

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة أمجد بووقرة بومرداس
Université M'hamed Bougara de Boumerdès



Faculté des Sciences - Département de Chimie

Domaine : Science de la Matière

Filière : Chimie Organique

Mémoire de projet de fin d'études en vue de l'obtention du Diplôme de Master

Présenté et soutenu par

KHALEM Djihad

KHODJA Lilya

02 juillet 2019

Thème

Elaboration des membranes composites à base de charbon actif
locale/Argile et détermination de leurs performances dans le traitement
d'effluents

Soutenu devant le jury :

M ^r K. OUAAD	MCB /UMBB	Président
M ^{me} H. BOUSSAK	MCB /UMBB	Promotrice
M ^{elle} S.DEMIM	MCB /UMBB	Examineur
M ^{elle} F.BENOUDJIT	MCB /UMBB	Examineur
M ^{me} H. NADJI	Ingénieur/ DTD-CRD	Invité

2018/2019

REMERCIEMENTS

Avant toute chose, nous remercions Dieu le tout puissant, pour le courage qu'il nous a donnée, de force pour mener ce travail jusqu'à la.

*On tient à remercier vivement notre encadreur madame **H.Boussak** qui est mis à notre disposition tout ce qui a pu nous être utile durant notre recherche.*

*De même on remerciera chaleureusement notre tuteur de stage madame **H.Nadji** pour tout le temps qu'elle nous a consacré, sa générosité et de la qualité de son suivi durant toute la période de stage,*

*Nos plus vifs remerciements et notre profond respect s'adressent à monsieur **F.Madouni** qui nous a guidé et encouragé au cours de ce travail, également pour, sa disponibilité et sa patience.*

Il est pour nous un honneur de remercier Mr OUAAD, Melle DEMIM et Melle BENAOUDJIT d'avoir accepté de juger notre travail. On leur en est très reconnaissante de même que pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

*Nos remerciements s'adressent à tous le cadre professionnel et Administratif de la **DTD (AUI Département Enveniment)** pour son aide, et pour la croyance qu'il avait en nous*

Enfin, à toute personne qui a contribué de près ou de loin à la réalisation de notre projet de fin d'étude, trouve ici l'expression de nos sincères sentiments.

DEDICACE



Je dédie le fruit de mon modeste travail :

A mes chers parents.

*Ma mère pour m'avoir mis au monde et pour m'avoir
accompagné tout le long de ma vie.*

Mon père qui sans lui je ne serais pas arrivé jusqu'ici.

A tous ceux qui me sont chers :

Mes sœurs «Manel, Nabila, et Rym». Mon frère «Younes».

*A Mon fiancé «Nemir Abed Nasser», qui a su me
réconforter, me redonner du courage et m'épauler lors des
moments difficiles.*

A toute mes amies surtout: «Meriem» et «Rekia».

*A ma binôme djihad qui je souhaite du bonheur et de la
réussite.*

A toute la promotion de chimie organique 2018/2019.

Lilya

DEDICACE



Je dédie le fruit de mon modeste travail :

A mes chers parents.

*Ma mère pour m'avoir mis au monde et pour m'avoir
accompagné tout le long de ma vie.*

Mon père qui sans lui je ne serais pas arrivé jusqu'ici.

A mes chers frères «Seddik » et«Abdelhak».

*A mes chères soeur«Imane»,«Amina» et son mari
« BRIKI Mehdi » et leur fille «Marwa»*

A mes amies «Khadidja,Khansaa , Yasmina» .

*A ma binôme Lilyaque je souhaite plus de
succès dans sa vie.*

A tous ceux qui me sont chers

A toute la promotion de chimie organique 2018/2019.

Djihad

Sommaire

Liste des figures.....	I
Liste des tableaux.....	III
Liste des abréviations.....	IV
Introduction générale.....	1

Chapitre I : Etude bibliographique

I. L'adsorption et l'adsorbant.....	3
I. 1. Généralité sur l'adsorption.....	3
I. 2. Les types d'adsorption.....	3
I.2.1 Adsorption Physique	3
I.2.2 Adsorption Chimique	4
I. 3 Mécanisme d'adsorption	4
I. 4 Principaux facteurs influençant sur l'adsorption	5
I. 5 Les adsorbants.....	5
I. 6 Les type d'adsorbants	5
I. 6. 1 Les charbons actifs.....	5
I. 6. 1. 1 Fabrication.....	6
I. 6. 1. 2 L'activation	6
I. 6. 1. 2. 1 Activation physique.....	6
I. 6. 1. 2. 2 Activation chimique.....	7
I. 6. 1. 3 les différentes formes de charbon actif	7
I. 6. 1. 3. 1 Le charbon actif extrudé	7
I. 6. 1. 3. 2 Le charbon actif en grain (CAG)	7
I. 6. 1. 3. 3 Le charbon actif poudre (CAP)	8
I. 6. 1. 4 les caractéristiques du charbon activé.....	8
I. 6. 1. 5 Structure du charbon actif.....	8
I. 6. 1. 6 La granulométrie.....	9
I. 6. 2 Les argiles.....	9
I. 6. 2. 1 Structure.....	10
I.6. 2. 2 Classification.....	10

I. 6. 2. 3 Modification des argiles.....	12
I. 6. 2. 3. 1 La capacité d'échanges cationique.....	12
I. 6. 2. 3. 2 Activation des argiles.....	12
I. 6. 2. 3. 3 Les argiles intercalent.....	13
I. 6. 2. 3. 3. 1 Intercalation	13
I. 6. 2. 3. 3. 2 Le pontage.....	13
I. 7 Les membranes et les procédés membranaires.....	14
I. 7. 1 Introduction	14
I. 7. 2 Les types de membranes.....	14
I. 7. 3 Structure des membranes.....	15
I. 7. 3. 1 Membranes homogènes/hétérogènes	15
I. 7. 3. 2 Membranes denses/poreuses	15
I. 7. 3. 3 Membranes neutres/chargées	16
I. 7. 4 Les techniques membranaires.....	16
I. 7. 5 Transfert de matière.....	17
I. 7. 5. 1 Principe de la filtration	17
I. 7. 5. 1. 1 Cas des membranes neutres.....	17
I. 7. 5. 1. 2 Cas des membranes chargées.....	17
I. 8 les rejets pétroliers	17
I. 8. 1 Généralités	17
I. 8. 2 Pollutions industrielles.....	18
I. 8. 2. 1 Pollution de l'air	18
I. 8. 2. 2 Pollution des sols	18
I. 8. 2. 3 Pollution de l'eau	18
I. 8. 3 Industrie pétrolière et son impact sur l'environnement.....	18
I. 8. 4 Pollution des eaux.....	19
I. 8. 4. 1 Eaux huileuses ou chargées.....	19
I. 8. 4. 1. 1 Eaux normalement huileuses (EH).....	19
I. 8. 4. 1. 2 Eaux accidentellement huileuses (EAH)	19
I. 8. 4. 2 Eaux de procédés.....	19
I. 8. 4. 3 Eaux à forte salinité.....	19
I. 8. 4. 4 Eaux non huileuses.....	20
I. 8. 5 Composition des eaux polluées.....	20
I. 8. 5. 1 phénol.....	20
I. 8. 5. 2 Métaux lourds.....	20

I. 8. 5. 3 hydrocarbures totaux.....	20
I. 8. 6 Caractéristiques des eaux polluées.....	21
I. 8. 6.1 Paramètres Physiques.....	21
I. 8. 6. 2 Paramètres Organoleptiques.....	21
I. 8. 6. 3 Paramètres Chimiques.....	21
Conclusion	22

Chapitre II : Matériels et méthodes

II. 1. Fabrication du charbon actif à partir des noyaux de dattes.....	23
II.1.1. Introduction	23
II.1. 2. Préparation des échantillons	23
II.1. 2. 1. Précurseur utilisé et échantillonnage	23
II. 1. 2. 2. Pyrolyse des échantillons	23
II. 1. 2. 3. Activation physique des échantillons	24
II. 1. 2. 4. Activation chimique	24
II. 1. 3. Caractérisation physico – chimique de charbon	26
II. 1. 3. 1 Détermination de pH	26
II. 1. 3. 2 Le taux d’humidité	26
II. 1. 3. 3 Granulométrie	26
II. 2 Modification et purification de la bentonite	27
II. 2. 1 Le choix de la bentonite	27
II. 2. 2 Purification de la bentonite	27
II. 2. 2. 1 Traitement physique	27
II. 2. 2. 2 Traitement chimique	28
II. 2. 3 Préparation de bentonite pontée	28
II. 2. 3. 1 Préparation de la solution pontante	28
II. 2. 3. 2 Pontage de l’argile purifiée (Montmorillonite sodique)	29
II. 2. 4 Caractérisation physico-chimique de l’argile.....	30
II. 2. 4. 1 Mesure du pH	30
II. 2. 4. 2 Taux d’humidité	30
II. 2. 4. 3 Indice de gonflement	30
II. 2. 4. 4 La colloïdalité	30
II. 2. 4. 5 Détermination de la perte au feu (PAF)	31

