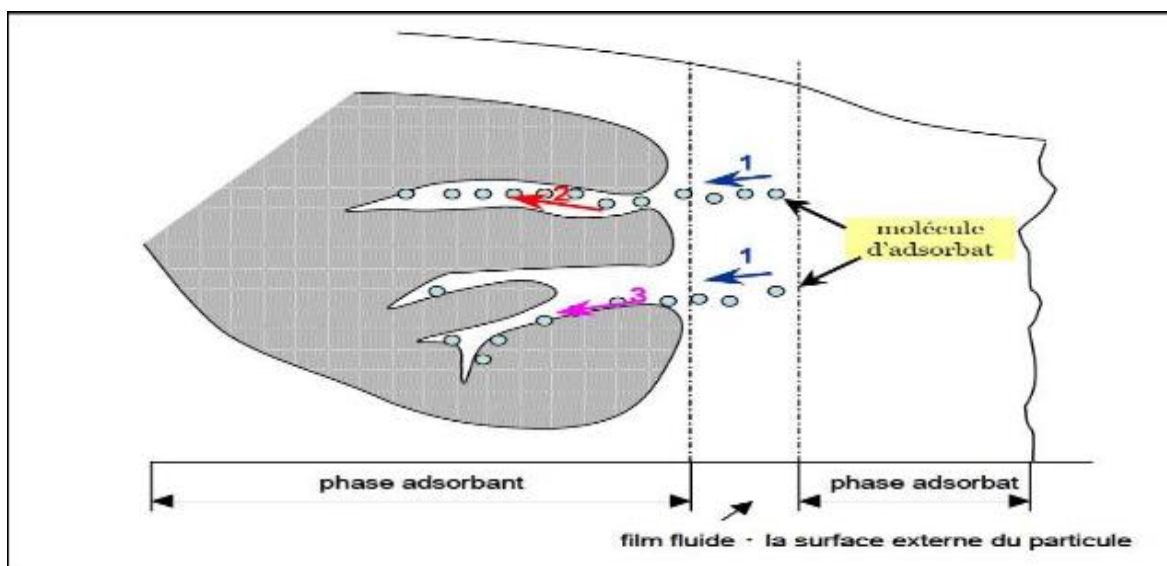


FIGURE 2 : SCHEMA REPRESENTATIF DE MECANISME D'ADSORPTION EN PHASE AQUEUSE.

II.2.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption

L'étude de la cinétique d'adsorption permet d'avoir des informations sur le mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. La modélisation de la cinétique d'adsorption est décrite par les trois modèles (les plus utilisés) suivants :

➤ **Modèle du pseudo 1^{er}-ordre (modèle Lagergren)**

La formule linéaire de ce modèle est exprimée par l'équation représentée ci-dessous :

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (\text{ÉQ.1})$$

Où q_e et q_t sont les quantités (mg.g^{-1}) de soluté adsorbé à l'équilibre et au temps t respectivement et k_1 est la constante de vitesse d'adsorption (min^{-1}). Les constantes du modèle sont déterminées graphiquement en traçant $(\ln (q_e - q_t))$ en fonction de t [M. TRACHI et al., 2014].

➤ **Modèle du pseudo 2^{ème}-ordre**

L'équation intégrée de la cinétique de pseudo-second ordre obéit à la relation suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{ÉQ.2})$$

Où k_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$) est la constante de vitesse d'adsorption. Les constantes (k_2 et q_e) sont aussi déterminées graphiquement en traçant $(\frac{t}{q_t})$ en fonction de t [N. SEDIRA, 2013].

➤ **Modèle de diffusion intra-particulaire**

L'expression cinétique de diffusion intra-particulaire est souvent présentée simplement par l'équation :

$$q_t = K_p t^{\frac{1}{2}} + c \quad (\text{ÉQ.3})$$

Où K_p est la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire en ($\text{mg/g.min}^{0.5}$) et q_t est la quantité adsorbée au temps t (mg.g^{-1}). La valeur de l'épaisseur de la couche limite et le temps sont représentés respectivement par c et t (min) [O. BELAID, 2017].

II. 3. Facteurs influençant l'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre l'adsorbant et l'absorbât dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont cités ci-dessous.

II. 3.1. Facteurs caractérisant l'adsorbant

- **Surface spécifique**

L'adsorption est proportionnelle à la surface spécifique. La cinétique d'adsorption dépend de la dimension de la surface externe des particules, elle est fondamentale pour l'utilisation d'un charbon actif. Cette surface spécifique externe ne représente pourtant qu'une portion minime de la surface totale disponible à l'adsorption, cette dernière peut être augmentée généralement par traitement ou par broyage de la masse solide qui augmente sa porosité totale [O. BELAID, 2017].

- **Structure de l'adsorbant**

L'adsorption d'une substance croît avec la diminution de la taille des particules et les dimensions des pores de l'adsorbant. Mais si le diamètre des pores est inférieur au diamètre des molécules, l'adsorption de ce composé sera négative, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour le composé.

La distribution des tailles des pores joue un rôle important dans la cinétique globale du processus d'adsorption [A. BENARIMA et R. KOUADRI, 2017].

- **Porosité**

La porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [O. BELAID, 2017].

- **Polarité**

Les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires, et les solides apolaires adsorbent les corps apolaires. L'affinité pour les substrats croît avec la masse moléculaire de l'adsorbant.

L'adsorption est plus intense pour les corps qui ont relativement plus d'affinité pour le soluté que pour le solvant [C. SAKHER, 2016].

- **Masse de l'adsorbant**

La capacité d'adsorption est d'autant plus grande que la masse de l'adsorbant dans la solution est importante. Du fait du coût élevé des adsorbants, le choix d'un rapport liquide/solide optimal est recommandé [C. SAKHER, 2016].

II.3.1.1. Facteurs physico-chimiques

- **pH et pH_{pzc}**

L'effet du pH peut être décrit sur la base du point zéro de la charge (pH_{pzc}) correspondant à la charge nette d'adsorbant qui est nul. Le pH_{ZPC} est un indice de la capacité de surface (soit chargé positivement ou négativement), contrôlée par le pH de la solution environnante. Lorsque une solution de $pH < pH_{ZPC}$, l'adsorbant (charbon actif) va réagir comme une surface positive et comme une surface négative lorsque la solution $pH > pH_{ZPC}$ [O. BELAID, 2017]. Pour ceci n'importe variation dans le pH de la solution conduit à des changements importants dans le processus de l'adsorption.

- **Température**

L'adsorption est un processus exothermique, elle est favorisée par une baisse de température. Plus la température diminue plus la quantité adsorbée à l'équilibre augmente.

II. 3.2. Facteurs caractérisant l'adsorbat

Chaque substance a une capacité d'adsorption spécifique. Cette capacité est décrite en fonction :

- La solubilité : moins une substance est soluble dans un solvant, mieux elle est adsorbée ;
- La polarité ;
- La charge : une substance ionisée est moins adsorbée qu'une substance non dissociée (neutre) ;
- La concentration : plus la concentration d'une substance est élevée dans une solution plus l'adsorption augmente. Toutefois, cette augmentation n'est pas proportionnelle car elle se produit lentement ;
- Le diamètre : le diamètre de l'adsorbat doit être inférieur à la taille des pores de l'adsorbant pour que l'adsorption ait lieu.

II. 4. Isothermes de l'adsorption

L'isotherme d'adsorption est une courbe représentative de la relation entre la quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant q_e ou X/m et la concentration de soluté en solution C_e .

Expérimentalement, selon Giles et al. (1960), les isothermes ont été classées en quatre types principaux (figure 3) : S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition constante) :

- **Classe S** : les isothermes de la classe S présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres

molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals [O. BELAID, 2017].

- **Classe L (Langmuir)** : les isothermes de cette classe sont les plus fréquentes, présentent à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce comportement se rencontre souvent lorsque les molécules de l'adsorbant sont orientées à plat.
- **Classe H** : ce type d'isothermes s'obtiennent lorsqu'il y a chimisorption du soluté indiquant une forte affinité entre l'adsorbant et l'adsorbant.
- **Classe C** : ce type de courbes est obtenu lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant. Les isothermes de cette classe sont sous forme de lignes droites.

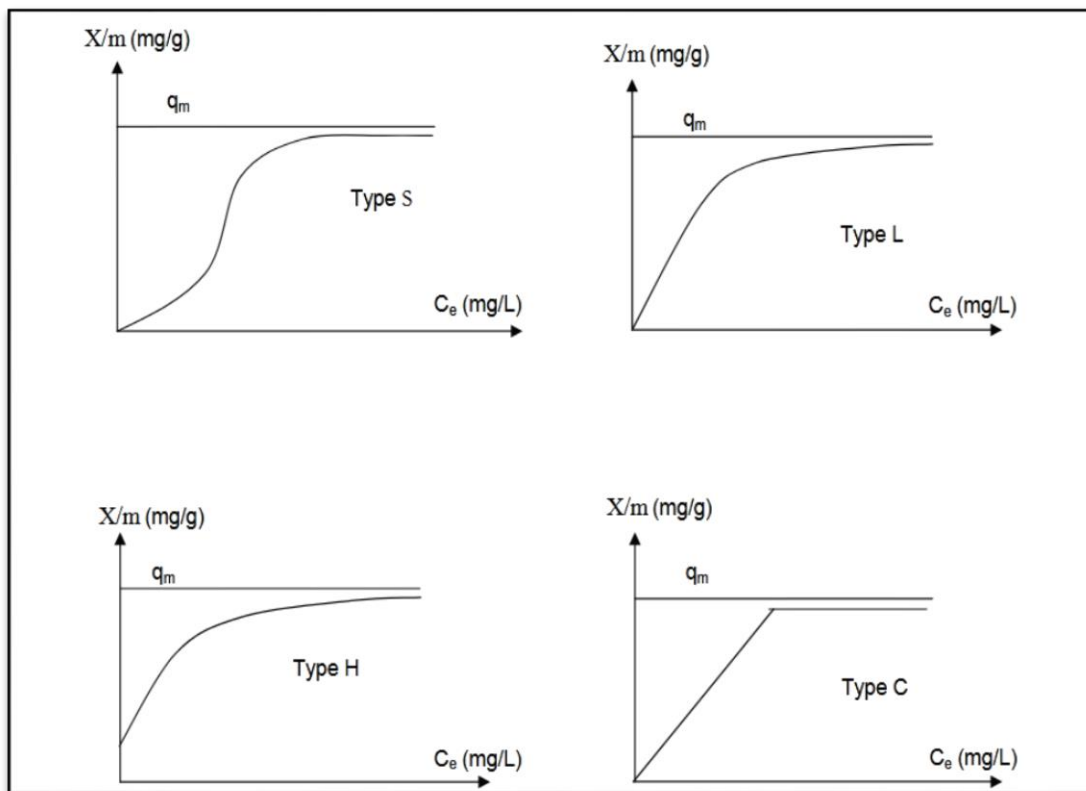


FIGURE 3 : LES QUATRE PRINCIPAUX TYPES DES ISOTHERMES D'ADSORPTION D'APRES GILES ET AL. (1960).

II. 4.1. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les modèles classiques les plus utilisés pour décrire les isothermes d'adsorption sont : langumir, Freundlich, Temkin et Elovich [O. BELAID, 2017]-[M. TRACHI et al., 2014]-[K. BELAID et al., 2016].

II. 4.1.1. Le modèle de Langmuir

Ce modèle est basé sur les hypothèses suivantes pour le décrire :

- ✓ Les molécules sont adsorbées sur des sites bien définis à la surface de l'adsorbant. Il s'agit d'une adsorption mono-moléculaire d'un soluté en formant une monocouche à la surface de l'adsorbant ;
- ✓ Tous les sites sont identiques ;
- ✓ L'énergie de chaque molécule adsorbée est indépendante de sa position sur la surface.

L'isotherme de Langmuir est donnée par la relation suivante :

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{ÉQ.4})$$

Où q_e est la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg.g^{-1}), q_m est la capacité d'adsorption de saturation (mg.g^{-1}), C_e est la concentration à l'équilibre de l'adsorbant et K_L est la constante de Langmuir. La linéarisation de l'équation de Langmuir donne :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (\text{ÉQ.5})$$

Le facteur de séparation R_L est défini par la relation suivante :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (\text{ÉQ.6})$$

Où K_L (L/mg) est la constante de Langmuir et C_0 (mg/L) est la concentration initiale de l'adsorbant. Selon les valeurs de R_L obtenues, le procédé d'adsorption est jugé selon Hall et *al.* (1966) comme suit :

- Si $R_L = 0$: l'adsorption est irréversible.
- Si $R_L < 1$: l'adsorption favorable.
- Si $R_L = 1$: Linéaire.
- Si $R_L > 1$: l'adsorption non favorable.

II. 4.1.2. Le modèle de Freundlich

Le modèle d'adsorption de Freundlich est utilisé dans le cas de formation possible de plus d'une monocouche d'adsorption sur la surface et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes.

Il est aussi souvent utilisé pour décrire l'adsorption chimique des composés organiques sur le charbon actif à des concentrations élevées dans l'eau et les eaux de rejet [O. BELAID, 2017]. Ce modèle repose sur l'équation empirique suivante :

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{ÉQ.7})$$

La linéarisation de cette équation donne :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{ÉQ.8})$$

Où q_e est la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg.g^{-1}), n et K_F sont les constantes de Freundlich. Pour $n > 1$ l'adsorption est favorable.

II. 4.1.3. Le modèle Temkin

Ce modèle prend en considération les interactions intermoléculaires entre l'adsorbat-adsorbant. Il suppose que :

- ✓ La chaleur d'adsorption de l'ensemble des molécules de la couche de recouvrement diminue linéairement avec le recouvrement en raison de la diminution des interactions adsorbant-adsorbat.
- ✓ L'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison, jusqu'à une certaine énergie de liaison maximale.

L'isotherme de Temkin est exprimée par la relation suivante :

$$q_e = \left(\frac{RT}{b_t} \right) \cdot \ln(k_t \cdot C_e) \quad (\text{ÉQ.9})$$

Où T est la température absolue ($^{\circ}\text{K}$), R est la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), b_t est la chaleur d'adsorption (J.mol^{-1}) et k_t est la constante correspondant à l'énergie de liaison d'équilibre maximum.

Avec :

- $k_t > 0$: interactions répulsives.
- $k_t = 0$: isotherme de Langmuir.
- $k_t < 0$: interaction attractives.

II. 4.1.4. Le modèle Elovich

Le modèle d'Elovich suppose que le nombre de sites d'adsorption augmente d'une manière exponentielle au cours de l'adsorption, ce qui implique une adsorption multicouches exprimé par l'expression ci-dessous :

$$\frac{q_e}{q_m} = K_E C_e e^{-\frac{q_e}{q_m}} \quad (\text{ÉQ.10})$$

Où K_E est la constante d'équilibre d'Elovich ($L.mg^{-1}$).

II.5. Thermodynamique d'adsorption

L'adsorption est un phénomène essentiellement exothermique mais peuvent être endothermique (cas de la désorption : relargage de la molécule adsorbé), en fonction du matériau adsorbant et des molécules adsorbées. La chaleur d'adsorption Q_{ad} (J/g) et les paramètres thermodynamiques (enthalpie libre standard ΔG° , l'enthalpie standard ΔH° et l'entropie standard ΔS°) ont été déterminés par l'utilisation des relations suivantes :

$$\Delta G_{ads} = -R.T \ln K_{ads} \quad (\text{ÉQ.11})$$

$$\ln K_{ads} = \frac{-\Delta H_{ads}}{(R.T + \ln K_C)} \quad (\text{ÉQ.12})$$

$$\Delta S_{ads} = \frac{(\Delta H_{ads} - \Delta G_{ads})}{T} \quad (\text{ÉQ.13})$$

Avec :

$$K_C = \frac{C_e}{C_i - C_e} \quad (\text{ÉQ.14})$$

Où K_{ads} est la constante d'adsorption à l'équilibre, R est la constante des gaz parfaits ($R=8.314J.mol.k^{-1}$) et T est la température absolue (K).

II.6. Charbon actif

Le charbon actif est un adsorbant très utilisé dans plusieurs domaines, a pour but l'élimination des substances humiques (responsable de la couleur), des goûts, des odeurs, des phénols, et des crésols, ainsi que plusieurs substances toxiques non biodégradables.

Le charbon activé se caractérise par, entre autres, sa structure poreuse et sa thermo-stabilité, sa grande surface spécifique allant de 100 à 2000 m² .g⁻¹. Il peut être préparé à partir de toute matière carbonée amorphe, telle que les noix de coco, les coquilles d'œufs, les tiges de coton, bois, les déchets de thé et noyaux des dattes. Il est disponible sous trois formes différentes : en poudre, granulé ou extrudé.

- **Charbon actif en poudre** : CAP possède une granulométrie ne dépasse généralement pas 0.075 millimètre, avec un diamètre moyen situé entre 10 et 50 µm. Il a une large surface externe et une faible profondeur de diffusion ce qui engendre une vitesse d'adsorption très rapide (Figure 4).
- **Charbon actif en grain** : cette forme granulaire est caractérisée par une taille des particules supérieure à 0.5 millimètre (généralement comprise entre 0.5 et 3 mm), un faible diamètre des pores, une grande surface interne et une surface externe relativement faible. Il en résulte que les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores prennent une grande importance dans le processus d'adsorption (Figure 5).
- **Charbon actif extrudé** : sa forme est cylindrique avec un diamètre moyen compris entre 0.8 mm et 5 mm. Il a une faible perte de charge, et une grande résistance mécanique avec une faible teneur en poussières, pour cela il est utilisé principalement pour des applications en phase gazeuse (Figure 6).



FIGURE 4 : CHARBON ACTIF EN POUVRE.



FIGURE 5 : CHARBON ACTIF EN GRAIN.



FIGURE 6: CHARBON ACTIF EN EXTRUDE.

II.6.1. Caractérisation de charbon actif

II.6.1.1. Caractérisation texturale par microscopie électronique

La texture du charbon actif est voisine à celle du graphite. Elle se représente sous forme d'un empilement de couches planes d'atomes de carbone ordonnés en hexagones réguliers, cette structure définit des pores à l'intérieur de la particule de charbon (Tableau 3) [O. BELAID, 2017].

	Macropore	Mésopore	Micropore
Rayon (nm)	50-100	1.8-2	<1.8
Volume (cm ³ .g ⁻¹)	0.2-0.8	0.02-1	0.15-0.5
Surface massique (m ² .g)	0.5-2	27-75	95% surface totale

TABLEAU 3 : DISTRIBUTION DE LA TAILLE DES PORES SELON L'IUPAC(1972).

Les macropores n'ont aucun rôle dans le processus d'adsorption, tandis que les micropores représentent 95 % de la surface totale du charbon, donc ils sont les lieux d'adsorption [A. PARIS, 2017]. La technique utilisée est la microscopie par transmission ou à balayage.

- **Caractérisation par microscopie électronique par transmission (MET)**

La texture d'un adsorbant à savoir les mésopores et les micropores, peut être analysée en utilisant la microscopie électronique par transmission. Des telles études donnent une appréciation de la porosité d'un adsorbant et par conséquent une appréciation qualitative de sa capacité d'adsorption dans les solutions [O. BELAID, 2017].

- **Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)**

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Pour le charbon actif l'utilisation de la MEB est limitée à l'observation des macropores en surface du matériau [O. BELAID, 2017].