II. 2. 4. 6 Analyse minéralogique (DRX)	31
II. 3 Elaboration du support membranaire.....	32
II. 3. 1 Préparation de la pâte céramique.....	32
II. 3. 2 Mise en forme de la pièce céramique (membrane).....	32
II. 3. 3 Frittage de la pièce céramique.....	32
II. 3. 4 Traitement par la filtration membranaire	33
II. 4 Les méthodes physiques de caractérisation des membranes.....	34
II. 4. 1 Caractérisation par spectroscopie infrarouge.....	34
II. 4. 2 Caractérisation par microscopie électronique à balayage (M.E.B)	34
II. 5 Caractérisation d'un rejet pétrolier industriel.....	35
II. 5. 1 Site d'échantillonnage du rejet	35
II. 5. 2 Analyses détaillées du rejet	36
II. 5. 3 Paramètres organoleptique.....	36
II. 5. 4 Paramètres physico-chimique.....	36
II. 5. 4. 1 Potentiel d'hydrogène.....	36
II. 5. 4. 2 Conductivités électriques.....	36
II. 5. 4. 3 Oxygène dissous.....	37
II. 5. 4. 4 Turbidité.....	37
II. 5. 5 Cations et anions majeurs	37
II. 5. 5. 1 Dosage des chlorures.....	37
II. 5. 5. 2 Dosage du calcium.....	38
II. 5. 5. 3 Dosage du calcium + magnésium.....	38
II. 5. 6 Paramètre indicateur de pollution	39
II. 5. 6. 1 dosage des nitrates.....	39
II. 5. 6. 2 Dosage des nitrites.....	39
II. 5. 7 Détermination des matières en suspension MES.....	40
II. 5. 8 Détermination de la demande chimique en oxygène DCO.....	40
II. 5. 9 Détermination de l'indice d'hydrocarbure.....	41
II. 5. 10 Détermination des métaux lourds par spectrométrie par torche à plasma.....	41
II. 6 Traitement par adsorption sur charbon actif en poudre CAP	42
II. 6. 1 Détermination du temps optimal de contact entre le rejet et le CAP	42
II. 6. 2 Effet de la variation de la masse du CAP sur l'adsorption.....	42
II. 6. 3 Optimisation des conditions d'adsorption	43
II. 7 Traitement par adsorption sur l'argile	43
II. 7. 1 Détermination du temps optimal de contact entre le rejet et l'argile.....	43

II. 7. 2 Effet de la variation de la masse de l'argile sur l'adsorption	43
II. 7. 3 Optimisation des conditions d'adsorption.....	44

Chapitre III: Résultats et discussions

III. Résultats de caractérisation physico-chimiques des adsorbants.....	45
III. 1. Charbon de noyaux de dattes	45
III. 1. 1 Résultat de caractérisation physico – chimique.....	45
III. 1. 2 Analyse granulométrique de charbon brute.....	45
III. 2. L'argile de Maghnia	46
III. 2. 1 Caractérisations physico – chimiques	46
III. 2. 2 Préparation de l'argile pontée.....	46
III. 2. 3 Analyse par granulométrie.....	47
III. 2. 4 Composition minéralogique par diffraction des rayons x.....	47
III. 3. Caractérisation du support membranaire	48
III. 3. 1. Sélection des membranes par aspect visuel	48
III. 4. Résultats des caractéristiques du rejet brut	50
III. 4. 1. Température	51
III. 4. 2. pH	51
III. 4. 3. Conductivité	52
III. 4. 4. Turbidité :.....	52
III. 4. 5. Matières en suspension	52
III. 4. 6. Nitrites et nitrates :.....	52
III. 4. 7. Oxygène dissous :.....	52
III. 4. 8. Demande chimique en oxygène :	52
III. 4. 9. Indice d'Hydrocarbure	53
III. 4. 10. Dureté	53
III. 4. 11. Le chlore	53
III. 4. 12. Les métaux lourds	53
III. 5. Techniques de traitement du rejet pétrolier par le CAP	53
III. 5. 1. Détermination du temps optimal de contact entre le rejet et le CAP	53
III. 5. 2. effet de la variation de la masse du CAP sur l'adsorption	54
III. 6. Techniques de traitement du rejet pétrolier par l'argile.....	55

III. 6. 1. Détermination du temps optimal de contact entre le rejet et l'argile.....	55
III. 6. 2. Effet de la variation de la masse de l'argile sur l'adsorption	56
III. 7. Caractérisation par MEB des membranes par couplage fenton	57
III. 8. Caractérisation des membranes par la spectroscopie infrarouge (IR).....	59
III. 9. Caractérisation de l'eau de rejet après traitement	61
Conclusion générale.....	64
Référence.....	66
Annexe	
Résumé	

Liste des figures

Figure I.1:	Le phénomène d'adsorption.....	03
Figure I.2:	Différentes étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption sur un matériau microporeux.....	04
Figure I.3:	Structure cristalline: (a) graphite ; (b) charbon actif	09
Figure I.4:	Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaires dans une argile (cas d'une smectite).....	10
Figure I.5:	Echange cationique sur les sites argileux.....	12
Figure I.6:	Etape de purification sodique et d'intercalation.....	13
Figure I.7:	Membrane sélective.....	14
Figure II.1:	Préparation préliminaire de la matière première.....	25
Figure II.2:	Appareil de mesure granulométrique.....	26
Figure II.3:	La bentonite de Maghnia.....	27
Figure II.4:	Traitement chimique par NaCl.....	28
Figure II.5:	Préparation de la solution pontante.....	29
Figure II.6:	Appareil de mesure Philips PW 1710.....	31
Figure II.7:	Programme thermique des pastilles ($T_{\text{finale}} = 500^{\circ}\text{C}$).....	33
Figure II.8:	méthode de traitement par les membranes.....	34
Figure II.9 :	Appareil d'IR.....	34
Figure II.10:	Appareil de MEB.....	35
Figure II.11:	Rejet à la sortie du déshuileur.....	36
Figure II.12:	L'équipement utilisé pour les paramètres physico chimique.....	37
Figure II.13:	Dosage de chlorure, de calcium et de calcium magnésium.....	39
Figure II.14:	Différents réactifs LCK des indicateurs de pollution et le DR 1900.....	39
Figure II.15:	Détermination des matières en suspensions MES.....	40
Figure II.16:	Mode opératoire de l'indice de HC.....	41
Figure II.17:	Equipement des métaux lourds.....	42
Figure III.1:	Distribution granulométrique de la poudre du charbon actif.....	45
Figure III.2:	Courbe de distribution des grains de la bentonite.....	47

Figure III.3:	DRX de la bentonite de Maghnia.....	48
Figure III.4:	Les pièces composites de l'essai 1 à 5% CA et température de cuisson 500°C.....	49
Figure III.5:	Les pièces composites de l'essai 2 à 10% CA et température de cuisson 500°C.....	49
Figure III.6:	Indice d'HC en fonction de temps de contact et DCO en fonction du temps de contact.....	54
Figure III.7:	Conductivité en fonction de masse de CAP, turbidité en fonction de masse de CAP, MES en fonction de masse de CAP et O2 dissous en fonction de masse de CAP.....	55
Figure III.8:	L'influence de temps de contact sur l'adsorption de Cr et de Pb.....	56
Figure III.9:	Influence de la masse d'adsorbant sur l'adsorption de Cr.....	56
Figure III.10:	Influence de la masse d'adsorbant sur l'adsorption de Fe.....	56
Figure III.11:	Influence de la masse d'adsorbant sur l'adsorption de Pb.....	57
Figure III.12:	Influence de la masse d'adsorbant sur l'adsorption de Zn.....	57
Figure III.13:	Photos obtenues par microscopie électronique à balayage, des membranes composites étudiés dans ce travail : a et c avant traitement de 5 et 10% en CA, b et d après traitement de 5 et 10% en CA.....	58
Figure III.14:	Spectre IR de membrane du 1 ^{er} essai (5% CA) avant traitement.....	59
Figure III.15:	Spectre IR de membrane du 1 ^{er} essai (5% CA) après traitement.....	60