II.6.1.2. Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie d'infrarouge est une méthode d'analyse non destructive, basée sur l'étude de l'absorption par l'échantillon des radiations électromagnétiques dans la région infrarouge. La partie la plus riche en informations et la plus accessible du point de vue expérimental est celle du moyen infrarouge (λ comprise entre 2.5 et 25 μm soit ν (nombre d'onde) compris entre 400 et 4000 cm^{-1}).

Les absorptions dans ce domaine forment une sorte d'empreinte digitale des composés caractéristiques des liaisons inter atomiques qui le composent, l'absorption de la lumière a pour origine l'interaction entre les radiations de la source lumineuse et les liaisons chimiques. Ces absorptions provoquent des vibrations et des rotations moléculaires. Les vibrations sont couramment permettre la détermination de la présence de groupements fonctionnels dans les molécules organiques, et les structures dans certaines molécules simples.

II.6.1.3. Fonctions de surface

L'étape de l'activation de charbon actif permet d'introduire les fonctions de surface, mais tout dépend de la composition du précurseur et le mode d'activation. Ces fonctions peuvent être de trois types : acide, basique et neutre. Les groupements phénoliques, carboxyliques, anhydrides carboxyliques, lactones et carbonyles sont les plus couramment rencontrés à la surface des pores.

La méthode de Boehm est une méthode de dosage retour qui repose sur la force acido-basique des fonctions peuvent être adoptée pour la détermination des groupements de surface.

II.6.2.Régénération de charbon actif

L'utilisation de charbon actif comme un adsorbant se conduit à la saturation progressive des pores et donc l'arrêt de l'adsorption des molécules. La régénération de ce matériau est indispensable pour mieux le valoriser et pour ne pas en faire un déchet ultime et spécifiquement pour pouvoir rendre ses propriétés initiales comme un adsorbant. La régénération à la vapeur, régénération thermique ou chimique sont les méthodes les plus utilisées pour la régénération de CA.

II.7. Adsorption par le charbon actif en système batch

Le processus d'adsorption est régi par le mécanisme d'échange entre les phases présentes. L'adsorption dépend des caractéristiques physico-chimiques du système et des conditions opératoires du procédé. Il fait appel au gradient de concentration, au potentiel des forces motrices et au coefficient de diffusion dans les pores.

Expérimentalement, une masse de charbon actif $m(g)$ est mise en contact avec un volume de solution $V(L)$ de concentration initiale C_0 . La quantité adsorbée par CA en fonction du temps (q_e) est calculé par la relation suivante qui exprime l'isotherme d'adsorption :

$$Q_e = \frac{v(C_0 - C_e)}{m} \quad (\text{ÉQ.15})$$

Où C_e est la concentration de la solution à l'équilibre (mol.L^{-1}), q_e est la quantité adsorbée (mg.g^{-1}) et m est la masse de charbon actif (g).

III : La photocatalyse hétérogène

Les premiers documents dans lesquels le terme de photocatalyse a été utilisé comme une étiquette pour indiquer que la combinaison de la lumière et d'un catalyseur solide était capable d'affecter une réaction étaient publiés en 1964 par Doerffler et Hauffe [H. SIHEM, 2012]. La photocatalyse est une technique intéressante dans le sens où il est possible d'envisager une minéralisation totale de l'échantillon. Plusieurs études ont ainsi été publiées ces dernières années, décrivant les principes fondamentaux et les diverses applications de la photocatalyse [D. CAZOIR, 2019].

Ce chapitre présente des généralités sur la photocatalyse hétérogène, son principe et sa modélisation en termes de la cinétique, les facteurs influençant la photocatalyse hétérogène, les avantages et les inconvénients et à la fin une application pour le traitement des eaux de rejets huileuses.

III.1. Généralités sur la photocatalyse

III.1.1. Catalyse/ catalyseur

La catalyse est l'action par laquelle une substance accélère une réaction chimique par sa seule présence, en se retrouvant intacte à l'issue de celle-ci.

Le catalyseur offre aux réactifs mis en jeu un parcours énergétique simplifié ou abaissé, donc plus économique, tout en garantissant le même résultat final. Notons qu'un catalyseur, s'il accélère une réaction, ne peut rien contre la thermodynamique. Il ne catalysera aucune réaction thermodynamiquement défavorable [R. HUCHON, 2006].

III.1.2. Photo-catalyse

Une réaction photo catalytique peut être décrite comme une réaction d'oxydoréduction catalysée par un matériau semi-conducteur excité, à la surface duquel sont adsorbés les réactifs.

Les réactions catalytiques sont classées en deux grandes catégories selon que le catalyseur est soluble dans le milieu réactionnel (catalyse homogène) ou ne l'est pas (catalyse hétérogène) (Figure 7).

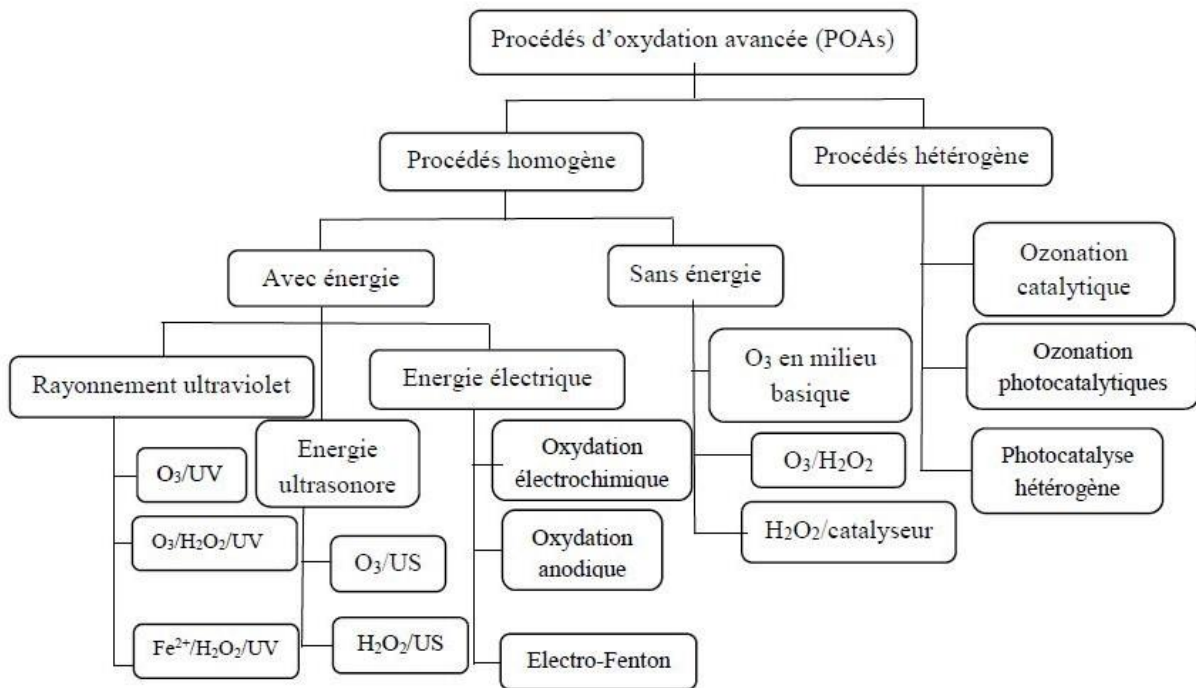


FIGURE 7: CLASSIFICATION DES PROCEDES D'OXYDATIONS AVANCEES (POYATOS ET AL. 2010).

Les procédés d'oxydation avancée présentent plusieurs avantages :

- Ils permettent de transformer des polluants réfractaires en produits biodégradables peuvent être traités par la suite par des méthodes de traitements biologiques moins coûteuses ;
- Ils assurent une minéralisation complète de la majorité des polluants en CO₂ et H₂O ;
- Ils consomment moins d'énergie ;
- Ils évitent l'emploi de désinfectants et d'oxydants comme le chlore dont les résidus peuvent avoir des effets néfastes sur la santé.

III.1.3. Les matériaux semi-conducteurs

Un semi-conducteur possède, comme les isolants, une bande d'énergie interdite entre sa bande de conduction et de valence. Cependant, sous l'effet d'un apport énergétique, supérieur ou égal à la largeur de la bande interdite « Gap », certains de ses électrons de valence (liés à leurs atomes) peuvent être promus dans la bande de conduction et devenir des électrons de conduction.

La place laissée vacante dans la bande de valence est appelée lacune électronique ou « trou ». Il y a formation d'une paire électron/trou. Si, au cours de son déplacement, l'électron de conduction ainsi formé reprend sa place originale dans la bande de valence, on parle de recombinaison directe électron/trou.

C'est la largeur de la bande énergétique interdite entre la bande de valence et de conduction qui va déterminer quelle longueur d'onde d'un rayonnement lumineux (donc quelle énergie lumineuse). La longueur d'onde λ doit satisfaire la relation $\lambda \geq h c / E_g$ (h étant la constante de Planck) (Figure 8).

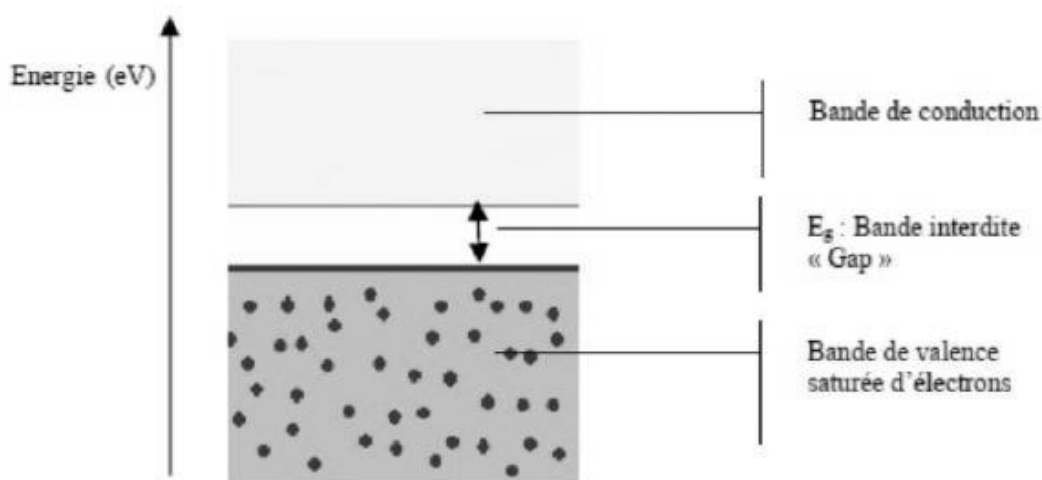


FIGURE 8 : BANDES ELECTRONIQUES D'UN MATERIAU ISOLANT OU SEMI-CONDUCTEUR.

Le semi-conducteur dioxyde de titane TiO_2 est le matériau le plus actif pour la dégradation de polluants et il présente de plus de nombreux avantages : non toxique, stable, peu coûteux. L'anatase reste la forme la plus active pour cette application.

TiO_2 appartient à la famille chimique des oxydes de métaux de transition. Il est produit industriellement depuis le début du 20ème siècle comme pigment pour peintures blanches.

Le dioxyde de titane TiO_2 existe sous plusieurs formes cristallines, Deux de ces formes ont une activité photo-catalytique, l'anatase et le rutile. La composition commerciale la plus efficace actuellement est le TiO_2 Degussa P25 (80 % anatase, 20 % rutile) [N. HADJ SALAH, 2012].

III.2. Principe de la photo-catalyse hétérogène

La photo catalyse hétérogène est fondée sur l'absorption, par un semi-conducteur, de photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite ($E_c - E_v$), qui permet de faire passer des électrons de la bande de valence (E_v) à la bande de conduction (E_c).

Des lacunes électroniques, communément appelées trous (ou « holes », h^+) sont ainsi générées dans la bande de valence et un système oxydo-réducteur est créé. Si leur durée de vie le permet, les électrons peuvent être transférés à des accepteurs d'électron, tandis que les trous peuvent être comblés par des donneurs d'électron (Figure 9).

Pourvu que les espèces chimiques qui en résultent réagissent avant que les transferts électroniques inverses n'aient lieu, des transformations chimiques dites photo catalytiques peuvent ainsi être engendrées [N. HADJ SALAH, 2012].

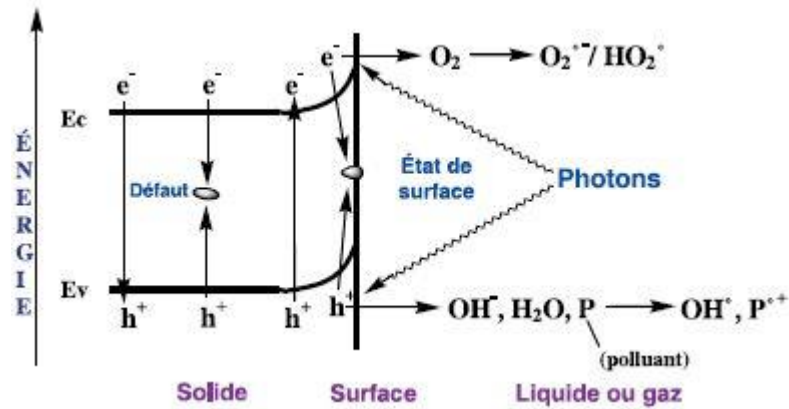
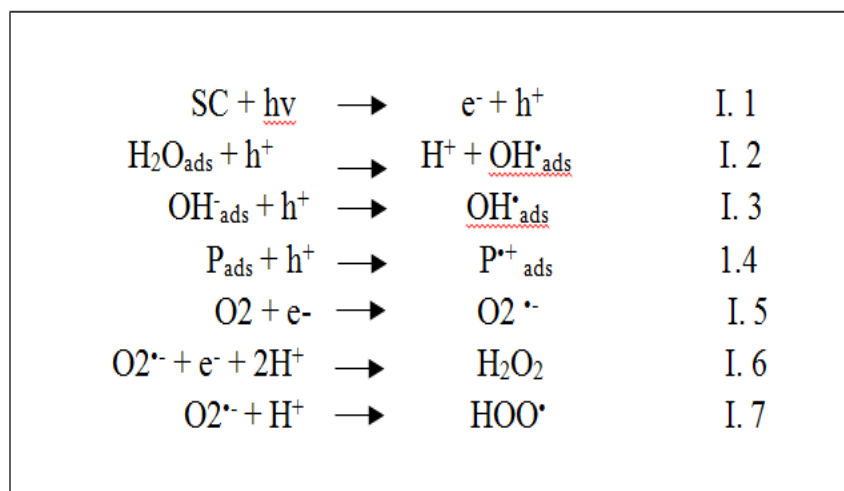


FIGURE 9: SCHEMA MONTRANT LES BANDES D’UN OXYDE SEMI-CONDUCTEUR SOUS EXCITATION PHOTONIQUE, LES TRANSFERTS D’ELECTRON ONT LIEU ENTRE CES BANDES, SUIVIS DE TRANSFERTS DE CHARGES (E⁻ OU H⁺) AUX GROUPES SUPERFICIELS ET AUX ESPECE ADSORBEES OU DEPOSEES.

Lorsqu’un semi-conducteur (SC) absorbe des photons d’énergie supérieure à la valeur de sa bande interdite ($h\nu > E_g$), un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction, créant un site d’oxydation (trou h^+) et un site de réduction (électron e^-) [Eq. I.1].

Les trous h^+ réagissent avec les donneurs d’électrons tels que H_2O , les anions OH^- et les produits organiques P adsorbés à la surface du semi-conducteur en formant OH^\bullet et P^\bullet [Eq. I.2-4]. Les électrons réagissent avec des accepteurs d’électron tels que le O_2 pour former des radicaux super oxydes $O_2^{\bullet-}$ et par la suite H_2O_2 [Eq. I.6-7] (Figure 10) [Y. MOKHBI et al., 2019].



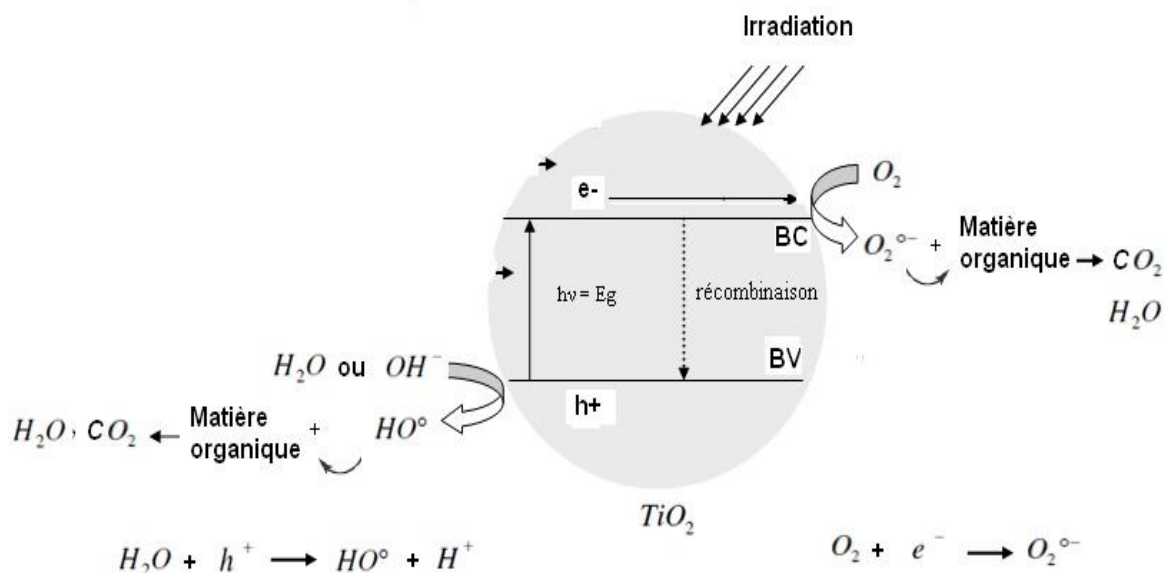


FIGURE 10 : SCHEMA DE PRINCIPE DE LA PHOTOCATALYSE.

III.3. Le modèle de Langmuir Hinshelwood (LH)

L'importance de l'étape initiale d'adsorption du composé à dégrader à la surface du photocatalyseur est mise en évidence par l'utilisation du modèle de Langmuir Hinshelwood.

C'est un modèle cinétique en catalyse hétérogène reliant la vitesse de disparition d'un composé à sa concentration en solution. Il est souvent employé pour décrire des réactions catalytiques ayant lieu entre deux espèces adsorbées sur une surface. C'est le cas de la photo catalyse.

Les composés dégradés par la réaction photocatalytique sont ceux qui se trouvent adsorbés en surface du catalyseur, car ils peuvent entrer en contact avec les espèces radicalaires oxydantes (par exemple °OH) générées à la surface du photo-catalyseur excité.

Les hypothèses sur lesquelles est fondé ce modèle sont les suivantes :

- à l'équilibre, le nombre de sites d'adsorption est fixe ;
- une seule molécule de substrat est adsorbée par site d'adsorption ;
- l'énergie d'adsorption est identique pour tous les sites d'adsorption et indépendante du taux de recouvrement de la surface ;
- la vitesse d'adsorption est supérieure aux vitesses des autres réactions secondaires du substrat en solution ;
- les sites d'adsorption ne sont pas définitivement liés au substrat et peuvent être libérés après réaction du substrat.