Liste des tableaux

Tableau I.1:	Principales caractéristiques du charbon activé.....	8
Tableau I.2:	Classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces...	11
Tableau I.3:	Principales caractéristiques des différents procédés de séparation membranaire.....	16
Tableau II.1:	Caractéristiques de la solution pontante.....	29
Tableau II.2:	Composition chimique des pâtes dans les différents essais.....	33
Tableau III.1:	Caractérisations physico- chimiques du charbon actif.....	45
Tableau III.2:	propriétés physique de la bentonite de Maghnia.....	46
Tableau III.3:	Les différentes caractéristiques de la solution pontant à base de fer.....	46
Tableau III.4:	Analyses détaillées du rejet brut.....	55
Tableau III.5:	Variation de l'indice HC, DCO en fonction de temps de contact entre le rejet et le CAP.....	57
Tableau III.6:	Variation des paramètres en fonction de la masse du CAP.....	58
Tableau III.7:	Variation des paramètres en fonction du temps de contact entre le rejet et l'argile...	59
Tableau III.8:	Variation des paramètres en fonction de masse de contact entre le rejet et l'argile...	60
Tableau III.9:	Résultats des paramètres physicochimiques de rejet analysé par le charbon, l'argile et la membrane.....	62

Liste des abréviations

APE	Agence de Protection de l'environnement
Be	Béryllium
C	Colloïdalité
Ca ²⁺	Ions de Calcium
CA	Charbon Actif.
CAP	Charbon Actif en Poudre
CA	Charbon Actif
CP	Charbon poudre
Cd	Cadmium
Cl ⁻	Ion de Chlorure
Co	Cobalt
CPG	Chromatographie en Phase Gazeuse
Cr	Chrome
CRD	Centre de recherche et de développement
Cu	Cuivre
DCO	Demande chimique en oxygène.
EDTA	Ethylène diamine tétra acétique.
H	Humidité
IR	Infrarouge
Li	Lithium
IR	indice de gonflement
M	Masse
Mont-Na	Montmorillonite soudique
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MES	Matières En Suspension.
Mg ²⁺	Ion de Magnésium
Mn	Manganèse
mS/cm	milisiemens/centimètre
ND	Noyau de dattes
Ni	Nickel
OMS	Organisation mondiale de la santé.
PAF	Perte de feu
Pb	Plomb
PE	Prise d'Essai
pH	potentiel d'hydrogène
UE	Union Européenne
UTN	Turbidité néphalométriques
TH	Dureté de l'eau
TEA	Titra éthylamine
Zn	Zinc

L'augmentation des activités agro-industrielles engendre une pression grandissante sur les réserves en eau douce de la planète. Souvent, les substances chimiques contenues dans les eaux de rejet sont difficilement biodégradables. En Algérie, plus de 100 millions de m³ d'eau de rejet contenant des colorants et des métaux lourds sont rejetés chaque année dans l'environnement, selon le ministère de l'environnement. La présence de ces résidus dans l'eau de rejet pétrolier, même à de très faibles quantités, est très visible et indésirable. En fait, leur présence dans les eaux réduit l'activité de la photosynthèse [1]. Le danger de ces polluants réside dans leur accumulation qui provoque des conséquences graves sur les écosystèmes et par la suite sur la santé humaine. A cet effet, des instances internationales telles que l'Agence de Protection de l'Environnement (APE), l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) et l'Union Européenne (UE) sont chargées d'inspecter, de surveiller et de protéger les milieux naturels. De ce fait, plusieurs méthodes biologiques, physiques et chimiques tels que la filtration sur des membranes, la biodégradation microbienne, l'ozonisation et l'oxydation ont été utilisées pour le traitement des effluents industriels [2]. Néanmoins, beaucoup de ces techniques sont coûteuses, particulièrement lorsqu'elles sont appliquées aux effluents à haut débit. Dans ce contexte, l'adsorption s'avère être une technique simple et efficace pour l'élimination des polluants organiques et minéraux, que ce soit pour des eaux chargées ou encore dans les traitements tertiaires de peaufinage de la qualité des effluents des stations d'épuration en vue d'une réutilisation industrielle ou agricole de ces effluents.

A cet effet, le charbon actif, matériau de texture poreuse très développée, reste de loin l'adsorbant de choix dans la dépollution environnementale, il possède une grande capacité et une bonne sélectivité d'adsorption[3]. Ces derniers ont une efficacité comparable à celle des charbons actifs et plus attrayants sur le plan économique dans le traitement des eaux de rejet. Ce choix est dicté par l'importance de la surface importante de ces matériaux, leurs propriétés intrinsèques, leur faible coût, la présence de charges sur la surface, la possibilité d'échange d'ions et surtout pour leur disponibilité dans la nature. La production de noyaux de datte, en Algérie, connaît une grande augmentation, ils sont générées chaque année et constituent une source significative de déchets agricoles. Aussi l'intérêt de l'argile accordé ces dernières années à l'étude de ces derniers par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations inter-foliaires [4].

La filtration membranaire est basée sur l'application d'une différence de pression qui permet le transfert du solvant à travers une membrane dont la taille des pores est basé sur la rétention de soluté. Les membranes utilisées étaient de nature polymère vu la facilité de synthèse et le prix relativement bas. Cependant, ces membranes ont une durée de vie limitée et ne peuvent pas résister aux conditions extrêmes de température et de pH. Les membranes minérales possèdent une meilleure stabilité mécanique et chimique. Elles sont généralement composites et obtenues à partir d'oxydes métalliques [5]. A cet effet, de nombreux travaux ont montré la fiabilité et les rentabilités des membranes minérales en céramique, particulièrement intéressantes en termes d'énergie. Ces céramiques micro-poreuses prennent, en complément ou en substitution des membranes organiques, une place prépondérante dans les procédés mettant en jeu des séparations sélectives.

Objectif du travail

Produire des effluents traités à un niveau approprié et acceptable du point de vue du risque pour la santé humaine et l'environnement.

Le chapitre I : portera sur une synthèse bibliographique où nous détaillerons la pollution de l'environnement en général, phénomène d'adsorption, les adsorbants et les membranes composites.

Le chapitre II : sera consacré à la partie expérimentale matériels et méthode où nous développerons les techniques de caractérisation et le protocole de préparation des différents adsorbants (Le charbon actif à partir des noyaux de dattes et l'argile de Maghnia), ensuite l'élaboration des membranes composites à base de mélange d'argile et le charbon actif locales.

Le chapitre III : nous discuterons les résultats relatifs à l'adsorption du charbon actif, d'argile et les membranes sur l'eau de rejet.

Nous terminerons notre travail par une conclusion générale

I. L'adsorption et l'adsorbant :**I. 1. Généralité sur l'adsorption :**

L'adsorption est un phénomène interfacial où des molécules d'une espèce appelée adsorbat (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant, donc c'est un passage d'une espèce chimique d'une phase liquide ou gazeuse vers une surface solide. Elle implique dans tous les cas de l'existence d'attractions plus ou moins fortes des solutés par les surfaces, avec des énergies mises en jeu, très variables selon la nature de ces interactions.

De manière générale, l'adsorption est un phénomène exothermique qui se produit avec un dégagement de chaleur ce qui peut conduire à un échauffement du solide [6, 7].

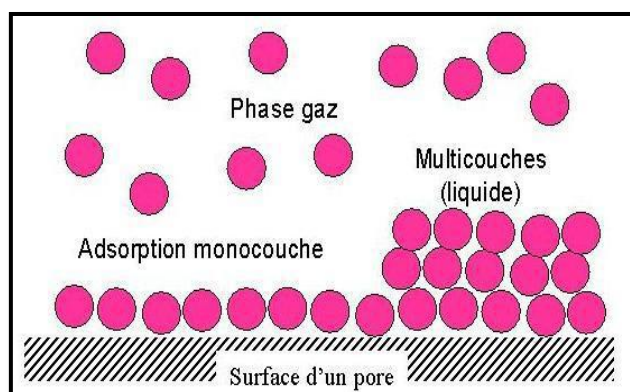


Figure I. 1 : Le phénomène d'adsorption.

I. 2. Les types d'adsorption :

On distingue deux types différents d'adsorption : adsorption physique (physisorption) et adsorption chimique (chimisorption).

I. 2. 1. Adsorption Physique :

L'adsorption physique ou physisorption est un phénomène physique met en jeu de faible interactions entre entités moléculaires comme les forces d'attraction de van der Waals et des forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. Ces forces attractives sont de nature physique.