Si ces hypothèses sont vérifiées, la vitesse de dégradation photo catalytique est proportionnelle à la quantité de substrat adsorbé à la surface du catalyseur [Y. MOKHBI et al., 2019].

D'après l'étude de BEKKOUCHE Ali en 2012 qui a fait une vérification de ce modèle et a prouvé que le modèle de L-H est vérifié jusqu'à 120 min mais après le contrôle de l'apparition des intermédiaires réactionnels qui ont été identifiés dans le processus photo catalytique du phénol et qui sont l'hydroquinone et le catéchol, Ces intermédiaires naissent et disparaissent à la surface du grain de photo catalyseur; il faudra en tenir compte dans le modèle de L-H [S. BEKKOUCHE, 2012].

III.4. Facteurs influençant la photo catalyse hétérogène

- **Influence de la masse du catalyseur**

Les vitesses de réactions initiales sont directement proportionnelles à la masse de catalyseur en solution aqueuse. Il existe une charge optimale au-delà de laquelle l'opacité de la solution augmente (diffusion de la lumière), entraînant une diminution de la pénétration de la lumière dans la solution et par conséquent une diminution de la photo dégradation.

- **Influence de la Concentration de polluants**

En générale, l'influence de la concentration initiale en polluant organique sur la vitesse de dégradation est décrite par le modèle de Langmuir-Hinshelwood. Le modèle L-H a été établi pour décrire la dépendance entre la vitesse de réaction observée et la concentration initiale en soluté.

- **Influence du pH**

L'efficacité du processus photo catalytique de dégradation est due à la fois à la nature des charges de surface portée par TiO_2 , à l'état ionique des molécules de polluants, à l'adsorption du colorant et à la concentration en radicaux hydroxyles produit. L'ensemble de ces propriétés dépendent du pH. Il est donc primordial d'étudier l'influence de ce facteur [Y. MOKHBI et al., 2019].

- **Charge de surface pour le TiO_2**

La charge de surface du photocatalyseur est usuellement définie par la valeur du pH de point de charge nulle (zero point charge), soit pH_{PCN} . C'est le pH où la charge de surface due aux ions H_3O^+ et OH^- s'annule.

Cette grandeur indique également que lorsque (figure 11-12) :

- $\text{pH} = \text{pH}_{\text{PCN}}$ la surface est électriquement neutre car les groupements de surface de type Titanol sont la forme prédominante Ti-OH et que les formes ioniques secondaires TiO^- et

TiOH^{2+} se compensent le phénomène d'agrégation et de formation de clusters de TiO_2 est alors favorisé ;

- $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCN}}$, c'est la forme anionique TiO^- qui domine sur les autres ;
- $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCN}}$, c'est la forme cationique TiOH^{2+} qui domine sur les autres Il est possible d'établir ainsi le diagramme de prédominance des espèces de TiO_2 en fonction du pH.

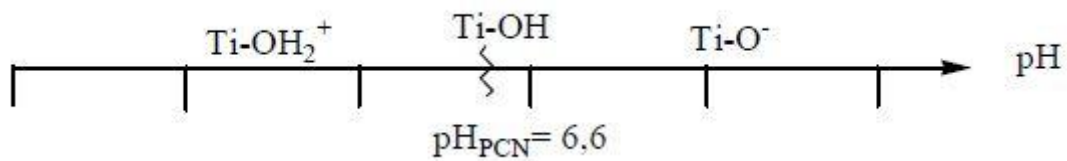


FIGURE 11 : SCHEMA DE DIAGRAMME DE PREDOMINANCE DES ESPECES DE TiO_2 EN FONCTION DU PH.

Correspondant aux équilibres suivants :

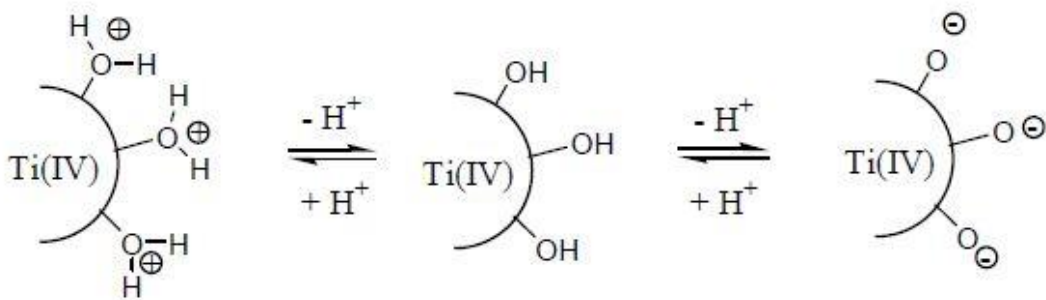


FIGURE 12 : SCHEMA DE CHARGE DE SURFACE DE TiO_2 EN FONCTION DU PH [22].

Selon l'étude effectuée par Yasmina Mokhbi · Mourad Korichi et Zineb Akchiche Les meilleures efficacités de dégradation l'eau de rejet huileuse ont été obtenues à des valeurs initiales de pH comprises entre 6 et 7.

En revanche, les solutions très acides ou très basiques retardent le processus photo catalytique du polluant. Cela pourrait être dû au fait que l'huile est un composé non ionique et que la meilleure efficacité serait obtenue au pH_{PZC} des catalyseurs qui, de plus, est assez proche du pH naturel (6,8) de la solution d'huile irradiée [Y. MOKHBI et al., 2019].

D'autres facteurs influencent la photo catalyse hétérogène à savoir :

- Température ;
- Oxygène dissout ;
- Flux lumineux ;
- Structure cristalline ;

- La taille des particules.

III.5. les avantages et les inconvénients de la photocatalyse hétérogène

A. Les avantages

Les principaux avantages de la photocatalyse hétérogène sont :

- ✓ Le faible coût ;
- ✓ La facilité d'inhibition et d'arrêt de la réaction ;
- ✓ La faible consommation en énergie ;
- ✓ La variété et la forte efficacité de la dégradation des polluants.

B. Les inconvénients

Les applications photocatalytiques restent encore limitées à des débits et à des concentrations faibles des effluents. Au regard des critères exigées.

III.6. L'efficacité de la photo catalyse hétérogène pour le traitement des eaux de rejet huileuses

Cette étude a été effectuée récemment par Yasmina MOKHBI, Mourad KORICHI et Zineb AKCHICHE.

Dans leur travail, ils ont d'abord copulé entre les deux méthodes photo catalytiques (TiO_2/UV) et le réactif de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$), puis ils ont étudié l'effet de divers facteurs expérimentaux sur le processus de traitement : pH, concentration initiale pour chacun des TiO_2 , H_2O_2 , Fe^{2+} , et les polluants pétroliers et enfin la température.

L'étude a montré une nette amélioration et efficacité sur la qualité de l'eau traitée en termes de couleur, de turbidité et de la demande chimique en oxygène dans des conditions optimisées (concentration en huile, quantité de catalyseurs, température, concentration des réactifs de Fenton et pH de la solution.

III.7. Traitement des eaux huileuses pétrolières par combinaison entre l'adsorption sur charbon actif et la photo-catalyse hétérogène

Différents procédés physico-chimique et biologique ont été utilisés pour l'élimination des composés toxiques chimique plus précisément pour l'élimination des hydrocarbures et les métaux lourds des rejets dans les industries pétroliers.

L'adsorption sur charbon actif est l'une des méthodes de traitements les plus efficace en raison de leur grande surface spécifique, structure très microporeuse, une grande réactivité de leur surface et

leur efficacité élevée dans l'élimination des divers composés organiques et espèces inorganique. Mais cette méthode a obtenu un succès limité à cause de la quantité et la variété des polluants chimiques est toujours de plus en plus en raison du développement de l'industrie pétrolière, et pour cela cette méthode d'élimination nécessite un autre traitement complice pour avoir les meilleurs résultats [O. BELAID, 2017]-[A. OUNNAR, 2017].

La photocatalyse hétérogène est un processus électronique se produisant à la surface d'un catalyseur qui, sous un rayonnement solaire ou artificiel engendre des entités oxydantes réagissant avec des composés organiques jusqu'à la minéralisation totale de ces dernier ou les rendre potentiellement plus biodégradables [D. CAZOIR,2011]-[A. OUNNAR,2017]. Ce processus a montré leur performance dans l'élimination des composés chimique, mais dans notre étude la photo-catalyse hétérogène est considérée comme une méthode de traitement assistante car l'efficacité de cette dernière reste limitée à des faibles concentrations en polluants contrairement aux rejets industriels pétroliers qui contiennent de fortes concentrations en polluants chimiques toxiques notamment en hydrocarbures [N. GOUSMI, 2019]-[A. PARIS, 2017].

La raison de la combinaison entre ces deux méthodes de traitement spécifiquement pour l'élimination des hydrocarbures aromatiques est leur efficacité d'éliminer la toxicité de ces composés et ensuite la protection de l'environnement et des êtres vivants et c'est le but primordiale de notre étude [S. BEKKOUCHE, 2012]-[A. OUNNAR, 2017].

Malgré la complexité de cette étude il sera important d'examiner le comportement des hydrocarbures suite à leur dégradation dans un milieu réel. Cependant des moyens d'analyses doivent être disponibles. De plus, l'étude de la compétition entre les différentes polluants présentant dans les rejets est une perspective importante en vus de leur traitement dans le milieu réel [S. BEKKOUCHE, 2012]-[A. OUNNAR, 2017].

Partie 2 : Matériel et Méthodes

Dans cette étude, on a utilisé les noyaux des dattes locales pour la préparation du charbon actif granulé pour but d'élimination d'une partie des hydrocarbures aromatiques dans le rejet de la raffinerie d'Alger.

Le rejet a subi un traitement d'adsorption sur charbon actif préparé , puis un deuxième traitement par photocatalyse hétérogène avec utilisation de TiO_2 en poudre commerciale comme un catalyseur semi-conducteur. Une comparaison a été faite entre les deux traitements réalisés, ainsi que ceux effectué au niveau de la raffinerie.

La partie expérimentale a été réalisée au niveau de l'entreprise SONATRACH-Division Laboratoires à Boumerdes.

I. Présentation de la zone d'étude

La raffinerie d'Alger est une raffinerie de pétrole située à Sidi Rezine à l'est d'Alger en Algérie (Figure 13), avec une superficie de 182 hectares. Elle a été construite en 1964 avec une capacité de traitement d'environ 3,6 millions tonnes/an, ce qui en fait la deuxième grande raffinerie d'Algérie. Elle permet de purifier les pétroles bruts et de les transformer en produits de composition constante suivant une série d'opérations⁷. Elle est liée au quai 37 du port d'Alger par une nappe de pipes d'une longueur de 14 km.



FIGURE 13: IMAGE SATELLITAIRE MONTRE LA SITUATION GEOGRAPHIQUE DE LA RAFFINERIE D'ALGER (GOOGLE EARTH, 2020).

I.2. Description de l'installation

Les installations de la raffinerie se composent de deux unités qui sont l'unité de production et l'unité générale.

I.2.1. Unités de production

❖ Unité de distillation atmosphérique (Topping)

L'unité 100 permet de fractionner le pétrole brut en ses différentes dérivées classées selon les températures d'ébullition des hydrocarbures.

❖ Unité de reforming catalytique (platforming)

L'unité 200 a pour objectif d'augmenter l'indice d'octane par des réactions catalytiques des solvants lourds et légers fabriqués dans l'unité 100 ou stockés dans des bacs en « plat-format » destiné à la fabrication des essences (normal, super).

❖ Unité gaz plant

L'unité 300 permet la séparation et le traitement des gaz venant des deux unités précédentes, pour produire le propane et le butane commerciaux liquéfiés.

I.2.2. Unités générales

❖ Centrale thermoélectrique (utilités)

La zone utilité a pour objectif de fournir diverses utilités au reste de la raffinerie entre autre, la production d'énergie électrique et distribution et la production et distribution d'eau : eau brute, eau potable et eau de réfrigération.

❖ Laboratoire

A pour but d'analyser et de suivre la conformité des différents produits provenant du processus de raffinage et l'analyse des effluents liquides.

❖ Zone de stockage

La raffinerie d'Alger est dotée d'un parc de 32 bacs pour le stockage du brut, des produits finis et semi finis. Ainsi, un 2ème parc de stockage de GPL, issus des unités de fabrication.

❖ Politique HSE (Hygiène, sécurité et environnement) de la raffinerie

Le service HSE a pour but de :

- Minimiser les dégâts et penser aux conséquences ;
- Traiter les eaux résiduaires de la raffinerie ;
- Traiter les eaux de forages ;
- Valoriser les boues issues du nettoyage des bacs de pétrole...etc.

I.3. Unité de traitement des effluents de la raffinerie d'Alger

I.3.1. La nature de traitement des effluents

Au niveau de la raffinerie d'Alger, les eaux résiduaires sont engendrées par la production, le transport et le raffinage de brut ; Pour cette raison elle dispose d'une technique purement physique de traitement.

Cette méthode consiste à collecter les effluents liquides dans deux bassins API pour la décantation gravitaire, puis les eaux de rejet subissent un écrémage et traversent les cages à pailles pour être filtrés, cette méthode permet uniquement à éliminer partiellement les hydrocarbures à émulsion mécanique.

I.3.2. Eléments essentiel constitutifs du bassin API

Le bassin API est constitué de deux réseaux, réseau des eaux huileuses et réseau des eaux non huileuses qui reçoit les eaux pluviales et de ruissèlement, pour éviter le problème de contamination de ce réseau par le réseau huileuse il est équipé de point d'aspiration appelé "Chapeau chinois".

Le bassin est d'une longueur de 50 mètres et une largeur de 10.5 mètres et est constitué de :

- a. **Filtres à foin:** Les filtres à foin sont des cages grillagées remplies sur une épaisseur de 0,28 m de foin traversé par le courant d'eau. Les trois filtres disposés en parallèle sont inclinés avec un angle d'environ 30° (afin d'augmenter la surface de contact entre le foin et l'eau).

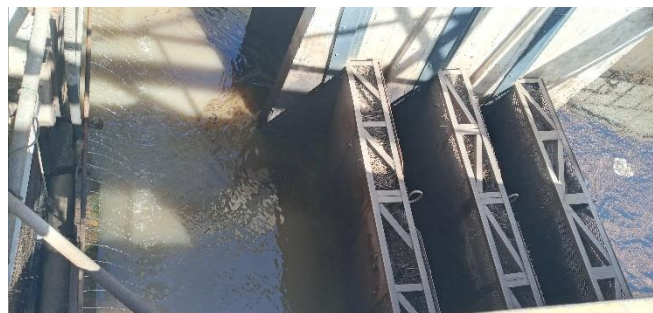


FIGURE 14: FILTRE A FOIN.

- b. **Ecrémeurs:** Pour extraction périodique des huiles surnageant l'eau et est commandé par une vanne d'arrêt manuelle.



FIGURE 15: ECREMEUR.

- c. **Chapeau chinois** : c'est un récipient qui récupère les huiles stagnant devant les filtres par un système d'aspiration.



FIGURE 16 : CHAPEAU CHINOIS.

- d. **Chicane** : La chicane est un obstacle disposé pour imposer le chemin d'un liquide.



FIGURE 17 : CHICANE.

I.3.3. Principe de traitement des effluents

D'un côté, Les effluents s'écoulent par gravité vers le bassin API qui est doté de deux cellules de décantation parallèles et identiques, chaque cellule est équipée d'un écremeur qui permet l'écumage des hydrocarbures qui sont reprise au niveau d'un ballon souterrain puis refoulés vers les trois bacs à slops. Une fois les hydrocarbures sont écumés, l'eau franchit le niveau de barbotage

(Chicane) à une vitesse plus lente dans le but de piéger les huiles, ensuite ces eaux huileuses subissent une filtration et une absorption à travers une batterie de filtres à foin.

D'autre côté, Un autre bassin est destiné en principe à recevoir les eaux pluviales et de ruissellement, il s'appelle le bassin des eaux pluviales. Cependant les eaux pluviales en traversant les avaloirs de différentes unités, des problèmes de contamination du réseau peuvent survenir par le mélange avec les huiles déversées par les pompes. Pour cette raison, le bassin est équipé de points d'aspiration appelés « chapeaux chinois ».

Les eaux pluviales sont mélangées avec les effluents ayant déjà subies les opérations mécaniques d'écumage et de filtration par le foin, ce mélange subit un autre processus de traitement qui est l'arrosage par l'eau afin de fragmenter les floes huileux pour faciliter leur absorption une deuxième fois par le foin.

Le mélange est réalisé dans une fosse qui constitue le rejet principal de la raffinerie.

Enfin, l'évacuation de rejet dans un oued appelé 'Oued Aada', ces eaux s'écoulent vers la mer à la fin de cycle hydrologique.

II. Prélèvement des échantillons

Le prélèvement des échantillons a été effectué le 03-03-2020 de l'effluent huileux issu de l'unité de raffinage du pétrole brute avant et après traitement au sein de la raffinerie d'Alger (tableau 4). Le matériel est préalablement conditionné. Les bouteilles sont nettoyées avec l'effluent à prélever.

En amont : prélèvement dans le bassin à décantation API après l'écumage, car l'eau huileuse brute est chargée en polluants (contient 10% d'eau seulement).

En aval : Egout de sortie vers l'extérieur de la raffinerie.

Les échantillons sont prélevés, manuellement, par immersion d'un contenant dans l'effluent à échantillonner à l'aide :

- d'une bouteille en verre brune bien conditionnée (rinçage de la bouteille avant le prélèvement avec l'eau à prélever) ;
- Une chaîne métallique pour faciliter le prélèvement car l'effluent est difficile d'accès.

Points de prélèvement	En amont	En aval
Volume prélevé (L)	10	02
Heure de prélèvement	14h51min au 15h15min	14h40min au 14h47min
Profondeur de prélèvement	Hauteur totale : 4m Hauteur de prélèvement : 1m	H _{tot} = 1.5m H _{prél} = 1m
Température (°C)	30	22
PH (mesuré dans le laboratoire)	6.11	6.99

TABLEAU 4 : TABLEAU RESUMANT LA FICHE DE PRELEVEMENT DES ECHANTILLONS.

Après échantillonnage, un ajout de 50 ml d'hexane pour une bouteille de 1 l est réalisée. Les bouteilles par la suite sont conservées à 4C° et à l'obscurité (pour éviter la photo-oxydation).

Lors du prélèvement, on a remarqué que :

- L'eau de rejet brute est turbide avec une couleur noire, odeur très mauvaise et intense.
- L'eau de rejet après traitement est de couleur verdâtre mélanger d'une couleur noire, turbide, mauvaise odeur.

III. Analyse des échantillons prélevés

III.1. Analyse de la demande chimique en oxygène DCO

Principe

Le test DCO consiste à mesurer la concentration de dioxygène O₂, équivalente à la quantité de matières organiques oxydables par le dichromate de potassium K₂Cr₂O₇. Dans une solution d'acide sulfurique à 50%. Un composé à base d'argent est ajouté comme catalyseur. Un composé mercurique est ajouté pour réduire les interférences dues à l'oxydation des ions chlorures par le dichromate.