Ce phénomène est réversible et peu spécifique. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion. La force des interactions mises en jeu peut être estimée par l'énergie d'adsorption physique qui est comprise entre 5 et 40 kJ.mol^{-1} est

considérée comme faible. L'adsorption physique est donc favorisée par une baisse de la température et peut se faire en monocouche ou multicouches [8].

I. 2. 2. Adsorption chimique :

L'adsorption chimique ou chimisorption est l'adsorption met en jeu des énergies de liaison importantes. Elle résulte d'une interaction chimique entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules de soluté. Ces forces attractives mises en jeu sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques. Elle est souvent irréversible (ou difficilement réversible) et lente. L'adsorption chimique est uniquement monomoléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires. L'énergie d'adsorption chimique est supérieure à 80 kJ.mol^{-1} [8, 9].

I. 3. Mécanisme d'adsorption :

La connaissance des paramètres de l'équilibre d'adsorption permet de déduire les capacités d'adsorption d'un support. La détermination des paramètres cinétique doit en plus être réalisée pour la prévision de l'allure des courbes. Le transfert d'un adsorbat de la phase liquide vers un site d'adsorption, représenté par la (Figure I. 2) [10], fait intervenir les étapes suivantes :

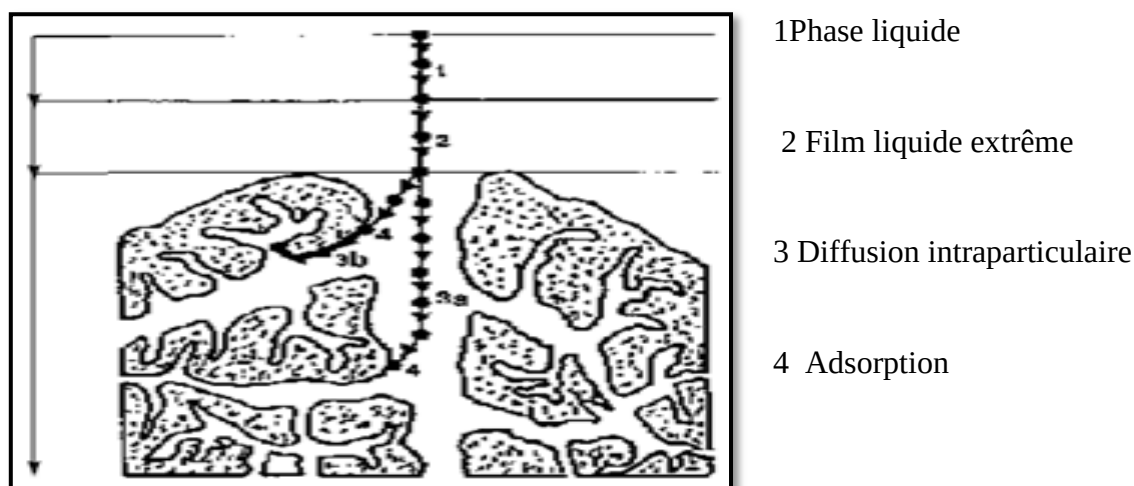


Figure I. 2 : Différentes étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption sur un matériau microporeux.

- 1)- Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers la phase liquide liée à la particule solide.
- 2)-Diffusion interne(le transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant).
- 3)-Diffusion de l'adsorbat à l'intérieur de la particule de l'adsorbant sous l'effet du gradient de concentration. La molécule adsorbat peut diffuser d'un site d'adsorption à un autre soit à l'état libre (après désorption) dans la phase liquide intra particulaire (migration caractérisée par un coefficient de diffusion), soit à l'état adsorbé, d'un site d'adsorption vers un site adjacent (migration de surface caractérisée par un coefficient de diffusion).
- 4)-Réaction d'adsorption au contact des sites actifs.

I. 4. Principaux facteurs influençant sur l'adsorption :

Quand un solide est mis en contact avec une solution chaque constituant de cette dernière, le solvant et le soluté, manifeste une tendance à l'adsorption à la surface du solide. Il y'a donc une compétition en surface entre deux adsorptions qui sont concurrentielles.

Le cas le plus intéressant est celui où l'adsorption du soluté est de loin plus importante que celle du solvant. Donc la quantité adsorbée, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont : Surface spécifique, porosité, nature de l'adsorbat, polarité, pH, température.

I. 5. Les adsorbants :

Les adsorbants sont des solides microporeux présentant des surfaces par unité de masse importantes (de 100 m²/g et jusqu'à ou plus de 1000 m²/g) afin de maximiser la capacité d'adsorption (quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant) [11].

I. 6. Les types d'adsorbants :

L'adsorption est un phénomène de surface d'où l'intérêt de connaissance des propriétés physiques des matériaux adsorbants telles que, la porosité, la surface spécifique, la densité apparente et réelle [11].

I. 6. 1. Charbon actif :

Les charbons actifs sont utilisés pour l'adsorption des traces de nombreux composés organiques, les métaux lourds et les colorants présents dans les eaux. D'un charbon actif à l'autre,

les propriétés peuvent être extrêmement différentes. A cette fin, chaque charbon actif doit être adapté aux polluants (métaux lourds et colorants) que l'on cherche à extraire [12].

Le charbon classiquement utilisé comme combustible est dernièrement utilisé pour son haut contenu en carbone des catalyseurs et comme matière première pour l'élaboration des absorbants sous la forme d'un charbon activé [13].

I. 6. 1. 1. Fabrication

La fabrication du charbon actif passe nécessairement par l'identification et le choix de la matière première. Les matières premières peuvent être obtenues à partir d'un grand nombre de matériaux contenant le carbone d'origine végétale, animale ou minérale. [12].

C'est un matériau obtenu par pyrolyse du bois, noix de coco, charbon, les lignites, et en général tout composé organique, suivi d'une oxydation à haute température par le dioxyde de carbone ou par la vapeur d'eau (un mode de préparation alternatif, par l'activation chimique, existe également) [12].

I. 6. 1. 2. L'activation :

Le but de processus d'activation est d'augmenter le volume, et dans une certaine mesure, d'élargir les Pores durant le processus de Pyrolyse. La nature du matériau de départ ainsi que les conditions de pyrolyse prédéterminent la structure et la largeur des pores. L'activation supprime les structures carbonées désorganisées, exposant ainsi les feuilles aromatiques aux agents d'activation [14].

I. 6. 1. 2. 1. Activation physique :

Elle consiste en une oxydation à haute température (750-1000°C) de la carbonisation par un agent oxydant gazeux. Les gaz utilisés, seuls ou en mélange, faiblement oxydant sont la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone. Le niveau de température joue un rôle important dans le processus d'activation. A basse température, la cinétique d'oxydation est faible et l'activation conduit à une distribution de la taille de pore dans tout le volume du matériau.

Quand la température augmente, la vitesse de réaction croît plus rapidement que la diffusion du gaz oxydant. Le procédé est donc limité par le transport du gaz oxydant au sein du matériau, ce qui conduit à une perte d'homogénéité de la porosité [15].

I. 6. 1. 2. 2. Activation chimique :

Il s'agit d'un procédé qui met en jeu un agent chimique tel que l'acide phosphorique, l'acide chlorhydrique, le chlorure de calcium etc, qui favorise la déshydratation, puis une réorganisation structurale à des températures plus faibles que dans le procédé d'activation physique. Le matériau est imprégné avec l'agent acide qui est H_3PO_4 afin d'améliorer le développement d'une structure poreuse à la suite d'un traitement thermique. L'activation par l'acide phosphorique a donné de meilleurs résultats pour l'obtention de grandes surfaces en comparaison avec l'activation physique [16].

I. 6. 1. 3. Les différentes formes de charbon actif :

Selon leur application, les charbons actifs sont disponibles soit en poudre, soit en grain, soit en forme extrudée.

I. 6. 1. 3. 1. Le charbon actif extrudé :

Le charbon actif extrudé est de forme cylindrique avec des diamètres allant de 0,8 mm à 5 mm. Il est principalement utilisé pour des applications en phase gazeuse à cause de sa faible perte de charge, de sa grande résistance mécanique et sa faible teneur en poussière.

I. 6. 1. 3. 2. Le charbon actif en grain (CAG) :

La forme granulaire du charbon est caractérisée par une taille des particules supérieures à 1 mm, un faible diamètre des pores, une grande surface interne et externe relativement faible, il en résulte que les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores prennent une grande importance dans le processus d'absorption.