Mode opératoire et l'analyse

On ajoute 2 ml de chaque échantillon d'eau rejet à analyse après filtration sur un filtre 0.45 µm dans les tubes LCK contenant les réactifs de forte gamme entre 0 et 1500mg/l (le choix de la gamme rend à la concentration de l'échantillon), on agite et on place les tubes dans un thermo réacteur préchauffé à 148°C pendant 2h. Après le chauffage de l'échantillon, on les refroidit à température ambiante pendant 15 minutes afin et faire la lecture dans la spectrophotomètre HATCH type DR/2000.

III.2. Analyse de la demande biochimique en oxygène DBO₅

La DBO₅ est mesurée par l'incubation d'un volume déterminé de l'échantillon à analyser auquel on additionne deux capsules d'hydroxyde de sodium (pour absorber le CO₂ dégagé par les microorganismes) et quelques gouttes de l'inhibiteur de nitrification dans l'obscurité à 20°C dans une armoire thermostatique pendant cinq jours, il se produit une dépression proportionnelle à la quantité d'oxygène consommée. Cette différence de pression est convertie en DBO₅ (mg/l) une fois multipliée par le facteur de dilution.

III.3. Mesure du pH et la conductivité

Le pH et la conductivité sont mesurés respectivement par un pH-mètre et un conductimètre de type HI2550 PH/ORP (HANNA INSTRUMENT).

III.4. Analyse du phosphore

La méthode colorimétrique est la méthode utilisée pour analyser le phosphore contenant dans nos échantillons. Le phosphore dans les eaux de rejets se trouve uniquement sous forme de phosphate. La seule forme de ce dernier susceptible d'être déterminée directement est l'orthophosphate. L'orthophosphate réagit avec le molybdate en milieu acide pour produire un complexe phosphomolybdate. L'acide ascorbique réduit le complexe, donnant une coloration intense de bleu de molybdène. La lecture est faite dans un spectrophotomètre DR/2000.

III.5. Analyse de l'azote totale

La teneur en azote total est mesurée par le test LANGE LCK et un spectrophotomètre DR/2000.

III.6. Analyse de la turbidité

La turbidité est mesurée par un turbidimètre 2100N HACH. La détermination de la turbidité mesure une propriété optique de l'échantillon à analyser qui résulte de la dispersion et l'absorption de la lumière par les particules de matières en suspensions présentes dans l'échantillon.

III.7. Détermination de la matière en suspension MES

La matière en suspension est déterminée par la méthode de filtration. Son principe est basé sur la différence de pesé avant et après la filtration.

III.8. Détermination de l'indice des hydrocarbures (hydrocarbures totaux)

L'analyse des échantillons est réalisée par chromatographie en phase gazeuse CPG, après l'extraction liquide-liquide des hydrocarbures. Le principe de la séparation par CPG consiste à partager l'échantillon à analyser entre deux phases. L'une de ces phases est un liquide stationnaire uniformément réparti sous forme d'une pellicule mince sur un solide inerte de grande surface spécifique, tandis que l'autre phase est un gaz mobile (hélium He) qui s'écoule à travers l'ensemble stationnaire.

III.8.1. Extraction liquide-liquide des hydrocarbures dans l'eau de rejet

La réalisation de cette extraction s'effectue en mettant l'échantillon et son premier solvant d'extraction dans l'extracteur de SOXHLET avec 50 ml d'hexane, puis on agite pendant 30 min. L'hexane est plus léger que l'eau, au moment de l'agitation il permet la dispersion du solvant dans l'eau et la formation d'une phase organique non miscible, piégeant ainsi les hydrocarbures présents dans l'eau.

III.8.2. Mode opératoire

- Homogénéiser et acidifier l'échantillon à pH égale à 2 par l'ajout de HCl.
- Verser 1L d'échantillon dans une éprouvette en verre d'1l. Transvaser le dans le ballon à col rodé de l'extracteur de SOXHLET.
- Ajouter 50 ml de solvant extracteur l'hexane (solution fille) et un barreau magnétique.

➤ Préparation du solvant d'extraction :

Composition de la solution d'étalon mère:

- Peser 40 mg de n-tétracontane dans un erlenmeyer. Dissoudre dans quelques millilitres de n-hexane.
- Transvaser dans une fiole jaugée de 2l. Rincer le bécher avec de l'hexane. Ajouter 40 µl de n-décane. Compléter avec du n-hexane jusqu'au trait de jauge. Homogénéiser à l'aide d'un bain à ultra-sons pour permettre le passage en solution du n-tétracontane non soluble à température ambiante. L'échantillon placé dans le bain va être soumis à une onde périodique qui va favoriser le passage en solution des analytes (création de bulles, forte pression et température élevée).
- Préparer la solution d'étalon fille avant chaque utilisation en diluant 10 fois la solution mère.
- Les hydrocarbures sont des composés polaires tout comme l'hexane qui va permettre l'extraction de ces micros polluants. Pour le choix du solvant, nous devons choisir un agent

d'extraction hydrocarboné ou mélange d'hydrocarbures, dont les points d'ébullition sont compris entre 36°C et 69°C. L'hexane est un solvant hydrocarboné (6 carbones) ayant un point d'ébullition de 69°C et est donc approprié ici (plage d'ébullition non comprise entre C₁₀ et C₄₀).

- Agiter l'échantillon pendant 30 minutes à l'aide d'un agitateur magnétique pour faciliter le contact entre le solvant d'extraction et les hydrocarbures.
- Laisser décanter quelques minutes puis rajouter l'eau distillé jusqu'au où la phase organique monte complètement dans le condenseur ; Laisser décanter quelques minutes puis retirer l'eau qui est la phase du dessous à cause de sa masse volumique plus grande que le solvant d'extraction.
- Récupérer la phase souhaitée (organique) dans un Erlenmeyer à col rodé ou un Bécher ;

➤ **Purification**

Placer sur un support une burette qui contient le FLORISIL et le Sulfate de sodium anhydre (Na₂SO₄) et on introduit la phase organique obtenu, ensuite, on récupère l'extrait dans une ampoule. Le FLORISIL sert à l'adsorption des éléments polaire et le Sulfate de sodium anhydre pour retenir les traces d'eau dans l'extrait.

➤ **Concentration de l'extrait**

La concentration de l'extrait d'eau est réalisée dans le but d'éliminer le solvant d'extraction à l'aide d'un évaporateur rotatif comme suit :

- L'Echantillon contenu dans un ballon à fond plat est mis dans un bain marie à 40°C qui va permettre d'évaporer le solvant.
- Les solvants sont récupérés dans un ballon après condensation des vapeurs dans le réfrigérant.
- Ce dispositif est raccordé à une pompe aspirante d'une étanchéité au vide inférieure à 1torr soit à 1,3 millibar.
- Le volume de l'échantillon est concentré jusqu'à 10ml.
- Concentration de l'échantillon récupéré avec l'azote jusqu'à un volume de 1ml (l'ouverture de la bouteille de gaz jusqu'à l'obtention d'un barbotage sur l'échantillon).
- Récupération de l'extrait concentré dans un Vial.

➤ **Analyse**

L'analyse des échantillons est réalisée par chromatographie en phase gazeuse CPG.

III.9. Analyse du phénol

Le phénol est déterminé à l'aide d'un spectrophotomètre à UV-Visible à double faisceaux (UV cm^2 SAFAS MONACO), qui permet de faire des mesures en cuves (passeur de 10 cuves) thermo statées. La spectrophotométrie est une méthodologie extrêmement courante pour la détermination de la concentration d'une molécule (phénol dans notre cas). L'avantage major de l'utilisation de cette méthode est la permission de tester l'effet de divers paramètres telle que la Température, le pH...

IV. Préparation et caractérisation du charbon actif

La matière première choisie pour la fabrication de charbon actif au cours de cette étude est les noyaux des dattes locales. Ces derniers ne possèdent que des porosités rudimentaires primaires (pores trop petits ou en nombre restreint) et ne peuvent être employés comme des adsorbants sans un traitement complémentaire.

Les avantages liés à l'utilisation de ces déchets sont nombreux et nous en retenons :

- La valorisation des déchets agricoles en tant que matière première disponible, renouvelable et bon marché ;
- La répercussion positive sur le prix de revient du CA obtenu ;
- Un impact socio-économique certain sur les populations locales : création d'activités génératrices d'emploi et, dans la mesure du possible, non polluantes.

Le CA est préparé par une carbonisation (ou pyrolyse) à haute température de la matière première suivie d'une activation chimique à l'aide de l'acide phosphorique H_3PO_4 comme agent activant. La carbonisation sert à l'enrichissement de la matière en carbone et la création des pores primaires, alors que l'activation vise à développer une structure poreuse.

Les avantages de l'activation chimique du charbon actif sont multiples, nous retenons :

- Manipulations à températures basses ;
- Temps de traitement plus courts ;
- Génération des charbons actifs avec un meilleur développement des mésopores ;
- Meilleure qualité des charbons actifs obtenus.

Le choix de l'acide phosphorique est basé sur plusieurs critères, nous notons :

- Une meilleure efficacité pour l'élimination des micropolluants organiques et inorganiques en raison d'un meilleur développement de leur porosité, leurs surfaces spécifiques et le volume des pores ;
- La possibilité de modification des groupes fonctionnels de surface et la structure des pores ;
- Le changement de la structure de texture ;
- Une remarquable capacité d'échange d'ions et une stabilité chimique aussi bien à des températures élevées que dans les solutions aqueuses acides et basiques [S. HAZOURLI, 2017].

Les principales étapes pour la fabrication du CA sont résumées en schéma présent ci-dessous :

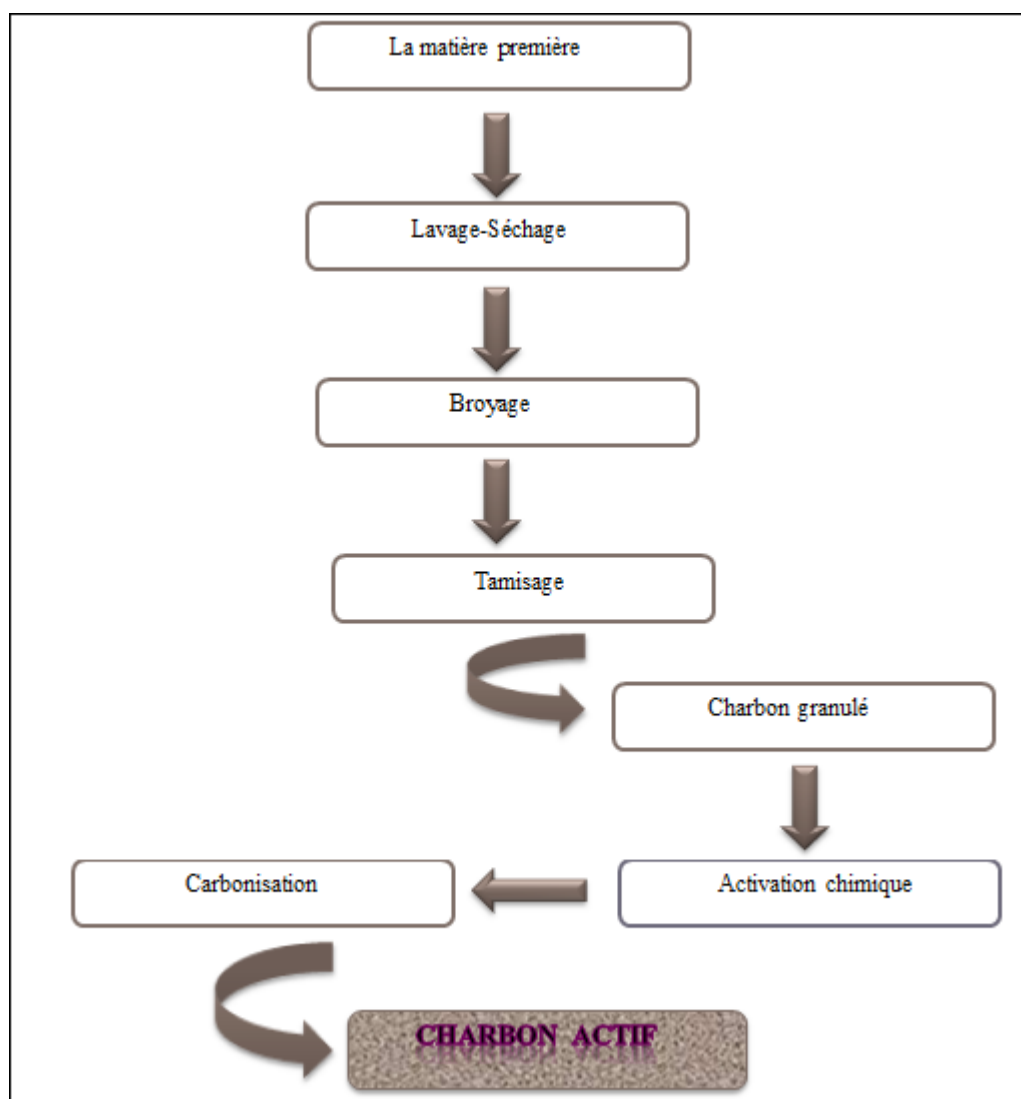


FIGURE 18: SCHEMA REPRESENTATIF DE PROCESSUS DE PREPARATION DU CHARBON ACTIF GRAIN.

La préparation du charbon actif granulé a été réalisée suivant les étapes suivantes :

1. Collecte des noyaux des dattes

La collecte des noyaux des dattes a été faite durant la période hivernal entre janvier et février 2020, dans le but de la valorisation des déchets agricoles locale. Le choix s'est porté sur Daglette Nour. Un Prétraitement de la matière première a été réalisé suivant ces étapes :

- Lavage des noyaux des dattes avec l'eau distillée puis les sécher à 105°C pendant 24 h ;
- Broyage des noyaux des dattes lavés et séchés à l'aide d'un broyeur automatique jusqu'à l'obtention des fractions comprise entre 0.5 mm et 3 mm ;
- Tamisage de broyat ;
- Conservation de broyat dans des flacons en verre bien fermés jusqu'aux essais de l'étape suivante.

2. L'activation chimique : comporte les sous étapes suivants:

- L'activation de broyat avec l'acide phosphorique H_3PO_4 (pureté 85%), telle que la masse de broyat est égale à la masse d'acide dans un mélange de rapport volumique eau-acide 1/1. Le mélange obtenu est chauffé à 100°C pendant 1h dans un réacteur.
- Séchage de broyat activé à 105°C pendant 24h.
- Conservation de broyat obtenu dans des flacons en verre fermés jusqu'aux essais de l'étape ensuite.

3. La carbonisation

- La carbonisation de broyat obtenu à 600°C pendant 3h dans un four électrique, avec une vitesse de 10°C par minute.
- Conservation du noir activé obtenu dans des capsules en porcelaine fermées.

4. La neutralisation : la neutralisation consiste au :

- Rinçage du charbon actif avec l'eau distillé, puis avec NaOH jusqu'à l'obtention d'un pH neutre (pH=6), puis une autre fois avec l'eau distillé.
- Séchage du CA à 105°C pendant 24h.

Remarque :

Dans cette étude, nous avons utilisé le charbon actif granulé à cause de :

- ✓ La facilité de la manipulation ;
- ✓ La simplicité de leur filtration, pour pouvoir garder le rejet filtré non trop trouble, ce qui facilite le traitement par photocatalyse hétérogène de ce dernier par la suite.
- ✓ La possibilité de la régénération.



FIGURE 19 : LES PRINCIPALES ETAPES DE PREPARATION DU CHARBON ACTIF.

IV.1. Caractérisation du charbon actif préparé

IV.1.1. Caractérisation physico-chimique et texturale du charbon actif

a. Rendement de pyrolyse :

Le rendement de pyrolyse du charbon actif préparé a été estimé à partir de l'équation suivante:

$$R_{CA}(\%) = \frac{\text{Masse du charbon actif (g)} \times 100}{\text{masse de matière première (g)}} \quad (\text{ÉQ.16})$$

Avec : la masse de la matière première (noyaux des dattes) dans notre étude égale à 2kg.

b. Mesure de pH

Le pH du charbon actif a été déterminé par immersion de 1g du CA en 100 ml d'eau distillée et en laissant le mélange au repos pendant 20 min à température ambiante. La mesure à l'aide d'un pH-mètre a été faite.

c. Taux d'humidité

Un creuset en porcelaine a été pesé et noté P, puis une biomasse d'environ 2g a été introduite et le poids P₁ a été noté. Ensuite, ils ont été placés (creuset + biomasse) à l'étuve à 105 °C pendant 24h. Après refroidissement, le poids P₂ était pesé. Le taux d'humidité est donné par l'équation suivante :

$$H(\%) = \frac{(P_1 - P_2) \times 100}{P_1 - P} \quad (\text{ÉQ.17})$$

d. Taux de cendre

Le taux de cendre est la mesure de la partie inorganique, amorphe et inutilisable du charbon actif. L'équation représentée ci-dessous a permis la mesure du taux de cendre.

$$C(\%) = \frac{(P_3 - P) \times 100}{P_1 - P} \quad (\text{ÉQ.18})$$

e. Analyse chimique élémentaire

L'analyse chimique élémentaire permet de déterminer la composition en pourcentage de l'échantillon en éléments : carbone, oxygène, azote, phosphore. Cette analyse a été réalisée par la spectroscopie à rayon x à photoémission.

f. Surface spécifique

La surface spécifique a été déterminée à l'aide d'un microscope électronique à balayage. Ce dernier donne des images à haute résolution de la morphologie du charbon actif grâce à son principe qui est basé sur les interactions électrons-matière.

IV.1. 2. Caractérisation du charbon actif par adsorption du phénol

Cette étude basique consiste à l'estimation de l'effet des paramètres d'adsorption sur l'élimination du phénol (Aldrich, pureté $\geq 85\%$), par le charbon actif préparé, dans le but d'obtention des conditions optimales de la cinétique d'adsorption. On ajoute une masse précise de charbon actif aux différentes solutions du phénol préparé (différentes concentrations initiale dans la gamme 90-1000 ppm) d'un volume V égale 20ml à (t = 0).

Les conditions opératoires sont résumées dans le tableau suivant :

	Concentration de l'adsorbat (ppm)	Masse de l'adsorbant (g)	PH	Temps de contact (min)	Vitesse d'agitation (tr/min)	Température (°C)
Concentration de l'adsorbat	90-1000	0.5	7	60	350	Ambiante
Masse de l'adsorbant	90	0.1-1.3	7	60	350	Ambiante
PH	90	Optimale	2-12	60	350	Ambiante
Temps de contact	90	Optimale	Optimale	0-120	350	Ambiante

TABEAU 5: LES DIFFERENTS PARAMETRES VERIFIES DANS LES ESSAIS D'ADSORPTIONS.

Le rendement et la quantité d'adsorption du phénol par le charbon actif préparé ont été calculés par les relations suivantes :

$$R(\%) = (C_0 - C_e) \cdot 100 / C_0 \quad (\text{ÉQ.19})$$

$$Q_e(\text{mg/g}) = (C_0 - C_e) \cdot V / m \quad (\text{ÉQ.20})$$

Où C_0 est la concentration du phénol initiale (ppm) à $t = 0$, C_e est la concentration du phénol à temps d'équilibre, V est le volume de la solution et m est la masse du charbon actif utilisé.

V. Adsorption du phénol sur charbon actif

L'élimination du phénol, présent dans l'eau de rejet, prélevé par le charbon actif préparé est le but de cette étude. Dans des tubes à essais, on ajoute une masse déterminée de charbon actif m (g) au volume de 10ml de l'eau de rejet à ($t = 0$), et on fixe les conditions optimales de la cinétique d'adsorption obtenues d'après la première étude d'adsorption du phénol préparé.

VI. Dégradation photo-catalytique du phénol

L'activité photo-catalytique a été évaluée par le suivi de la concentration du phénol en solution aqueuse. Pour le faire le matériel utilisé est :

1. Lampe à ultraviolet de 24 W ;
2. Bécher en verre à double parois;
3. Agitateur magnétique pour assurer l'homogénéisation de la solution et faciliter l'adsorption et la désorption des molécules sur la surface de catalyseur ;
4. Thermostat et un bain marie pour éviter le surchauffe du milieu réactionnel.

Le catalyseur utilisé dans cette étude est le dioxyde de titane TiO_2 en poudre de type rutil R360 calciné. Son choix revient à sa stabilité, son efficacité et son prix moins coûteux par rapport aux d'autres catalyseurs.

Partie 3 : Résultats et Discussions

I. Résultats de caractérisation du charbon préparé

I.1. Caractéristiques physico-chimiques et texturale

La connaissance des caractéristiques du charbon actif préparé à la base de noyaux des dattes est nécessaire pour la compréhension du phénomène d'adsorption. Le tableau suivant représente les caractéristiques les plus importantes (les calculs ont été obtenus à l'aide des ÉQ. [16-17-18]).

Rendement de pyrolyse (%)	25.12
PH	6.69
Taux d'humidité (%)	7.20
Taux de cendre (%)	0.35

TABLEAU 6: CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DU CHARBON ACTIF PREPARE.

D'après le tableau 6, on remarque que le pH du charbon actif préparé est plutôt neutre, le rendement de pyrolyse est de 25.12% et les taux d'humidité et de cendre sont très faibles. Ces paramètres ont un effet sur la qualité du charbon actif et augmentent leur surface spécifique, et ceci est dû au processus de l'activation chimique.

I.2. Analyse chimique élémentaire

L'analyse chimique élémentaire de charbon actif en XPS, a permis de déterminer la composition chimique de surface, exprimée en pourcentages atomiques. Les résultats sont montrés dans le tableau 7.

Élément	Pourcentage (%)
Carbone C	84.52
Oxygène O	12.68
Azote N	0.80
Phosphore P	1.79

TABLEAU 7 : ANALYSE CHIMIQUE ELEMENTAIRE.

On remarque que le carbone est l'élément essentiel de la matière carbonisée, avec un pourcentage élevé (~ 85 %). Ceci traduit une bonne pyrolyse de noyaux des dattes.

I.3. Surface spécifique

La morphologie du charbon actif a été déterminée à l'aide d'un microscope électronique à balayage MEB.

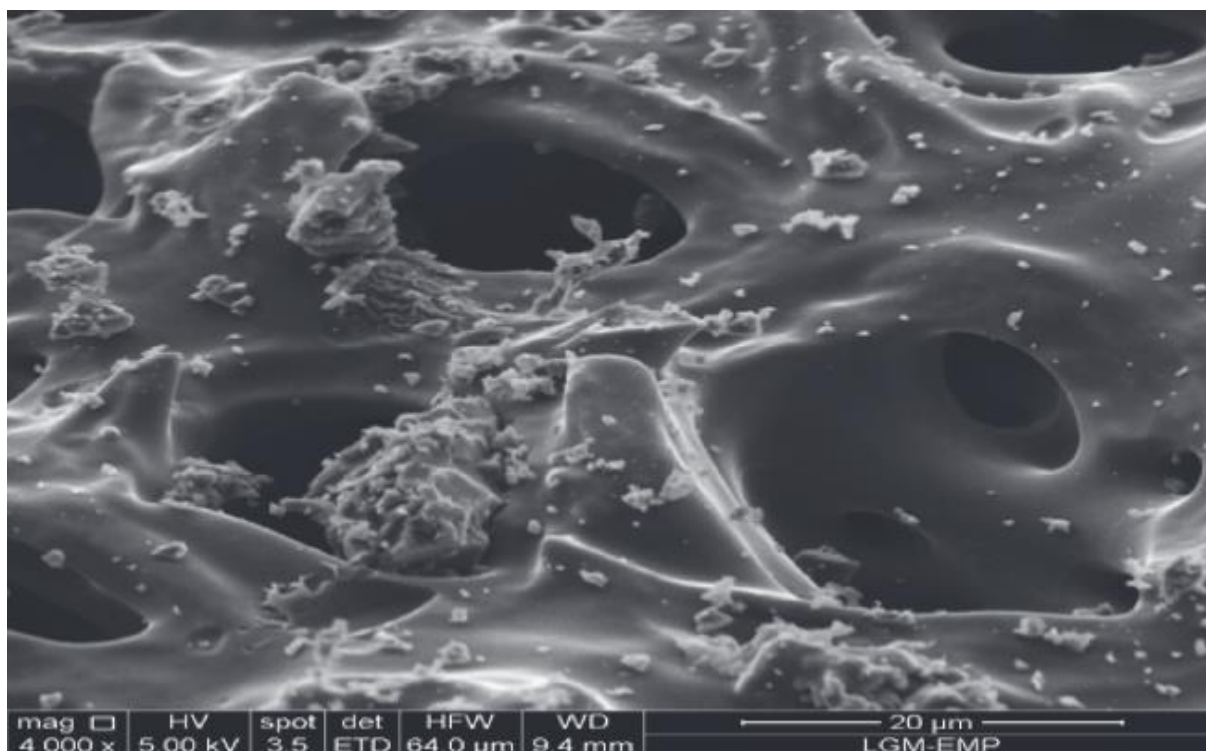


FIGURE 20 : OBSERVATION DU CHARBON ACTIF PREPARE PAR MEB.

D'après l'image obtenue par microscope électronique à balayage, on observe une porosité très développée (la continuité des cavités au sein des pores) sur toute la surface du charbon actif préparé avec une homogénéité.

On peut remarquer, l'aspect tourmenté de la surface, l'existence de macro-fractures et la présence d'un pluralisme de fines particules attachées au charbon actif, elles peuvent être attribuées à des impuretés acquises lors de la préparation.

I.4. Caractérisation du charbon actif par adsorption du phénol

Cette partie est subdivisée en deux sous parties, la première présente la caractérisation du charbon actif par l'adsorption du phénol commerciale (la solution du phénol est préparée), qui a pour but de déterminer les conditions optimales de la cinétique d'adsorption, pour faciliter par la suite l'élimination du phénol présent dans notre échantillon par l'adsorption, qui est le contenu de la deuxième partie.

I.4.1. Dosage des solutions du phénol

Une solution mère du phénol (Aldrich, pureté $\geq 85\%$) d'une concentration de 1000 ppm a été préparée en mélangeant une quantité appropriée du phénol solide avec l'eau distillée. Des solutions filles du phénol avec des concentrations (900, 700, 500, 300, 200, 90 ppm), sont obtenues par des dilutions à partir de la solution mère.

Une courbe d'étalonnage de la densité optique DO en fonction des concentrations du phénol a été tracée en utilisant les solutions du phénol d'une concentration comprise entre 10 et 150 ppm. À l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible (appareil UV cm² SAFAS MONACO) à 270 nm, les densités optiques ont été mesurées.

D'après la figure 21 qui représente les données expérimentale, on remarque bien la relation linéaire entre l'absorbance et la concentration avec un coefficient de régression élevé ($R^2 = 0,997$).

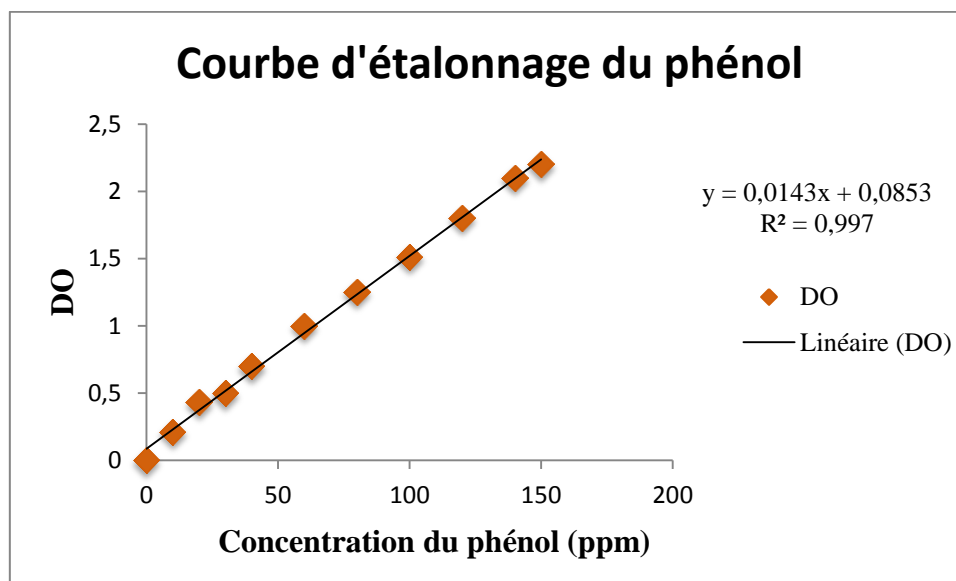


FIGURE 21: COURBE D'ETALONNAGE DU PHENOL EN SOLUTION AQUEUSE A 270 (NM).

I.4.2. Protocole expérimentale d'adsorption du phénol

L'adsorption du phénol (Aldrich, pureté $\geq 85\%$) sur le charbon actif préparé a été étudiée. En ajoutant une quantité de 0.5 g du CA au 20 ml de la solution du phénol préparé avec différentes concentrations initiales dans la gamme 90 – 1000 ppm.

Le pH des suspensions est égale à 7, le temps de contact entre le phénol et l'adsorbant gardé dans tous les expériences par 60 min, la température d'adsorption est la température ambiante, Une agitation vigoureuse par un barreau magnétique à 350 tour/min permet une bonne mise en contact du charbon actif avec la solution.

La filtration a été réalisée par l'utilisation d'un entonnoir rempli par papier filtre en fibre de verre, les suspensions ont été conservées dans des tubes en verre spéciaux. Le filtrat est devenu claire et n'est pas coloré après la filtration. Les concentrations à l'équilibre du phénol ont été déterminées par un spectrophotomètre à 270 nm.

I.4.3. Type d'adsorption

L'isotherme d'adsorption du phénol sur charbon actif préparé en solution aqueuse obtenue expérimentalement est montrée dans la figure 22. Cette isotherme est de type L qui caractérise une adsorption monocouche et un adsorbant microporeux.

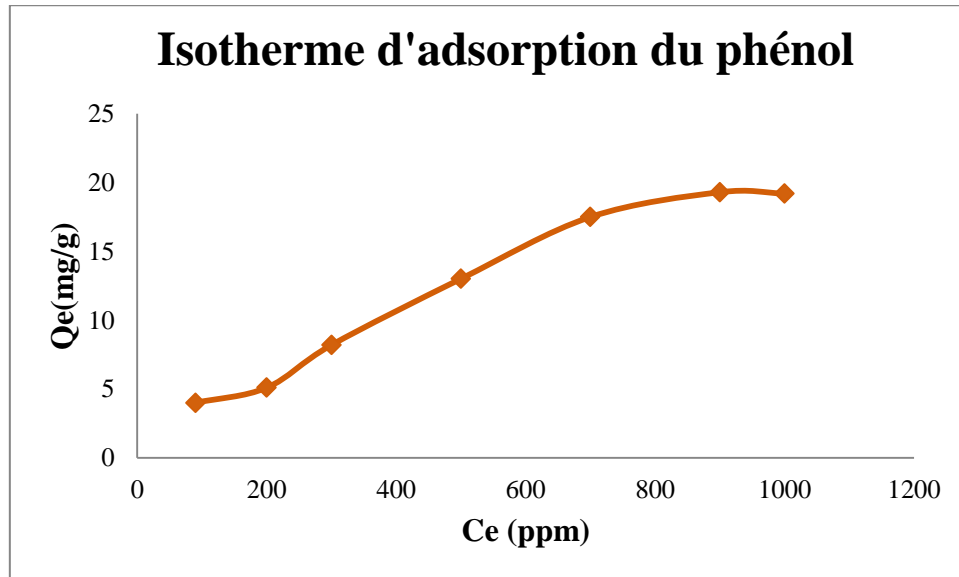


FIGURE 22: ISOTHERME EXPERIMENTALE D'ADSORPTION SUR CHARBON ACTIF PREPARE DU PHENOL.

I.4.4. Modélisation d'isotherme d'adsorption

L'isotherme de type L déterminée peut être expliquée par le modèle de Langmuir et Freundlich selon Giles et al. (1960). Pour cela, nous allons appliquer ces deux modèles à notre expérience d'adsorption. Les paramètres de ces modèles d'adsorption ont été calculés par régression en utilisant la forme linéaire des équations des isothermes (ÉQ. [5-6-8-20]). Les figures 23 et 24 donnent les représentations graphiques des isothermes d'adsorption simulées par ces modèles.

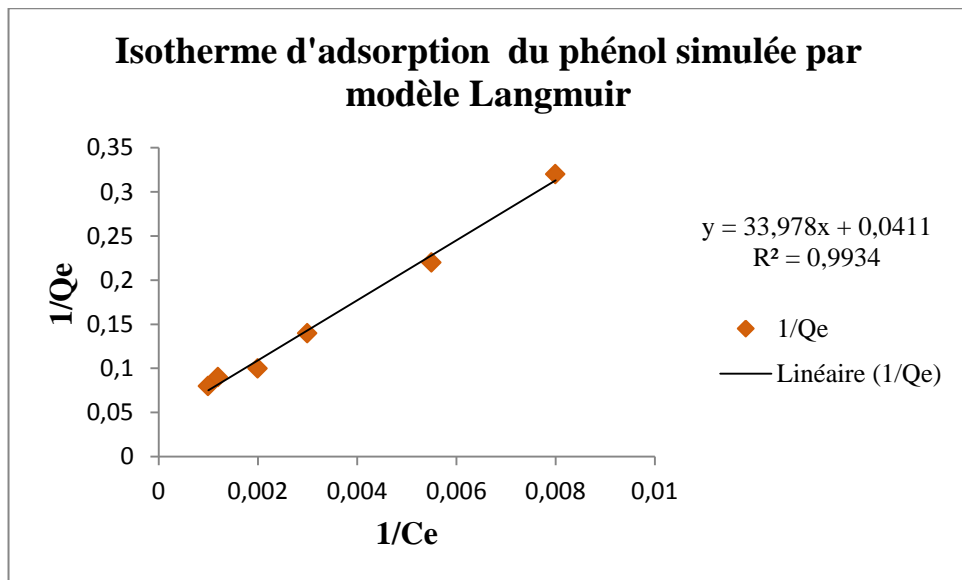


FIGURE 23: ISOTHERME EXPERIMENTALE D'ADSORPTION DU PHENOL SUR CHARBON ACTIF SIMULEE PAR LE MODELE LANGMUIR.

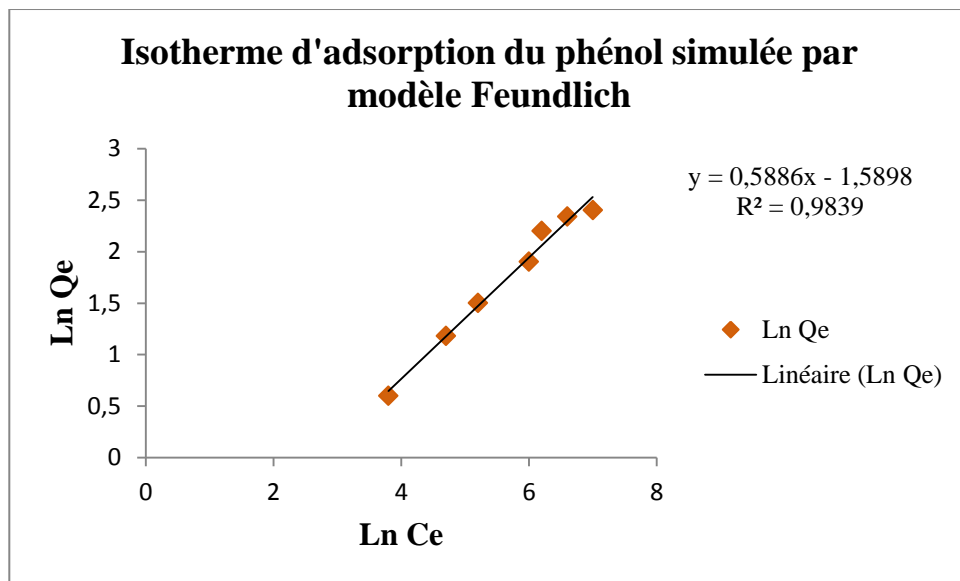


FIGURE 24: ISOTHERME EXPERIMENTALE D'ADSORPTION DU PHENOL SUR CHARBON ACTIF SIMULEE PAR LE MODELE FREUNDLICH.

Les constantes de Langmuir et Freundlich des isothermes d'adsorption sur charbon actif préparé sont donnés dans le tableau représenté ci-dessous.

Le facteur de séparation R_L spécifié au modèle de Langmuir est utilisé pour prédire si le système d'adsorption est "favorable" ou "défavorable".

Pour le modèle de Freundlich le paramètre n est un indicateur de l'affinité et de la capacité d'adsorption, telle que : $n > 1$, l'adsorption est quantitativement plus importante et pour $n < 1$ elle est plus faible (déjà montré dans chapitre II).

Langmuir				Freundlich		
q_m (mg/g)	K_L (l/mg)	R_L	R^2	N	K_F	R^2
24.3309	0.0012	0.9025	0.9934	1.6989	0.2040	0.9839

TABLEAU 8: LES CONSTANTS DE LANGMUIR ET FREUNDLICH ET LE FACTEUR DE SEPARATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION DU PHENOL.

À partir des résultats obtenus, concernant le modèle de Langmuir le coefficient de corrélation est très élevé donc la modélisation de Langmuir est compatible, avec un facteur de séparation R_L qui est inférieur à 1 ce qui implique une adsorption favorable avec une capacité de 24.33 mg/g.

I.4.5. Influence de quelques paramètres sur l'adsorption

I.4.5.1. Influence de la masse d'adsorbant

Dans cette étude, on a utilisé différentes masses de charbon actif allant de 0.1 à 1.3 g dans un volume de 10 ml de la solution du phénol avec une concentration initiale de 90 ppm.

La solution est maintenue sous une agitation vigoureuse à 350 tour/min, pendant 60 min, le pH est gardé à 7, la température est la température ambiante.