I. 6. 1. 3. 3. Le charbon actif poudre (CAP) :

Les charbons actifs en poudre présentent une granulométrie inférieure à 100 micromètres avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25 micromètres. Ils ont une large surface externe et une faible profondeur de diffusion ce qui engendre une vitesse d'absorption très rapide.

I. 6. 1. 4. Les caractéristiques du charbon activé :

Tableau. I. 1 : Principales caractéristiques du charbon activé [17].

Caractéristique	Description
Diamètre Effectif	Poudre : 8-9 ; granules : 0,55 -1,05. Augmentation du taux d'adsorption et des pertes de charge lorsque la grosseur des grains diminue.
Surface d'adsorption	De 850 à 1500 m ² /g. Plus cette surface est grande plus le charbon activé est efficace.
Nombre de mélasse	Il est associé à la capacité du charbon activé d'absorber les impuretés de masses moléculaires élevées.
Densité brute	Evolution du volume de charbon activé utilisé.

I.6. 1. 5. Structure du charbon actif :

La structure du charbon actif est semblable à celle du graphite. En effet la structure cristalline de ce dernier consiste en un ensemble de couches planes d'atomes de carbone, ordonnés en hexagone réguliers, comparables aux cycles aromatiques (**Figure. I. 3**). L'analyse de diffraction aux rayons X, révèle que sa structure est graphitique, mais avec quelques différences, notamment par la disposition de ces couches planes d'atomes de carbone en un agencement désordonné et par la formation de groupements fonctionnels, dus à la présence d'hétéroatomes (oxygène, métaux, hydrogène...) dans le réseau cristallin [18, 20]. Ces modifications de structure pourront engendrer des interactions spécifiques (groupements fonctionnels) et des interactions non spécifiques (hétérogénéité du réseau) pour cet adsorbant [21, 22].

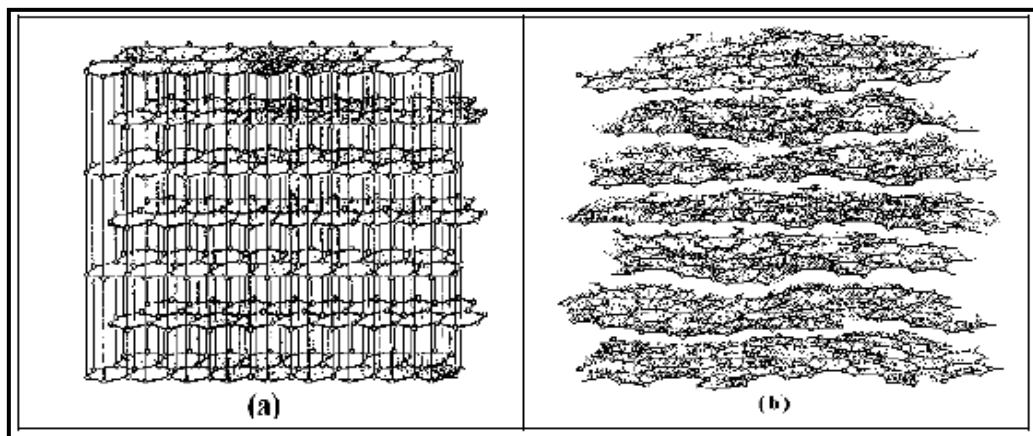


Figure I. 3 : Structure cristalline: (a) graphite ; (b) charbon actif [19].

I. 6. 1. 6. La granulométrie :

C'est la mesure de la dimension des grains du charbon actif, il est bien évident que tous les grains d'une certaine quantité de charbon actif n'ont pas la même dimension, alors il est indispensable de faire l'étude statistiques des dimensions des grains de charbon.

La granulométrie consiste à peser un échantillon après séchage. Ensuite nous tamisons sur un empilement de tamis normalisés, on note le poids des matériaux qui ont traversé chaque tamis dont la maille est inférieure à la maille du tamis considéré .Nous exprimons ce poids en pourcentage poids de matériaux utilisés pour l'analyse [23].

I. 6. 2. Les argiles :

Les argiles sont des minéraux naturels, présente depuis la formation de la Terre, est utilisée par l'homme depuis des millénaires [24]. L'utilisation des argiles, et des matériaux à base d'argiles, s'est développée dans de nombreux secteurs d'activité [24]. On les retrouve partout, dans la construction, l'alimentation animale et humaine, le plastique, la pétrochimie, dans le milieu de la santé. Ces roches ont prouvé leurs capacités à maintes reprises. Appliqués en médecine, céramiques, moules pour la métallurgie, fabrication des ciments, extraction, textile, agriculture, papeterie, leurs applications nombreuses en thérapeutique méritent un retour sur le devant de la scène [25].

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des

cations inter foliaires. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et de la thixotropie. Ils confèrent ainsi aux argiles des propriétés hydrophiles. En tant que matière première brute, l'argile est un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse. Le comportement des argiles dépend d'une manière générale de leur minéralogie, granulométrie et de leur histoire géologique [26,27].

I. 6. 2. 1. Structure :

La structure des argiles est en feuillet et chaque feuillet est constitué par une couche et chaque couche est formée par l'empilement de plans d'anions et de cation associer, des études montrent que ces couches ne sont que des chaines tétraédrique et octaédrique [28], par ailleurs les études en montre qu' il existe aussi un espace entre les feuilles s'appelle un espace inter foliaire ou un espace interlamellaire.

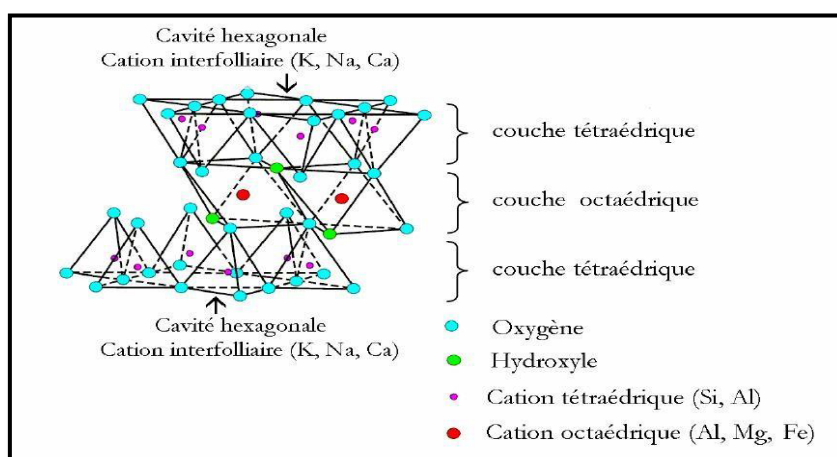


Figure. I. 4 : Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaires dans une argile (cas d'une smectite) [29].

I. 6. 2. 2. Classification :

La classification des minéraux argileux a fait l'objet de plusieurs théories en se basant sur des hypothèses telles que la porosité, le gonflement, l'activité...etc. Les grandes classes sont définies par leur épaisseur de feuillets [30] et aussi selon le nombre de couches octaédriques (O) et tétraédriques (T) [31].

Tableau I. 2. Classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces [32].

Groupe de minéraux Argileux	Espèce Minérale	Structure	
		T=couche de tétraèdres O=couche d'octaèdre	
Kaolinites	Kaolinite Halloysite Beidellite Nontronite	Minéraux à 2 couches T-O T-O	
Smectites	Montmorillonite Saponite Beidellite Nontronite	Minéraux à T-O-T	3 couches T-O-T
Illites Vermiculites Micas	Illite Vermiculites Muscovite Biotite	H ₂ O, cation	

Le feuillet élémentaire de la montmorillonite est formé par une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques.

Les nombreux minéraux argileux et groupes de minéraux argileux se différencient d'abord par l'empilement et le décalage de leurs feuillets élémentaires, ainsi que par la substitution des atomes isomorphes dans le réseau cristallin. Ainsi, dans les beidellites, les siliciums Si⁴⁺ sont partiellement substitués par des aluminiums Al³⁺, fer Fe²⁺ par des magnésiums Mg²⁺ [33]. La cohésion des couches élémentaires est assurée par les forces (assez faibles) de Van der Waals et des liaisons hydrogène dans le cas de la kaolinite.