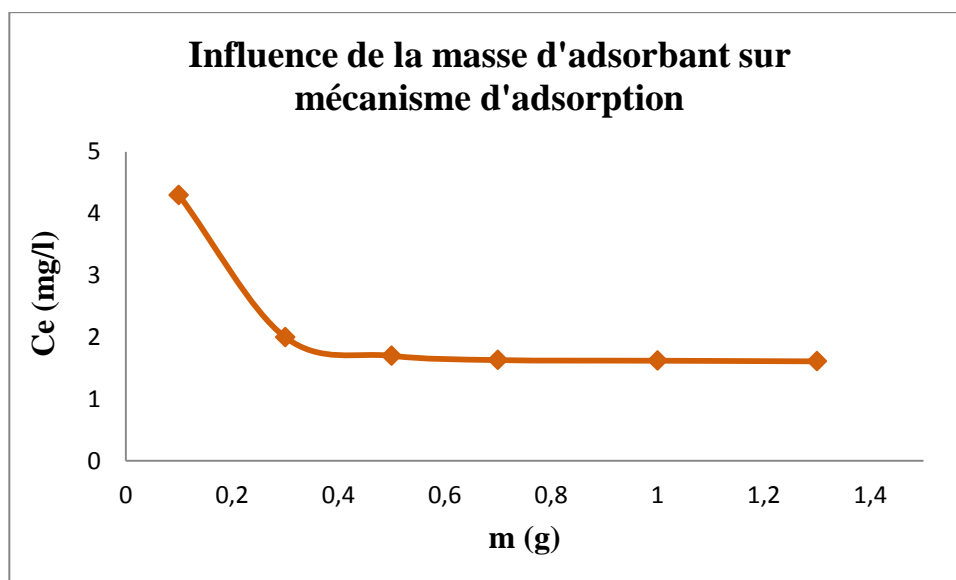


FIGURE 25 : INFLUENCE DE LA MASSE D'ADSORBANT SUR LE MECANISME D'ADSORPTION DU PHENOL SUR LE CHARBON ACTIF EN SOLUTION AQUEUSE.

On remarque d'après la figure 25 que la concentration du phénol diminue avec l'augmentation de la masse d'adsorbant jusqu'à la masse de 0.5g, cette diminution reste constant quel que soit l'augmentation de la masse de charbon. Et donc la masse optimale de l'adsorbant déterminé est de 0.5g.

I.4.5.2. Influence du pH

Le pH est un paramètre qui agit à la fois sur l'état d'ionisation de l'adsorbant et sur sa solubilité, pour cette raison on doit prendre en compte l'influence de ce paramètre sur le processus d'adsorption.

Les pH acide et basique sont obtenus par addition d'une solution d'acide nitrique HNO_3 de 0.1N et l'autre par l'ajout d'une solution d'hydroxyde de sodium 0.1N. La concentration initiale de solution du phénol est 90 ppm avec un volume de 10 ml, la masse d'adsorbant 0.5 g, le temps de contact 60 min, vitesse d'agitation 350 tour/min et la température ambiante (Les résultats ont été obtenus à l'aide de l'utilisation de l'ÉQ. 20).

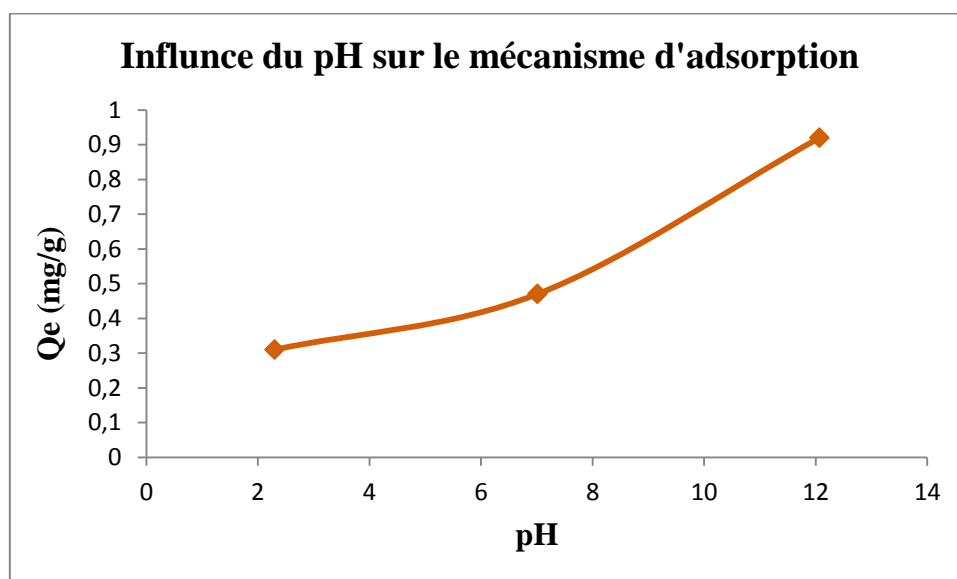


FIGURE 26: INFLUENCE DE LA MASSE D'ADSORBANT SUR LE MECANISME D'ADSORPTION DU PHENOL SUR LE CHARBON ACTIF EN SOLUTION AQUEUSE.

D'après la figure 26, on constate que l'adsorption est plus efficace en milieu basique et neutre et faible en milieu acide, car la capacité d'adsorption est plus élevée en milieu basique et neutre que le milieu acide. Ceci est justifié par la présence du groupement OH^- du phénol attaché à la surface de charbon actif qui est chargé positivement.

I.4.5.3. Influence du temps de contact

Les conditions expérimentales appliquées pour l'étude de l'effet de temps de contact sur l'adsorption sont : volume de la solution du phénol est 10 ml, la concentration initiale est de 90 ppm, vitesse d'agitation 350 tour/min, masse de l'adsorbant 0.5g et pH = 12, la quantité du phénol adsorbée est mesurée pour les temps de contact de 0 à 120 min (les résultats ont été obtenus à l'aide de l'ÉQ. 20).

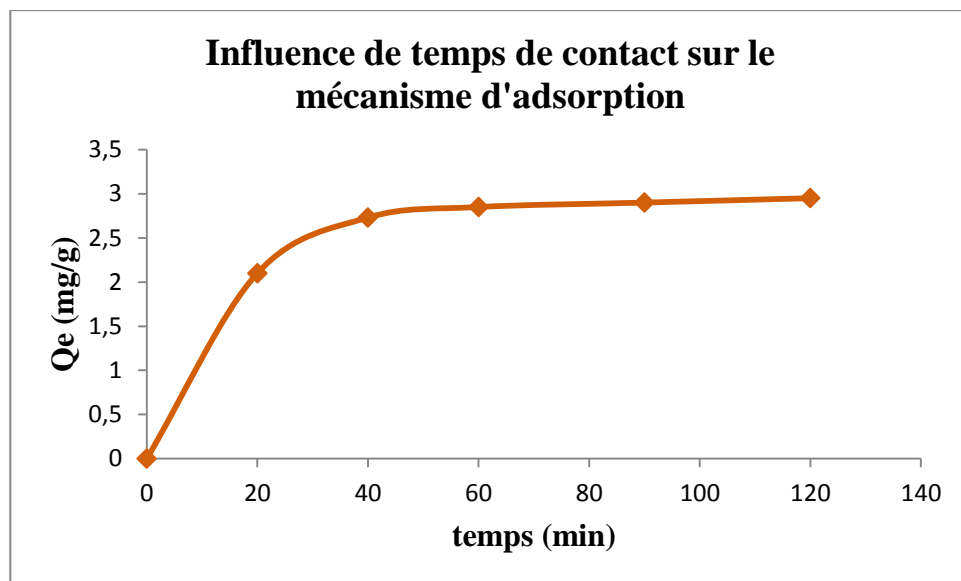


FIGURE 27: INFLUENCE DE TEMPS DE CONTACT SUR LE MECANISME D'ADSORPTION DU PHENOL SUR LE CHARBON ACTIF EN SOLUTION AQUEUSE.

D'après la figure 27, on remarque une augmentation de la quantité adsorbée du phénol sur charbon actif en fonction de temps puis l'évolution de processus d'adsorption reste constante à partir de $t = 50$ min. Les résultats montrent que l'équilibre thermodynamique atteint à 50 min.

I.4.6. Modélisation de la cinétique d'adsorption

L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbant en phase liquide et l'adsorbant fixé sur le solide est atteint avec une vitesse qui dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide mais aussi de l'interaction adsorbant-adsorbant. L'étude en fonction du temps de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention [M. BECHEKI et al., 2018].

Pour cette étude nous allons appliquer les trois modèles de la cinétique d'adsorption suivant : modèle premier et deuxième ordre et modèle de diffusion intra-particulaire. Les constantes de ces

modèles ont été obtenues graphiquement par linéarisation (à l'aide des ÉQ. [1-2-3]), les résultats sont résumés dans le tableau 9.

Les conditions opératoires appliquées pour cette étude sont comme suit : le volume de la solution du phénol 10ml avec une concentration initiale de 90 ppm, pH 12, température ambiante, masse de l'adsorbant 0.5g, sous une agitation de 350 tour/ min dans une gamme de temps comprise entre 0 et 60min.

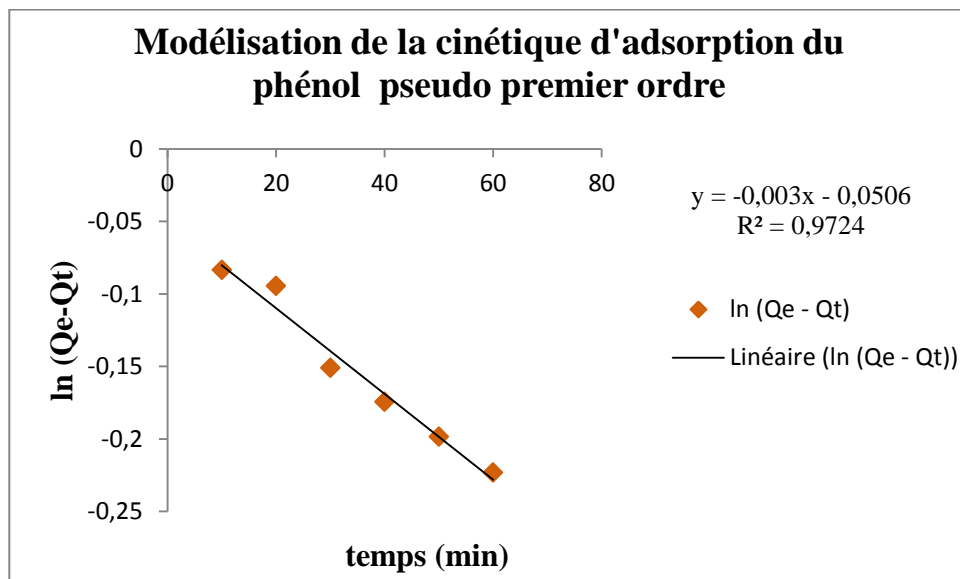


FIGURE 28 : REPRESENTATION GRAPHIQUE DE LA MODELISATION DE CINETIQUE D'ADSORPTION PSEUDO PREMIER ORDRE I.

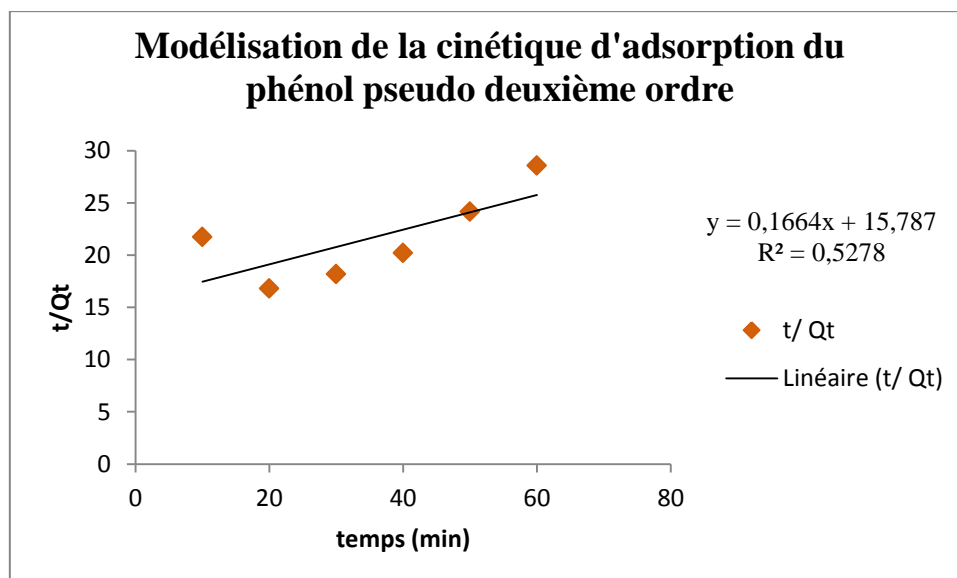


FIGURE 29: REPRESENTATION GRAPHIQUE DE LA MODELISATION DE LA CINETIQUE D'ADSORPTION PSEUDO DEUXIEME ORDRE.

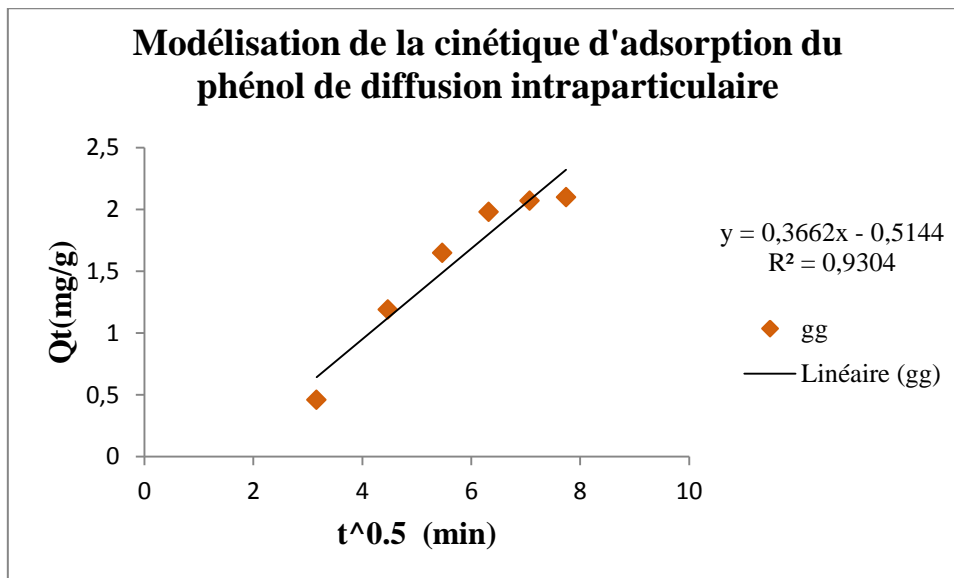


FIGURE 30: REPRESENTATION GRAPHIQUE DE LA MODELISATION DE LA CINETIQUE D'ADSORPTION DE DIFFUSION INTRAPARTICULAIRE.

Modèle	Paramètre	Résultats expérimentales
Pseudo premier ordre I	L'équation linéaire	$\ln(Q_e - Q_t) = -0.003 t - 0.0506$
	R^2	0.9724
	K_1 (min^{-1})	0.0069
	Q_e (mg/l)	0.9506
Pseudo deuxième ordre	L'équation linéaire	$\frac{t}{Q_t} = 0.1664 t + 15.787$
	R^2	0.5278
	K_2 (g/mg.min)	0.0017
	Q_e (mg/l)	6.0096
Diffusion intraparticulaire	L'équation linéaire	$Q_t = 0.3662 t^{0.5} - 0.5144$
	R^2	0.9304
	k_p ($\text{mg/g.min}^{0.5}$)	0.3662
	C	-0.5144

TABLEAU 9: LES PARAMETRES DES TROIS MODELES DE LA CINETIQUE D'ADSORPTION.

La constante de la vitesse d'adsorption K_1 et le coefficient de corrélation de 0.97 sont très élevés pour le modèle pseudo premier ordre I, ceci est traduit par le modèle pseudo premier ordre I est le modèle optimale pour la modélisation de la cinétique d'adsorption du phénol sur notre charbon actif préparé.

Pour le modèle pseudo deuxième ordre et le modèle de diffusion intra-particulaire, les valeurs de coefficients de corrélation ont été 0.52 et 0.93 indiquent une faible corrélation et ces modèles ne sont pas applicables pour la cinétique d'adsorption du phénol sur charbon actif.

I.5. Traitement des eaux huileuses prélevées par combinaison entre l'adsorption sur charbon actif préparé et la photocatalyse hétérogène

I.5.1. Caractérisation des échantillons prélevés d'eau de rejet de la raffinerie

La caractérisation des échantillons prélevés est essentielle pour savoir l'efficacité de nos traitements et pour pouvoir comparer par la suite entre nos résultats et le résultat du traitement physique effectué par la raffinerie. Les analyses physicochimiques des échantillons d'eau de rejet prélevé sont présentées dans le tableau suivant :

- Echantillon 1 (en amont) : l'eau de rejet prélevé au niveau du bassin de décantation API après l'écumeur (eau huileuse).
- Echantillon 2 (en aval) : l'eau de rejet traité.

	Ech.1 (en amont)	Ech.2 (en aval)	Normes
DCO (mg/l)	253.00	242.00	
DBO₅ (mg/l)	180.03	59.90	
PH	6.11	6.99	
Conductivité (µs/cm)	270.8	890.00	
Phosphore (mg/l)	0.07	0.14	
Azote totale (mg/l)	2.43	1.73	
Turbidité (NTU)	18.4	42.00	
MES (g/l)	12	21.00	
Indice d'hydrocarbure HC (mg/l)	29.5	23.62	
Indice d'hydrocarbure HC (g/t)	/	2.62	
Phénol (mg/l)	0.42	0.13	
Phénol (g/t)	/	0.014	

TABLEAU 10: ANALYSES PHYSICOCHIMIQUE DES ECHANTILLONS D'EAU DE REJET PRELEVE.

Les valeurs des analyses du phénol et des hydrocarbures totaux sont très élevées en amont, cette élévation se traduit d'une part, par la présence d'une quantité très élevée des eaux huileuses ; provenant des différents procédés du raffinage et des eaux purgées de différents bacs de stockage et ses eaux provenant des différentes unités, et d'autre part ; par la faible capacité d'écumage de ces eaux qui sont riches en produits phénoliques et en hydrocarbures.

Par rapport à l'eau de rejet traité par le filtre foin (en aval : traité au niveau la raffinerie), les résultats des analyses conformément aux normes de décret exécutif n° 06-141 du 19 avril 2006 (ce décret précise les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels).

Les teneurs des effluents en hydrocarbures totaux et du phénol respectent les valeurs limites fixées par le décret à 5 g/t pour HC et à 0.25g/t pour phénol, mais la toxicité du phénol et des hydrocarbures totaux pétroliers est encore présente mais à des concentrations non très élevées, ceci dû au manque d'efficacité du filtre foin à son élimination complète, donc on parle d'une pollution moyenne.

La combinaison des deux processus d'adsorption sur charbon actif préparé et la photocatalyse est évaluée à travers l'élimination des hydrocarbures pétroliers, spécifiquement le phénol dans l'échantillon 1 (en amont).

I.5.2. Traitement par adsorption sur charbon actif préparé d'une eau huileuse

Dans cette partie nous allons traiter notre échantillon prélevé (ech.1 en amont) qui est déjà caractérisée, et à partir des résultats obtenus dans l'adsorption du phénol (Aldrich, pureté 85%) sur charbon actif nous allons appliquer les conditions optimales de l'adsorption trouvées pour cette étude.