L'illite et la montmorillonite ont la même structure cristalline mais elles diffèrent par le type et le nombre de substitutions [34]. L'espace entre les feuillets est plus important chez la montmorillonite que chez l'illite où des ions K⁺ plus gros se trouvent très proches des points de substitution et sont solidement insérés entre les feuillets et empêchent par conséquent le gonflement de cette argile. Les minéraux ayant de faibles déficits de charges et des cations échangeables de valences variables ne présentent qu'une faible attraction de feuillet en feuillet, ceci facilite la pénétration des molécules H₂O entre les feuillets en les écartant. Ainsi, les cations compensateurs sont mobilisables par des échanges réversibles avec les cations des solutions mises en contact avec l'argile [35].

I. 6. 2. 3. Modification des argiles :

I. 6. 2. 3. 1. La capacité d'échanges cationique :

En fonction de la nature du cation échangeable présent, il existe à l'état naturel deux types d'argiles:

- Les argiles sodiques, où le sodium est le cation échangeable majoritaire, elles ont un fort pouvoir de gonflement et d'adsorption.
- Les argiles calciques, où le calcium est le cation échangeable majoritaire, elles ont un pouvoir de gonflement et d'adsorption plus faible que les argiles sodiques.

Ces deux types d'argiles, éventuellement après un séchage à 80-90°C, sont simplement broyés avant leur commercialisation [36].

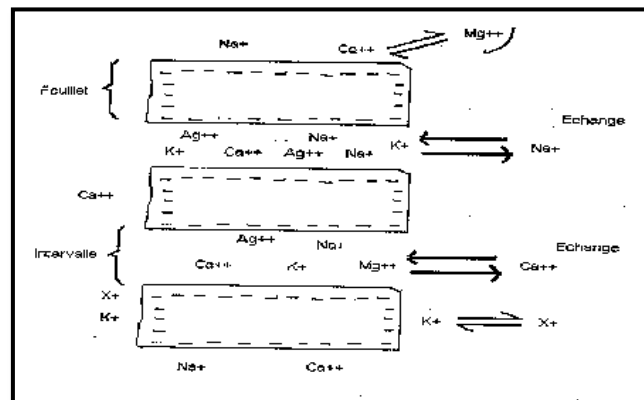


Figure I. 5 : Echange cationique sur les sites argileux.

I. 6. 2. 3. 2. Activation des argiles :

Afin d'améliorer les propriétés d'adsorption des argiles calciques, ces dernières sont le plus souvent activées par du carbonate de sodium puis séchées et broyées; on obtient ainsi des argiles calciques activées dont les propriétés sont égales ou supérieures à celles des argiles sodiques. Les propriétés de ces argile ainsi activées ou permutées sont moins stables dans le temps (3 à 18 mois) et dépendent de l'activation et des taux de magnésium, calcium et sodium. Ces différents types des argiles se présentent sous forme de poudre ou de granulés sphériques ou cylindriques. Elles ont des couleurs très variables allant du blanc pour les produits les plus purs au gris, beige ou vert pour les autres [36].

I. 6. 2. 3. 3. Les argiles intercalent :

I. 6. 2. 3. 3. 1. Intercalation :

L'intercalation est une insertion d'espèces chimique entre les feuillets des argiles qui voit le plus souvent son espace inter foliaire augmenté. Ceci se traduit alors par le déplacement des distances $d(001)$ observées par la diffraction des R.X.

I. 6. 2. 3. 3. 2. Le pontage :

Le principe du pontage est de prendre une argile gonflante et d'y insérer entre les feuillets des espèces cationiques d'une taille suffisante, atteignant parfois le double de l'épaisseur du feuillet intrinsèque. Ces espèces insérées doivent résister à l'augmentation de la température (**Figure I. 6**).

Les caractéristiques recherchées lors du pontage par les polymères cationiques sont les suivant :

- Un écartement des feuillets suffisamment important : celui-ci est lié à la stabilité thermique de l'argile, à la nature et à la taille du pilier.
- surface totale développée plus grande.
- Une microporosité importante.
- Et enfin une acidité développée qui peut être de force d'origine différente, (de Bronsted ou de Lewis) [38].

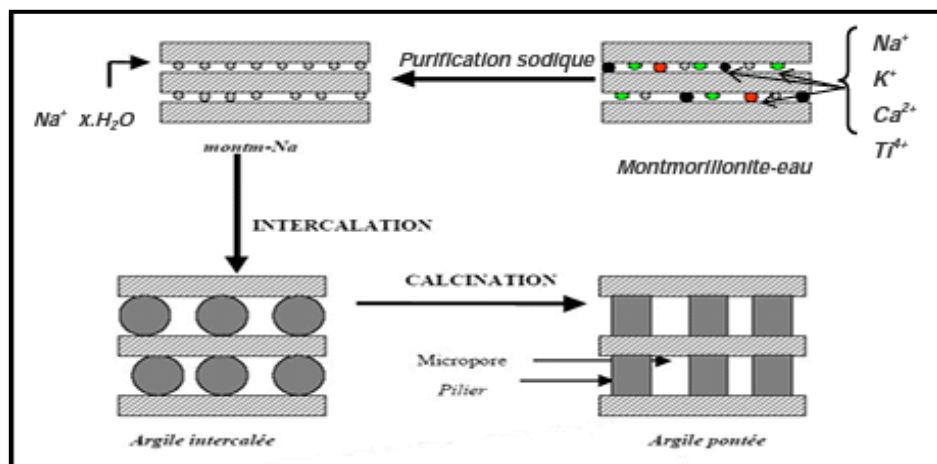


Figure I. 6 : Etape de purification sodique et d'intercalation.

I. 7. Les membranes et les procédés membranaires :

I. 7. 1. Introduction :

Les membranes sont des médias filtrants possédant une barrière sélective, qui selon le diamètre des pores retiendront des particules de tailles et de poids moléculaires différents. Elles assurent le transfert, d'un milieu vers un autre des espèces chimiques présentes en solution avec des vitesses différentes ce qui permet une séparation sélective. Sous l'effet d'un gradient de pression et d'une vitesse de circulation tangentielle [38].

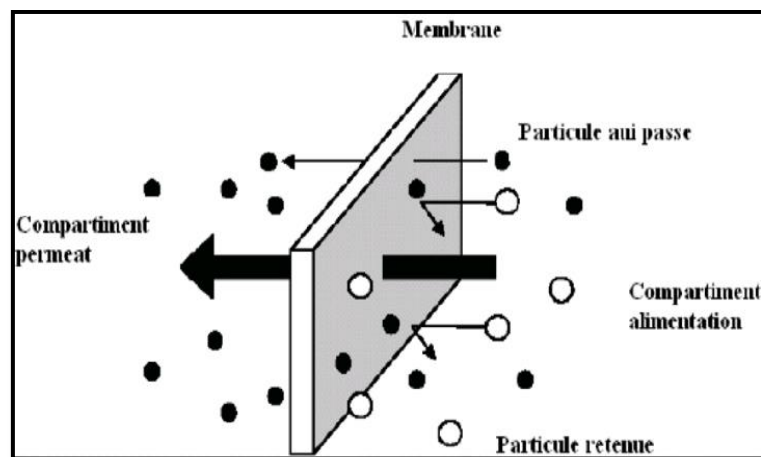


Figure I. 7 : Membrane sélective [39].

Les membranes sont utilisées dans des opérations de clarification et de concentration dans différents domaines tels que : l'agroalimentaire, la biotechnologie, la pharmacie, le traitement des eaux et des effluents [40].

I. 7. 2. Les types de membranes :

Traditionnellement, on parle de générations de membranes [41]. Il en existe trois:

- Membranes de 1^{ère} génération: elles sont de type organique à base d'acétate de cellulose et fabriquées à partir des années 60.
- Membranes de 2^{ème} génération: de type organique à base de polymères de synthèse.
- Membranes de 3^{ème} génération: de type minéral en carbone et oxyde d'aluminium et fabriquées à partir des années 80 essentiellement par la société SFEC.

Récemment, une membrane de 4^{ème} génération est apparue sur le marché, obtenue par greffage de couche organique sur des membranes minérales.

I. 7. 3. Structure des membranes :

Une membrane poreuse présente une structure semblable à une éponge avec des pores continus pouvant être interconnectés entre eux. Un pore est défini comme un interstice entre les constituants solides de la membrane.

I. 7. 3. 1. Membranes homogènes/hétérogènes :

Dans ce cas, c'est la morphologie de la membrane qui change. Les membranes homogènes sont constituées d'une seule et même phase. Les membranes organiques sont le plus souvent homogènes. Parmi les membranes hétérogènes, on distingue les membranes composites. Une membrane de structure composite est en général constituée au moins de deux couches de granulométrie et de porosités différentes. Une couche fine, assurant les propriétés séparatrices, supportée par une couche plus épaisse et poreuse qui assure une grande résistance mécanique et une faible résistance au passage du flux [42].

I. 7. 3. 2. Membranes denses/poreuses :

Le terme dense signifie une absence de porosité de dimension microscopique. Ces membranes ne présentent aucune porosité, ou alors il peut exister une porosité structurale liée à la structure même de la membrane. Les matériaux utilisés sont en général des polymères organiques, des verres, des métaux ou des polymères mixtes organiques/inorganiques. Ces membranes sont idéales pour des applications nécessitant une parfaite sélectivité, mais les flux de perméation sont faibles.

Les membranes poreuses comportent des pores dont la dimension est supérieure aux dimensions moléculaires. Ces pores sont classés en fonction de leur diamètre.

- Micropores, pour des diamètres inférieurs à 2 nm.
- Mésopores, pour des diamètres compris entre 2 et 50 nm.
- Macropores, pour des diamètres supérieurs à 50 nm.

I. 7. 3. 3. Membranes neutres/chargées :

Parmi les membranes répertoriées, certaines sont constituées de matériaux possédant des groupements fonctionnels en surface qui, lorsqu'ils sont mis au contact d'une solution aqueuse, vont présenter une charge surfacique [43]. Cette caractéristique est importante lorsque des solutions ioniques sont filtrées; contrairement aux membranes neutres, ces membranes chargées ont la propriété de retenir des solutés dont la taille est très inférieure au diamètre des pores de la membrane. On peut distinguer les membranes échangeuses d'ions classiques (denses) qui présentent une charge très élevée compensée par un contre ion mobile et les membranes minérales ou organiques présentant une charge de surface résiduelle.

I. 7. 4. Les techniques membranaires :

La particularité des techniques membranaires réside dans l'utilisation de la filtration tangentielle, où le fluide circule parallèlement à la membrane. Cette disposition autorise un traitement en contenu du liquide et supprime la formation de couches de colmatage.

Arbitrairement, les procédés membranaires sont classés en 4 familles selon la taille des particules qu'elles retiennent: la microfiltration (MF), l'ultrafiltration (UF), la nanofiltration(NF) et l'osmose inverse (OI)[41]. Ces techniques membranaires de séparation en milieu liquide agissent sous l'effet d'un gradient de pression [44]. Selon le type de procéder, les phénomènes d'interactions mis en jeu au cours du transfert différent (**Tableau I. 4**).

Tableau I. 3 : Principales caractéristiques des différents procédés de séparation membranaire [39].

	Procédés			
	Microfiltration	Ultrafiltration	Nanofiltration	Osmose inverse
Caractéristique de La membrane	Poreuse Convection 100à 1000 nm	Poreuse Convection 1 à 100 nm	Poreuse Solubilisation /diffusion + convection 1 à10 nm	Dense Solubilisation /diffusion
Perméation de	Solvants et espèce Dissoutes	Solvant, sels et petites molécules	Solvants, ions monovalents et petites molécules	Solvants
Rétention de	Particules, colloïdes	Macromolécules, colloïdes	Petites molécules (M>300g/mole) ions	Sels

I. 7. 5. Transfert de matière :**I. 7. 5. 1. Principe de la filtration :**

La simple filtration de solutions à travers une membrane chargée entraîne de nombreux phénomènes dont il est difficile de rendre compte au niveau macroscopique. Différentes théories ont été mises au point pour modéliser le transport de solution à partir des caractéristiques intrinsèques de la membrane. En ce qui concerne la membrane d'ultrafiltration et de microfiltration, l'existence de pores est admise par tous et les mécanismes de séparation sont conditionnés par l'effet de taille [45]. Pour les membranes de nano filtration, récemment mises au point, les pores ont un diamètre compris entre 0,5 et 2 nm.

I. 7. 5. 1. 1. Cas des membranes neutres :

La filtration est conditionnée par la taille de l'espèce filtrée par rapport au diamètre des pores de la membrane. Seules les particules dont la taille est supérieure au diamètre des pores seront retenues. En revanche, si la taille des particules est voisine du diamètre des pores, il intervient ce que certains auteurs ont appelé la diffusion empêchée [46]. La diffusion du soluté est fortement ralentie au sein des pores. Celle-ci s'affaiblit considérablement avec la diminution des diamètres de pores ce qui améliore la rétention.

I. 7. 5. 1. 2. Cas des membranes chargées :

En présence d'électrolytes, des interactions électriques s'ajoutent au phénomène décrit précédemment. Il s'agit des interactions entre les charges portées par le matériau à la surface des pores et les ions du soluté. Il en résulte une exclusion de donnant [47]:

- Le contre-ion de même charge que la membrane a tendance à être repoussé par la membrane.
- Le contre-ion de charge opposée à celle de la membrane est attiré par la membrane.

I. 8. Les rejets pétroliers :**I. 8. 1. Généralités :**

L'industrie pétrolière l'exploration, la production, et le raffinage du pétrole, ainsi que le traitement du gaz naturel génère des quantités importantes de rejets de tout sorte (solides, gazeux, et liquides). Ces rejets sont la source de différents types de pollution.

I. 8. 2. pollution industrielle :

La pollution est la dégradation d'un écosystème par l'introduction, généralement humaine, des substances dites 'polluants' ou de radiations altérant de manière plus ou moins importante le fonctionnement de cet écosystème. La pollution est généralement rencontrée sous trois types :

I. 8. 2. 1. Pollution de l'air :

D'après l'OMS, la pollution atmosphérique est la contamination de l'environnement intérieur ou extérieur par tout agent chimique, physique ou biologique qui modifie les caractéristiques de l'atmosphère. Ceci lieu lorsque divers gaz, gouttelettes et particules se trouvent dans l'atmosphère au-delà de leurs concentration normales et /ou y sont introduits par des sources anthropiques ou des phénomènes naturelles [48].

I. 8. 2. 2. Pollution des sols :

On distingue deux types de contaminations des sols : la pollution ponctuelle qui est une pollution provenant d'un site unique, et la pollution diffuse due à de multiples rejets de polluants dans le temps et dans l'espace.

I. 8. 2. 3. Pollution de l'eau :

Qui touche pratiquement toutes les eaux usées, ainsi que la pollution de réserves souterraines en eau.

I. 8. 3. Industrie pétrolière et son impact sur l'environnement :

Les activités humaines intensives qui utilisent les produits issus du pétrole et gaz ont pour effet de produire de gaz carbonique (7.1 milliards de tonnes de carbone par an), lequel est rejeté dans l'atmosphère et contribue au phénomène appelée 'effet de serre', par exemple les camions rejettent 79g de CO₂ par tonne et par kilomètre.

La production des carburants s'accompagne toujours de la production des eaux usées chargées en huiles et en graisses. En moyenne la production de chaque baril d'huile s'accompagne de la production de 3 à 5 barils d'eau au niveau mondial. L'eau est le fluide le plus largement produit par l'industrie pétrolière [50].

I. 8. 4. Pollution des eaux

Dans la catégorie des rejets liquides on distingue : les eaux huileuses ou chargées, les eaux de procédés, les eaux à forte salinité et les eaux non huileuses.

I. 8. 4. 1. Eaux huileuses ou chargées :

Elles représentent l'effluent général d'une industrie pétrolière et peuvent être subdivisées en deux groupes :

I. 8. 4. 1. 1. Eaux normalement huileuses (EH) :

- les drainages des stockages de brut ou de produits raffinés peuvent contenir jusqu'à quelques grammes par litre d'hydrocarbures en association, selon la dilution et la nature du produit stocké avec quelques mg/l de phénols [49].
- Les eaux pluviales tombées sur les unités, les postes de chargement, et les aires dallées.
- Les eaux de lavage des sols et les eaux provenant des vidanges des équipements, cuves ou réservoirs [49].

I. 8. 4. 1. 2. Eaux accidentellement huileuses (EAH) :

- Les purges des réfrigérations atmosphériques, à la suite de fuites d'échangeurs (produits lourds supérieurs à C5) [49].
- Les eaux pluviales tombées à l'extérieur des aires dallées [51].

I. 8. 4. 2. Eaux de procédés :

Les eaux de procédé entrent directement en contact avec les substances traitées, il s'agit des eaux de dessalage, les condensats de distillation, les eaux acides (la vapeur d'entraînement utilisée dans le craquage catalytique et l'hydrotraitement), ainsi que les eaux provenant de l'alkylation et le soufflage du bitume.