A. Influence de la masse du charbon actif

Afin d'étudier l'influence de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption du phénol présent dans l'eau de rejet, on utilise différentes masses de 0.05 à 0.5 g dans 10 ml d'eau huileuse. La solution est maintenue sous l'agitation de 350 tour/min avec un pH neutre, pendant 50 min. La concentration initiale du phénol est 0.42 mg/l. Les données expérimentales sont montrées dans le tableau :

Masse de l'adsorbant (g)	Concentration du Phénol Ce (mg/l)
0.01	0.2709
0.05	0.1102
0.1	0.0036
0.15	0.0027
0.2	0.0022
0.3	0.0021
0.5	0.0020

TABEAU 11: INFLUENCE DE LA MASSE DU CHARBON ACTIF SUR LA CONCENTRATION DU PHENOL.

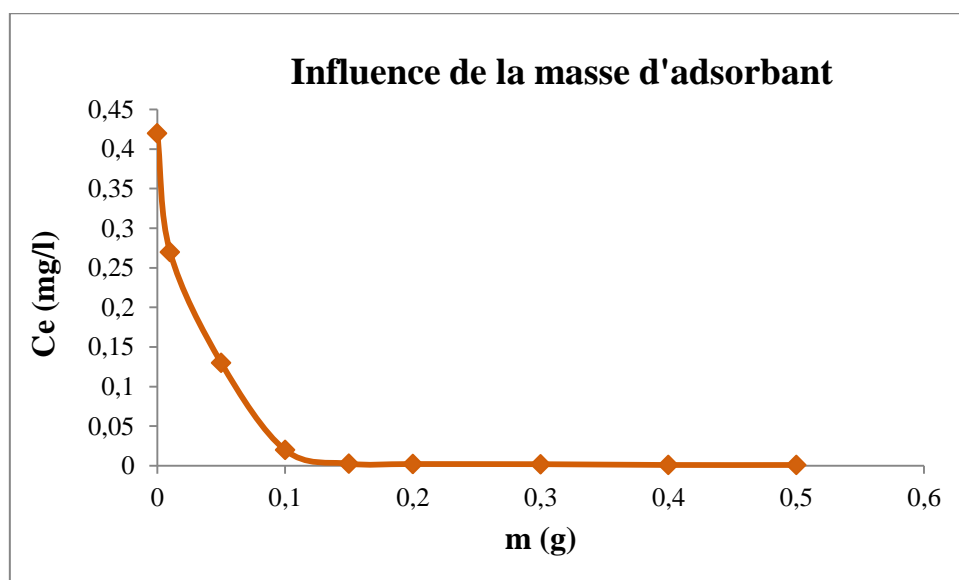


FIGURE 31: INFLUENCE DE LA MASSE DU CHARBON ACTIF SUR LA CONCENTRATION DU PHENOL DANS UNE EAU HUILEUSE.

On a remarqué une augmentation de l'élimination du phénol (diminution de la concentration du phénol) avec l'augmentation de la masse du charbon actif jusqu'à 0.15 g, après cette augmentation l'évolution du processus d'adsorption est relativement stagnée, ceci est expliqué par la saturation des sites actifs sur la surface du charbon. Le pourcentage maximal de la réduction du phénol est 99.52 %.

Après cette étude, un volume de 4l d'eau de rejet prélevé est traité par l'adsorption sur charbon actif dans les conditions optimales obtenues, par la suite cette eau va subir une filtration pour l'élimination des grains du charbon actif et un deuxième traitement complémentaire qui est la photocatalyse hétérogène.

B. Caractérisation de l'eau de rejet traitée

La DCO est l'un des paramètres essentiel qu'il faut le prendre en considération dans le processus de photocatalyse. Cette dernière est plus efficace lorsque la valeur de la DCO est inférieure à 5 mg/l et à des faibles concentrations de polluants. Pour cela il est important d'analyser les paramètres suivant avant de passer au procédé de la photocatalyse hétérogène. Les résultats des analyses sont représentés dans le tableau 12.

Phénol (mg/l)	0.0020
Indice des hydrocarbures (mg/l)	1.1108
DCO (mg/l)	47.0000

TABEAU 12: LES RESULTATS D'ANALYSES D'EAU HUILEUSE TRAITÉE PAR CHARBON ACTIF.

Les résultats ont montré que l'adsorption sur charbon actif préparé à la base de noyaux des dattes donne une très bonne efficacité de l'élimination du phénol, mais au même temps cette adsorption réagit à la fois sur la réduction de la teneur en hydrocarbures totaux avec un pourcentage de 96.23% et sur la diminution de la valeur de la DCO avec un pourcentage de 81.42%.

I.5.3. Etude de la dégradation du phénol par la photocatalyse hétérogène

L'étude de la dégradation photo-catalytique du phénol restant en échantillon 1 après le traitement de l'adsorption sur charbon actif a été étudiée. Dans un bécher en ajoutant une masse de 0.4 g de TiO_2 au volume de 1l de l'échantillon 1, la concentration initiale du phénol est 0.002 mg/l, le pH initiale 7 (neutralisé par l'ajout d'hydroxyde de sodium NaOH), par la suite la solution a été laissée sous une agitation quasiment faible pendant 180 min à la température ambiante.

1. L'étape d'adsorption se déroule à l'obscurité jusqu'à ce que l'état d'équilibre de concentration soit atteint au bout d'un temps égal à 30 minutes, la concentration est quasiment stabilisée à l'intérieur du réacteur,
2. Après 30 minutes d'adsorption. C'est l'instant $t = 0$ de la cinétique de dégradation photo catalytique. La lampe est allumée et le chronomètre déclenché. Ensuite, l'évolution de la dégradation du phénol en solution est suivie en effectuant des prélèvements réguliers (chaque 30 min).
3. Les échantillons, une fois prélevés, sont protégés de la lumière par un emballage opaque (aluminium)
4. Ces échantillons sont filtrés sur un filtre en verre de porosité $0,45\mu\text{m}$ afin d'éliminer le dioxyde de titane et analyser la solution.
5. Les échantillons sont analysés par le spectrophotomètre UV-visible en mesurant l'absorbance à 270 nm.

Les résultats de cette expérience sont montrés dans la figure 32.

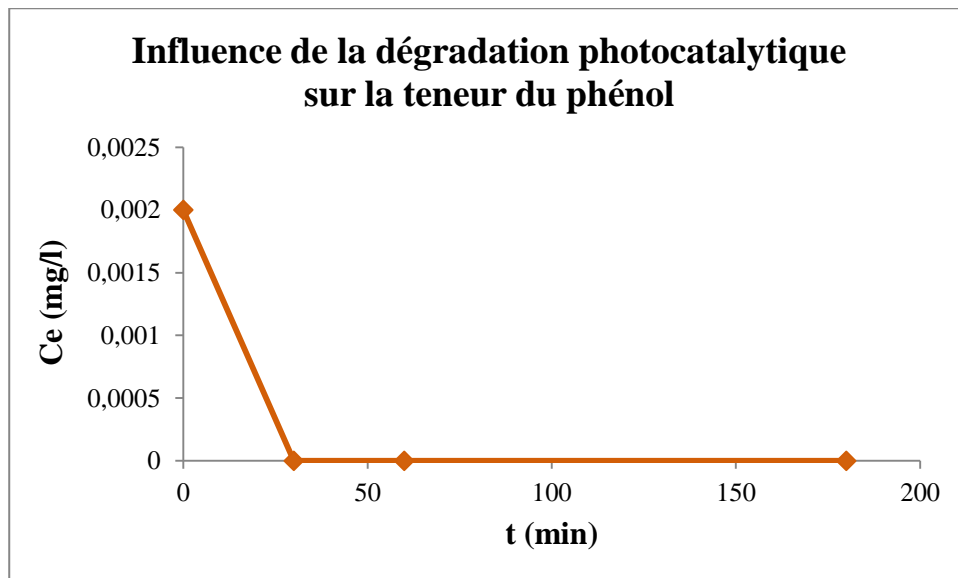


FIGURE 32: INFLUENCE DE LA DEGRADATION PHOTOCATALYTIQUE SUR LA TENEUR DU PHENOL.

D'après les résultats obtenus on observe, au bout de 30 min, la teneur du phénol en solution a été nulle. Ceci montre l'efficacité des émissions photoniques (365nm) sur la dégradation du phénol en solution par l'utilisation de TiO_2 comme un catalyseur, avec un pourcentage d'élimination du phénol de 100 % (sachant que, dans cette étude la concentration initiale de notre polluant au départ a été faible).

I.5.4. Analyse des hydrocarbures totaux dans l'échantillon d'eau huileuse traité

Pour cette partie nous allons analyser les hydrocarbures totaux pétroliers, pour savoir l'effet de la combinaison de deux traitements l'adsorption sur charbon actif préparé et la photocatalyse hétérogène sur la teneur en hydrocarbure totaux. Le résultat d'analyse des HC déterminé donne une valeur de 0.0622 mg/l. Donc le pourcentage d'élimination des hydrocarbures totaux par la photocatalyse est 94.41% (la concentration initiale des HC avant ce traitement a été 1.1108 mg/l).

Conclusion

La valorisation des déchets agricoles locales et la préparation de charbon actif essentiellement à la base de noyaux de dattes qui est par la suite utilisé dans l'étude de l'effet de combinaison entre l'adsorption sur charbon actif et la photocatalyse hétérogène pour l'élimination du phénol dans le traitement des eaux huileuses provient de la raffinerie d'Alger est l'objectif de ce travail. Cette étude est réalisée en deux parties organisées comme suit :

- La préparation de charbon actif est effectuée par un broyage, tamisage de la matière première puis par carbonisation à 600°C et activation chimique par l'acide phosphorique (pureté, 85%).

La caractérisation de charbon actif a porté sur une caractérisation physico-chimique, texturale et une caractérisation par adsorption du phénol (Aldrich, pureté 85%). Le rendement de pyrolyse, le pH, taux d'humidité, taux de cendre, analyse chimique élémentaire en XPS sont les analyses réalisés pour la caractérisation physico-chimique, la texture qui montre la morphologie et la porosité de charbon est déterminée à l'aide d'un microscope électronique à balayage MEB. L'ensemble des résultats obtenus par la caractérisation de notre charbon, sont évident que :

- ✓ Un rendement de pyrolyse de 25,12%, et une microporosité très développée ;
 - ✓ L'isotherme d'adsorption de charbon actif est de type L et il est compatible avec le modèle d'adsorption de Langmuir par un coefficient de corrélation très élevé de 0.99 ;
 - ✓ Taux d'adsorption maximale 24.33 mg/g a été obtenu pour un temps de contact de 60 min, une masse de charbon de 0.5g, un pH neutre, une vitesse d'agitation de 350 tour/min et à la température ambiante ;
 - ✓ La capacité d'adsorption diminuée respectivement avec l'augmentation de la masse de charbon actif. Et la quantité adsorbée du phénol est plus importante dans les milieux basique-neutre que le milieu acide ;
 - ✓ Le temps de contacte nécessaire pour obtenir un équilibre thermodynamique est à partir de $t = 50$ min ;
 - ✓ La cinétique d'adsorption est vérifiée par le modèle pseudo premier ordre avec un coefficient de régression de 0.97.
- La deuxième partie a été cernée sur la caractérisation des échantillons d'eaux huileuses prélevés et le traitement des eaux huileuses par adsorption du phénol sur charbon actif préparé dans les conditions optimales de la cinétique d'adsorption trouvées dans la première

partie et par la photocatalyse hétérogène et l'utilisation de TiO_2 comme un catalyseur de ce dernier processus complémentaire. Les principaux résultats trouvés sont montrés que :

- ✓ La combinaison de deux processus n'a pas réagi seulement sur notre polluant spécifié dans cette étude, mais aussi sur l'ensemble des hydrocarbures pétroliers totaux avec un pourcentage d'élimination de 94.41%.
- ✓ L'impact de ce traitement sur l'environnement est positive car elle permet l'élimination de la toxicité des polluants organiques et les rendre plus biodégradables et ensuite on assure un acheminement plus sécurisé vers le milieu aquatique en traversant oued Aada puis Oued el Harrach et enfin vers le milieu marin.
- ✓ Ce traitement semble productif car la préparation de charbon actif permet la valorisation des déchets agricole locale en plus le charbon actif est facilement régénérable donc il permet d'augmenter la productivité de ce dernier.
- ✓ Concernant la valeur ajoutée de ce traitement on remarque une nette amélioration de rendement d'élimination du phénol par l'adsorption sur charbon actif préparé avec un pourcentage de 99.52% et un rendement de 100% pour la dégradation photocatalytique du phénol tandis que le rendement de traitement effectuer au sein de la raffinerie d'Alger est de 69.05% d'après la caractérisation des eaux de rejets traitées par la raffinerie d'Alger, ceci montre le manque de l'efficacité de traitement de filtre à foin utilisé et une pollution moyenne remarqué dans leur rejet.

En conséquence on peut dire que notre étude a atteint son objectif et ouvre la voie à d'autres recherches pour des applications plus larges de ce type de supports à l'élimination d'autres polluants et plus particulièrement la pollution par les métaux lourds et à la valorisation d'autres déchets locales.

Nous recommandons à la station de la raffinerie d'Alger de remplacer le filtre à foin par d'autres adsorbants plus efficace comme les charbons actifs granulaires (pour faciliter la filtration) et utilisation d'énergie solaire pour catalyser la dégradation des matières organiques et d'autres polluants telle que les hydrocarbures et les métaux.

Pour d'autres solutions qui peuvent améliorer la qualité des eaux rejetées, nous proposons à la station d'épuration :

- Le changement régulier des filtres à foin d'une façon périodique à chaque 2 mois, car la durée de vie des filtres à foin est limitée.
- L'effectuation des écrémages plusieurs fois par journée.
- Le raclage des fonds des bassins de la station d'épuration à chaque 2 ou 3 mois.
- Le complément de traitement physique par d'autres traitements physico-chimique ou biologique (comme les cultures bactériennes).

RÉFÉRENCE BIBLIOGRAPHIQUE

ABUIBOTO., M et al (2020). Évaluation des propriétés de charbons actifs de résidus de Moabi (*Baillonella toxisperma* Pierre) par adsorption d'iode en solution aqueuse. [En ligne]. Revue des sciences de l'eau, volume 29, numéro 1. [Consulté le 17/10/2020]. Disponible sur : <https://www.erudit.org/en/journals/rseau/1900-v1-n1-rseau02422/1035716ar/abstract/>

AMINE, H. HALWANI, J., GOMEZ, E. and MERHABI, F (2018) Study of polycyclic aromatic hydrocarbon contamination in sediments and northern waters Lebanon: Rivers, transition zones and port sites. *Lebanese Science Journal*. 19(3) : 343-372 [Consulté le 15/13/2020]. Disponible sur : <https://www.researchgate.net/publication/330116802>

AROUA., M (2014). Modélisation de l'adsorption de métaux lourds sur une argile brute algérienne- Etude cinétique et thermodynamique. Mémoire de master, Alger : Ecole national supérieur des sciences de la mer et l'aménagement littorale, Algérie. 84, p.

ATHEBA., G (2009). Traitement des eaux par action combinée de la photocatalyse solaire et l'adsorption sur charbon actif. [En ligne]. Thèse de doctorat. France : Université Paul Verlaine, METZ. 193, p. [Consulté le 05/05/2020]. Disponible sur : <https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752657>

BACHARI., F (2018). Cours des hydrocarbures, Ecole national supérieur des sciences de la mer et l'aménagement littorale. Alger : ENSSMAL.

BECHKI., M (2018). Préparation et caractérisation du charbon actif à partir des noyaux du palmier dattier et des coquilles des noix. Mémoire de master. Ouargla : Université Kasdi merbah, Algérie. 134, p.

BECHKI., M et al (2018). Preparation of chemically active carbons by hydrochloric acid based on nutshells. [En ligne]. *Journal of fundamental and applied sciences*. ISSN 1112-9867. Volume 10 NO .2(2018). [Consulté le 20/04/2020]. Disponible sur : <https://www.ajol.info/index.php/jfas/article/view/172084>

BEKKOUCHE., S (2012). Etude de la dégradation photo catalytique et de l'adsorption du Phénol sur TiO₂ P₂₅. Influence de la présence des métaux lourds et des ultrasons. [En ligne]. Thèse de doctorat, Constantine : Université Mentouri, Faculté des Sciences de l'Ingénieur-Département de Chimie industrielle, Algérie. 155, p. [Consulté le 05/06/2020]. Disponible sur : <http://193.194.84.142/theses/ch-ind/BEK6196.pdf>

BELAID., K et KACHA., S (2011). Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois [En ligne]. Revue des sciences de l'eau, volume 24, Numéro 2. P. 131-144. [Consulter le 10/10/2020]. Disponible sur : <https://www.erudit.org/en/journals/rseau/1900-v1-n1-rseau5003765/1006107ar/abstract/>

BELAID., O (2017). Utilisation d'un charbon actif préparé à partir des noyaux des dattes locales dans l'épuration des eaux usées urbaines. [En ligne]. Thèse de doctorat, Ouargla : Université KASDI MERBAH, Algérie. 169, p. [Consulté le 19/04/2020]. Disponible sur : <https://manifest.univ-ouargla.dz/documents/Archive/2016-2017/FSA/21-21-2017.pdf>

BENARIMA., A et KOUADRI., R (2017). Préparation et caractérisation d'un charbon actif à partir de coquilles d'œufs. [En ligne]. Mémoire Master. Génie chimique. Ouargla : Université KASDI MERBAH. 59, p. [Consulté le 18/02/2020]. Disponible sur : <https://dspace.univ-ouargla.dz/jspui/bitstream/123456789/15319/1/BENARIMA-KOUADRI.pdf>

BERNARDIN., M (2019). Potentiel du couplage de la chromatographie en phase liquide bidimensionnelle avec l'ICP-MS/MS pour l'analyse de matrices organiques complexes. [En ligne]. Chimie analytique. Thèse de doctorat. France : Université de Lyon, NNT: 2019LYSE1220. tel-02447668. [Consulté le 17/02/2020]. Disponible sur : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02447668/>

BHATNAGAR., A et SILLANPAA., M (2010) Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment- A review [En ligne]. Elsevier. Chemical engineering journal 157(2010)277-296. [Consulté le 03/03/2020]. Disponible sur : <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1385894710000288>

BLANGIS., D et LEGUBE., B (2007). Traitement des eaux de pluie par photocatalyse solaire. Laboratoire de chimie de l'eau et de l'environnement [En ligne] – UMR CNRS 6008. [Consulté le 05/05/2020]. Disponible sur :

BRAIK., M (2016). Analyse de la performance du traitement de l'unité de déshuilage de Hassi Remel et application du traitement par photocatalyse hétérogène solaire aux eaux huileuses. Mémoire master. Boumerdes : Université Mohamed Bougara, Algérie. 100, p.

BRGM (2014). Nature des produits pétroliers et origine du vieillissement : tentative de l'identification de la source via la prise en compte des impacts et l'analyse de l'âge approximatif des déversements. BRGM/RP-64174-FR – Rapport final.

CAZOIR., D (2011). Traitement d'eaux huileuses par photocatalyse hétérogène : Application à la dépollution des eaux des cales. [En ligne]. Thèse de doctorat. France : Université Claude Bernard LYON 1. 225, p. [Consulté le 06/05/2020]. Disponible sur : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00755126/>

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. 2015. Hydrocarbures pétroliers : caractéristiques, devenir et criminalistique environnementale – Études GENV222 et GENV23, Évaluation environnementale stratégique globale sur les hydrocarbures. Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques, 41 p. et annexes. [Consulté le 18/02/2020]. Disponible sur : <https://mern.gouv.qc.ca/energie/filiere-hydrocarbures/etudes/GENV22-23.pdf>

CLÉMENT., K et al (2015). Préparation des charbons actifs par voie chimique à l'acide phosphorique à base de coque de noix de coco. [En ligne]. Article. International journal of biological and chemical sciences, Volume 9 NO 01 (2015). [Consulté le 19/03/2020]. Disponible sur : <https://www.ajol.info/index.php/ijbcs/article/view/118929>

Décret exécutif n° 06-141 du 20 Rabie El Aouel 1427, 19 Avril 2006. Les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels. Journal officiel de la république Algérienne N°26.

Gao, LG., Li, HX., Song, XL. Et al (2019). Degradation of benzothiophene in diesel oil by laznal layered double hydroxide[En ligne]: photocatalytic performance and mechanism, Petroleum Science, 16:173–179.[Consulté le 16/03/2020]. Disponible sur: <https://link.springer.com/article/10.1007/s12182-018-0285-3#citeas>

GOUSMI., N (2019). Etude de l'applicabilité de différents procédés électrochimiques et d'oxydation avancée pour le traitement du rejet de la Raffinerie d'Alger. [En ligne]. Chimie. Thèse de doctorat, Alger : Université des Sciences et de la Technologie HOUARI BOUMEDIENE, Algérie. 182, p. [Consulté le 05/05/2020]. Disponible sur : <https://library.crti.dz/dc693>

HADJ SALAH., N (2012). Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe. [En ligne]. Thèse de doctorat en chimie. Constantine : Université Mentouri, Algérie. 175, p. [Consulté le 17/02/2020]. Disponible sur : <http://www.theses.fr/2012GRENA014>

HAZOURLI., S (2007). Valorisation d'un résidu naturel ligno-cellulosique en charbon actif (exemple des noyaux de dattes).[En ligne]. Revue des Energies Renouvelables, ICRES-07 Tlemcen (2007) 187 – 192. [Consulté le 28/03/2020].

Disponible sur : https://www.researchgate.net/profile/Cherifi_Mouna/publication/228557063/links/54105b020cf2d8daaad3bc01/Valorisation-dun-residu-naturel-ligno-cellulosique-en-charbon-actif-exemple-des-noyaux-de-dattes.pdf

Helali., S (2012). Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A /UV-B). [En ligne]. Thèse de doctorat. France : Institut de recherches sur la

catalyse et l'environnement de lyon. 122, p. [Consulté le 05/06/2020]. Disponible sur: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00876027/>

<http://documents.irevues.inist.fr/bitstream/handle/2042/25568/?sequence=1>

HUCHON., R (2006). Evaluation de l'activité photo catalytique de catalyseurs déposés sur différents supports. Application à la conception d'un photo réacteur pilote. [En ligne]. Thèse de doctorat. France : Université Claude Bernard Lyon. [Consulté le 15/03/2020]. Disponible sur : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00139308/>

KENOUCHE., S (2016). Adsorption d'un polluant organique sur charbon actif microporeux. Cours de chimie analytique, Université de Bab Ezzour, Algérie.

MAMANE., O et al (2016). Préparation et caractérisation de charbons actifs à base de coques de noyaux de Balanites Eagyptiaca et de Zizyphus Mauritiana.[En ligne] Journal de la Société Ouest-Africaine de Chimie. J. Soc. Ouest-Afr. Chim.(2016), 041 : 59 – 67. [Consulté le 07/08/2020]. Disponible sur : [http://soachim.org/files/volume_41/8-%20OS%20Mamane%20et%20al,%20vol%20041%20\(2016\)%2059-67.pdf](http://soachim.org/files/volume_41/8-%20OS%20Mamane%20et%20al,%20vol%20041%20(2016)%2059-67.pdf)

MASCLET., P et al (1998). L'aérosol atmosphérique. Caractéristiques physico-chimiques : air quality. Analisis magazine. Laboratoire TEPE, Équipe LESAM, ESIGEC - Université de Savoie, 73376 Le Bourget du Lac, France., volume 26. Numéro 9. [Consulté le 17/08/2020]. Disponible sur : <https://pascal-francis.inist.fr/vibad/index.php?action=getRecordDetail&idt=1642466>

MEKHOUKH., M et DELLACHE., O (2015). Traitement et évaluation de la décomposition des polluants organiques par voie photocatalytique en phase aqueuse. Mémoire de master, Béjaia : Université de Béjaia, Algérie. 80, p.

MOKEDEMI., K (2017). Etude spectroscopique d'un charbon actif par H₃PO₄, Activation. Mémoire Master. Mostaganem : Université Abdelhamid ben Badis de Mostaganem, Algérie. 65, p.

MOKHBI. Y ET AKCHICHE. Z. Combined photocatalytic and Fenton oxidation for oily waste water treatment. [En ligne]. Appl Water Sci 9, 35 (2019). [Consulté le 15/06/2020]. Disponible sur: <http://doi.org/10.1007/s13201-019-0916-x>.

MURUGAN., S et al (2017). Development of efficiency improved polymer-modified TiO₂ for the photocatalytic degradation of an organic dye from wastewater environment. [En ligne]. Appl Water Sci, 7:1781–1790. DOI 10.1007/s13201-015-0351-6. [Consulté le 18/08/2020]. Disponible sur:<https://link.springer.com/article/10.1007/s13201-015-0351-6#citeas>

NEDJADI., K et TALBI., K (2017). Traitement des effluents industriels liquides de la raffinerie d'Alger : étude comparative entre l'efficacité du foin et l'antracite dans le traitement des eaux. [En

ligne].Génie de l'environnement. Mémoire de master, Alger : Université Mohamed BOUGARA, Algérie. 156, p. [Consulté le 02/02/2020]. Disponible sur : <http://dlibrary.univ-boumerdes.dz:8080/handle/123456789/4159>

NOPPAKHATE., J, Isobe., T (2019). Preparation and photocatalytic activity of mo-modified Ti-doped HAP. [En ligne] Elsevier. [Applied Catalysis B: Environmental Volume 243](#), Pages 448-454.[Consulté le 14/03/2020]. Disponible sur: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926337318310270>

OUNNAR., A (2017). Traitement des effluents pharmaceutiques par couplages des procédés d'adsorption sur charbon actif et de photo catalyse hétérogène. [En ligne]. Thèse de doctorat. Energétique des procédés. Alger : Université des sciences et de technologie HOUARI Boumediene. 170, p. [Consulté le 05/04 /2020]. Disponible sur : <http://repository.usthb.dz/bitstream/handle/123456789/5458/TH8668.pdf>

PARIS., A (2017). Extractions et analyses des hydrocarbures aromatiques : approches méthodologiques et applications à des matrices fruitières. [En ligne]. Thèse de doctorat. Sciences agricoles. France : Normandie Université. [Consulté le 18/04/2020]. Disponible sur : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01948884/>

Rapports et données internes. SONATRACH- Raffinerie d'Alger (Baraki), Alger, Algérie.

Rapports et données internes. SONATRACH-Division laboratoires, Boumerdes, Algérie.

SAKHER., C (2016). Préparation d'une nouvelle phase adsorbante et étude comparative.[En ligne]. Mémoire Master. Tébessa : Université Larbi Tébessi. 110, p. [Consulter le 05/05/2020]. Disponible : https://scholar.google.com/scholar?hl=fr&as_sdt=0%2C5&q=SAKHER%282016

SEDIRA., N (2013). Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes. [En ligne]. chimie physique et analytique. Mémoire de Magister, Souk-Ahras : Université Mohamed Chérif Massaadia, Algérie. 149, p. [Consulté le 06/06/2020]. Disponible sur : <http://univ-soukahras.dz/eprints/2013-966-0a053.pdf>

SIRAGI., D et MAAZOU., B (2017). Elimination du chrome par du charbon actif élaboré et caractérisé à partir de la coque du noyau de Balanites Aegyptiaca.[En ligne]. Article. International journal of biological and chemical sciences, volume 11, Numéro 6 : 3050-3065. [Consulté le 22/02/2020]. Disponible sur: <https://www.ajol.info/index.php/ijbcs/article/view/169577>

TRACHI., M et al (2014). Préparation et caractérisation d'un charbon actif à partir de la coquille d'amande (Prunus amygdalus) amère. Biotechnol. Agron. Soc. Environ. Volume 18(2014) NO 4. [Consulté le 02/02/03]. Disponible sur : <https://popups.uliege.be/1780-4507/index.php?id=11646>

Annexe 1

Les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels selon le décret exécutif n° 06-14 du 19 avril 2006.

Industrie de l'énergie :

1. Raffinage de pétrole :

PARAMETRES	UNITE	VALEURS LIMITES	TOLERANCE AUX VALEURS LIMITES ANCIENNES INSTALLATIONS
Débit d'eau	m ³ /t	1	1,2
Température	°C	30	35
PH	-	5,5 - 8,5	5,5 - 8,5
DBO ₅	g/t	25	30
DCO	"	100	120
MES	"	25	30
Azote total	"	20	25
Huiles et graisses	mg/l	15	20
Phénol	g/t	0,25	0,5
Hydrocarbures	g/t	5	10
Plomb	mg/l	0,5	1
Chrome 3+	"	0,05	0,3
Chrome 6+	"	0,1	0,5

Annexe 2



Figure 1 : Prélèvements des échantillons en amont au niveau après l'écumeur au niveau de bassin API.



Figure 2 : Prélèvements des échantillons en aval après les filtres à foin.

Annexe 3 : Matériel expérimentale

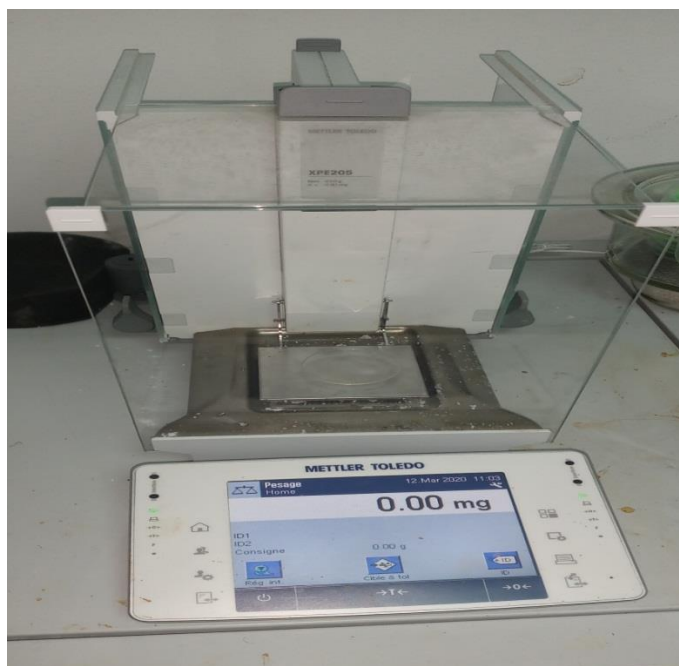


Figure 3 : Balance électrique.



Figure 4 : Spectrophotomètre.



Figure 5 : Thermo réacteur.



Figure 6 : Chromatographe GC-FID.



Figure 7 : Evaporateur rotatif.

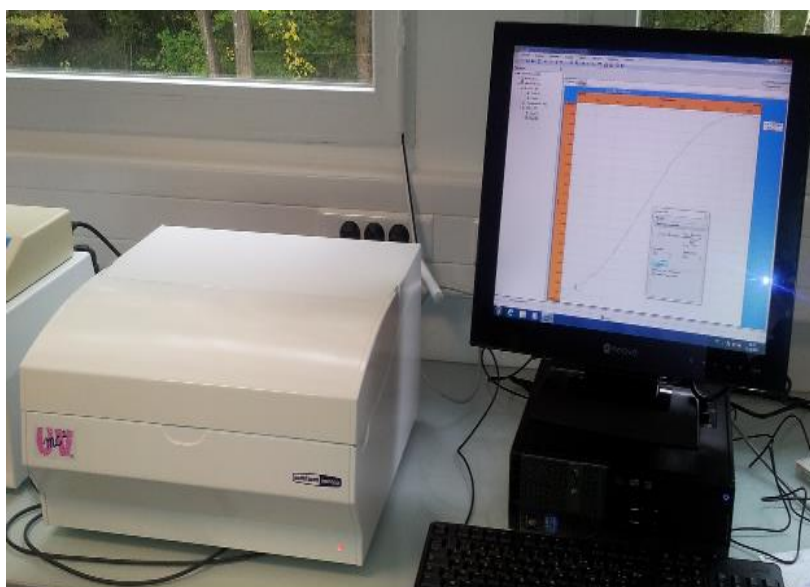


Figure 8: Spectrophotomètre UV cm² SAFAS MONACO.

ملخص

كحال جميع المناطق الصناعية، محطة الجزائر لتصفية البترول والتي تعتبر من بين الوحدات الصناعية الحيوية لبلدنا، ومع ذلك فهي تمثل تهديدا للبيئة نظرا للنفايات والمخلفات الصناعية الناتجة عنها، بالرغم من الجهود المبذولة لتحسين فعالية معالجة المياه الزيتية المخلفة، لكن النتائج تبقى دائما غير كافية امام المتطلبات المفروضة من قبل المسؤولين المختصين في الحفاظ على البيئة من جهة وبالنسبة للوسائل والمصالح توفرها سوناطراك للحفاظ على البيئة من جهة أخرى.

هذا العمل المتواضع يندرج في إطار مشروع تحسين آلية معالجة المياه الزيتية بهدف ازالة الهيدروكربونات لتوفير حماية أفضل للأوساط المائية والبيئية. لتحقيق هذا الهدف تم تحديد هدفين ثانويين. الاول هو تثمين المخلفات الفلاحية المحلية بتحضير الكربون النشط انطلاقا من مخلفات لينوسيليلوزية (نوى التمر) بكرينة المادة الاولية بدرجة حرارة 600° مئوية وتنشيط كيميائي بحمض الفوسفوريك. تم دراسة خصائص هذا الكربون المنشط عن طريق عدة تقنيات فيزيو-كيميائية ولمسياه بالمجهر الالكتروني الماسح وبامتزاز الفينول (الدريتس، ونقاوة 85%). تحت ظروف تجريبية ملائمة تكون قدرة امتزازه القصوى مقدرة ب 24.33 ملغ/غ. الامتزاز التحارري على الكربون النشط المحضر من صنف وهو متوافق مع نموذجي الامتزاز لونجمير وفراندلتس. تم التحقق من حركية الامتزاز بنموذج الترتيب الشبه اولي.

الثاني، دراسة فعالية الدمج بين المعالجة بالامتزاز على الكربون النشط المحضر والمعالجة بالتحفيز الضوئي الغير متجانس، باستعمال ثاني أكسيد التيتان كوسيط كيميائي، للتخلص من الفينول الموجود بالمياه الزيتية لمحطة تكرير البترول بالجزائر العاصمة. أظهرت النتائج كفاءة تخفيض الفينول بنسبة 100%. وقد ساعد دمج هاتين التقنيتين بإزالة اجمالي الهيدروكربونات بنسبة 94.41%.

الكلمات المفتاحية : نوى التمر، التنشيط الكيميائي، الفحم منشط ، الامتزاز ، فينول ، محفز كيميائي TiO_2 ، التحفيز الضوئي غير المتجانس.

ABSTRACT

Like all industrial areas the Algiers Refinery-SONATRACH is one of our country's vital production units, presents a lot of the time a threat to the environment, seeing the waste and the discharges from the latter. Despite the efforts made to improve the efficiency of the treatment of discharged water, the results are still insufficient in view of the demands of those responsible for the preservation of the environment on the one part and in relation to the means and interest of SONATRACH for the preservation of our environment on other part.

Our modest work is part of a project to improve the quality of the oily water treatment process in primary goal is elimination of the hydrocarbons to better preserve aquatic environments and the environment. For the achievement of this goal two sub-objectives have been identified, the first is the valorization of local agricultural waste by the preparation of activated coal based on lignocellulosic waste (date stones) by a carbonization of the raw material at 600°C and a chemical activation by H₃PO₄ phosphoric acid. This coal was characterized by different physicochemical techniques, texturing by scanning electron microscope SEM, and by phenol adsorption (Aldrich, 85% purity). Under optimal operating conditions a maximum adsorption capacity of 24.33 mg/g was found. The adsorption isotherm on the prepared activated coal is "type L" and is compatible with the Langmuir and Freundlich adsorption models. The adsorption kinetics was verified by the pseudo first order model.

The second is the study of the efficiency of the combination between the adsorption treatments on activated coal that was prepared and the treatment by heterogeneous photocatalysis, using TiO₂ as a catalyst, in the removal of phenol from the oily waters of the Algiers refinery. The results showed 100% phenol reduction efficiency, this combination was also reacted on the removal of total hydrocarbons with an efficiency of 94.41%.

Key words: date stones, chemical activation, activated coal, adsorption, hydrocarbons, phenol, catalyst TiO₂, heterogeneous photocatalysis.

RÉSUMÉ

Comme toutes les zones industrielles, la Raffinerie d'Alger de SONATRACH qui est l'une des unités de production vitale de notre pays, présente comme même une menace pour l'environnement, vu les déchets et les rejets issu de cette dernière. Malgré les efforts fournis en termes d'amélioration de l'efficacité du traitement des eaux rejetées, les résultats restent toujours insuffisants devant l'exigence des responsables spécialisés dans la préservation de l'environnement d'une part et par rapport aux moyens et l'intérêt que porte SONATRACH pour la préservation de notre environnement d'une autre part.

Notre modeste travail, s'inscrit dans le cadre d'un projet d'amélioration de la qualité du processus de traitement des eaux huileuses dans le but primordial, élimination de la présence des hydrocarbures pour mieux préserver les milieux aquatiques et l'environnement. Pour la réalisation de ce but deux sous objectifs ont été cernés, le premier est la valorisation des déchets agricoles locales par la préparation d'un charbon actif à la base des déchets ligno-cellulosiques (noyaux de dattes) par une carbonisation de la matière première à 600°C et une activation chimique par l'acide phosphorique H_3PO_4 . Ce charbon a été caractérisé par différentes techniques physico-chimiques, textural par microscope électronique à balayage MEB, et par adsorption du phénol (Aldrich, pureté 85%). Dans les conditions opératoires optimales une capacité d'adsorption maximale de ce polluant 24.33 mg/g a été trouvée, l'isotherme d'adsorption sur le charbon actif préparé est de "type L" et il est compatible avec les modèles d'adsorption de Langmuir et Freundlich. La cinétique d'adsorption a été vérifiée par le modèle pseudo premier ordre.

Le deuxième sous objectif est l'étude de l'efficacité de la combinaison entre le traitement par adsorption sur charbon actif préparé et déjà caractérisé, et le traitement par photocatalyse hétérogène par l'utilisation de TiO_2 comme un catalyseur de dégradation, dans l'élimination du p hénol des eaux huileuses de la raffinerie d'Alger. Les résultats ont été bien montrés un rendement de réduction du phénol à 100%, mais cette combinaison a été réagie aussi sur l'élimination des hydrocarbures totaux avec un rendement de 94.41%.

Mots clés : noyaux des dattes, activation chimique, charbon actif, adsorption, phénol, catalyseur TiO_2 , photocatalyse hétérogène.