I. 8. 4. 3. Eaux à forte salinité :

Elles proviennent essentiellement des purges de déconcentration des circuits de refroidissement, et les purges des chaudières.

I. 8. 4. 4. Eaux non huileuses :

Les eaux non huileuses sont en général assez constantes et apportent une pollution organique dissoute faible, ce sont :

- Les eaux domestiques.
- Les eaux de laboratoires.
- Les boues des décanteurs ou décarburateurs d'eau d'appoint, et les eaux de lavage des filtres.

I. 8. 5. Composition des eaux polluées :

Les effluents issus de l'utilisation du pétrole contiennent beaucoup de produits chimiques à différentes concentrations. La composition exacte ne peut pas cependant être généralisée. Il est donc difficile de prévoir quels effets l'effluent peut avoir sur l'environnement [51].

I. 8. 5. 1. Phénols :

Les phénols sont des composées hydroxylés du benzène. Ils présentent une faible tendance à l'oxydation, se fixent peu et donnent un goût désagréable pour l'eau, mais ils ont un grand pouvoir de s'infiltrer. Les phénols sont biodégradables et se trouvent en faibles quantités.

I. 8. 5. 2. Métaux lourds :

Les études d'identification de toxicité des métaux lourds ont indiqué que le zinc peut être la cause primaire dans certains systèmes aquatiques contaminants.

I. 8. 5. 3. Hydrocarbures totaux :

Ces composés C_xH_y ont pour propriétés d'être apolaires ou peu polaires, d'avoir une solubilité dans l'eau variable, et d'être plus ou moins réactifs (affines) vis-à-vis de l'acide sulfurique. Leur biodégradabilité est aussi variable et encore mal connue.

I. 8. 6. Caractéristiques des eaux polluées :**I. 8. 6. 1. Paramètres Physiques :**

- **La température :** Il est important de connaître la température de l'eau avec une bonne précision. En effet, celle-ci joue un rôle dans la solubilité des sels et surtout des gaz, dans la dissociation des sels dissous donc sur la conductivité électrique, dans la détermination du pH, pour la connaissance de l'origine de l'eau et des mélanges éventuels,...etc.

- **La matière en suspension (MES) :** la pollution particulaire est due à la présence de particules de grande taille, supérieure à $10\mu\text{m}$, en suspension dans l'eau, et que l'on peut assimiler aux matières en suspension (MES). En fait, les matières en suspension ne sont des particules solides véritablement en suspension que dans des conditions moyenne d'écoulement des effluents correspondant à une vitesse minimale de 0,5 m/s.

I. 8. 6. 2. Paramètres Organoleptiques :

- **Turbidité :** la turbidité représente l'opacité d'un milieu trouble. C'est la réduction de la transparence d'un liquide due à la présence de matières non dissoutes. Elle est causée, dans les eaux, par la présence de matières en suspension (MES) fines, comme les argiles, les limons, les grains de silice et les microorganismes.
- **Couleur :** Une eau pure observée sous une lumière transmise sur une profondeur de plusieurs mètres émet une couleur bleu clair car les longueurs d'ondes courtes sont peu absorbées alors que les grandes longueurs d'onde (rouge) sont absorbées très rapidement.
- **Odeur :** la matière organique dissoute dans les eaux résiduelles (ER) de l'industrie pétrolière est toujours en décomposition, ce qui donne à ces eaux l'odeur de moisi.

I. 8. 6. 3. Paramètres Chimiques :

- **Potentiel Hydrogène (pH):** ce paramètre qui se mesure sur le terrain avec des bandelettes test ou un appareil pH-mètre, donne le degré d'acidité, la neutralité ou l'alcalinité d'une solution aqueuse.
- **Conductivité électrique :** La conductivité est la propriété que possède une eau de favoriser le passage d'un courant électrique. Elle est due à la présence dans le milieu d'ions qui sont mobiles dans un champ électrique. Elle dépend de la nature de ces ions dissous et de leurs concentrations. La conductivité électrique d'une eau est la conductance d'une colonne d'eau comprise entre deux électrodes métalliques de 1 cm^2 . L'unité de conductivité est le siemens par mètre (S/m).
- **Oxygène Dissous :** L'oxygène dissous est un composé essentiel de l'eau car il permet la vie de la faune et il conditionne les réactions biologiques qui ont lieu dans les écosystèmes

aquatiques. La solubilité de l'oxygène dans l'eau dépend de différents facteurs, dont la température, la pression et la force ionique du milieu.

- **Demande Chimique en Oxygène (DCO) :** la demande chimique en oxygène (DCO) est la quantité d'oxygène consommée par les matières existantes dans l'eau et oxydables dans des conditions opératoires définies.

Conclusion :

En définitive, les technologies les plus utilisées de nos jours pour le traitement d'eau polluée sont soit inefficaces face aux polluants biorécalcitrants, soit techniquement sophistiquées et coûteuses, notamment en termes énergétiques. Pour la plupart de ces techniques, elles ne sont pas véritablement adaptées aux pays à faibles niveaux économiques, notamment les pays de l'Afrique subsaharienne. Ces dernières ont besoin des techniques simples dans leurs mises en place, peu coûteuses et peu énergivores, pour faire face à la prolifération des polluants émergents dans les ressources en eau.

II. 1. Fabrication du charbon actif à partir des noyaux de dattes :**II. 1. 1. Introduction :**

Le palmier dattier (nom scientifique : *Phoenix dactilifera*) joue un rôle économique, social et écologique très important pour les peuples des régions arides et semi-arides. Il est directement ou indirectement source de vie, par la production des dattes et par les divers usages de ses sous-produits [52].

Le rejet de ces sous-produits constitue véritable perte économique puisqu'ils sont riches en éléments nobles pouvant être valorisés. Dans la majorité des pays producteurs de dattes, les noyaux sont jetés ou partiellement incorporés dans l'alimentation animale [53, 54].

II. 1. 2. Préparation des échantillons :**II. 1. 2. 1. Précurseur utilisé et échantillonnage :**

Dans le but d'une valorisation de sous-produits locaux, nous avons utilisé comme précurseur les noyaux de dattes de la région d'Ouargla (Deglet-Nour). Le noyau de dattes est une graine de forme allongée de grosseur variable dont le poids oscille autour d'un gramme. Ce dernier est facile à récupérer dans les industries de transformations technologiques ou biologiques des dattes ou à partir des écarts de triage[56].

Le charbon actif a été accordé un grand intérêt à son application dans différents domaines telle que le traitement des eaux [57].

La fabrication du charbon actif passe par deux étapes principales : traitement physique (carbonisation) et traitement chimique (par l'acide phosphorique).

II. 1. 2. 2. Pyrolyse des échantillons :

Après séparation des noyaux de dattes de la pulpe, ils sont lavés abondamment à l'eau distillée, mis à l'étuve à 105°C pendant 24 heures [58], puis carbonisés. La carbonisation est réalisée dans un four électrique préchauffé de type (Nabertherm) à la température de 800°C pendant 2 heures. Le produit obtenu a été broyé avec un broyeur puis tamisé avec différents diamètres. Le broyat retenu est conservé à l'abri dans des flacons fermés hermétiquement.

II. 1. 2. 3. Activation physique :

Elle peut s'effectuer sur un matériau déjà carbonisé, sous atmosphère inerte, par des agents oxydants tels que la vapeur d'eau [59, 60], CO₂ [61], l'air ou un mélange de gaz. L'agent activant oxyde les parties les plus réactives de carbone sous forme de CO ou de CO₂ [62].

La réaction d'activation a lieu dans le film de surface qui entoure la particule, c'est-à-dire là où la particule de charbon est en contact avec le courant réactionnel, à cet endroit la réaction est contrôlée par un processus de transfert de masse qui implique une diffusion du CO₂ vers le volume du gaz [63].

**II. 1. 2. 4. Activation chimique**

Dans cette étape, le broyat obtenu est traité chimiquement avec l'acide phosphorique: une masse de charbon m=100g, on ajoute 150ml d'acide phosphorique (H₃PO₄85% en poids). Ce traitement d'activation a pour but de développer et de moduler la structure poreuse du charbon et conduisent à une très forte augmentation de sa surface spécifique [59, 62].

La solution a été agitée pendant 10 heures, filtré puis lavage avec l'eau distillé jusqu'à l'obtention d'un pH =7,2, ensuite mise à l'étuve à 110°C pendant 24 heures. Puis on effectue la calcination à une température de 600°C pendant une heure. La méthode de fabrication du charbon actif (noir de carbone) est résumé dans l'organisme représenté par la (**Figure II. 1**).

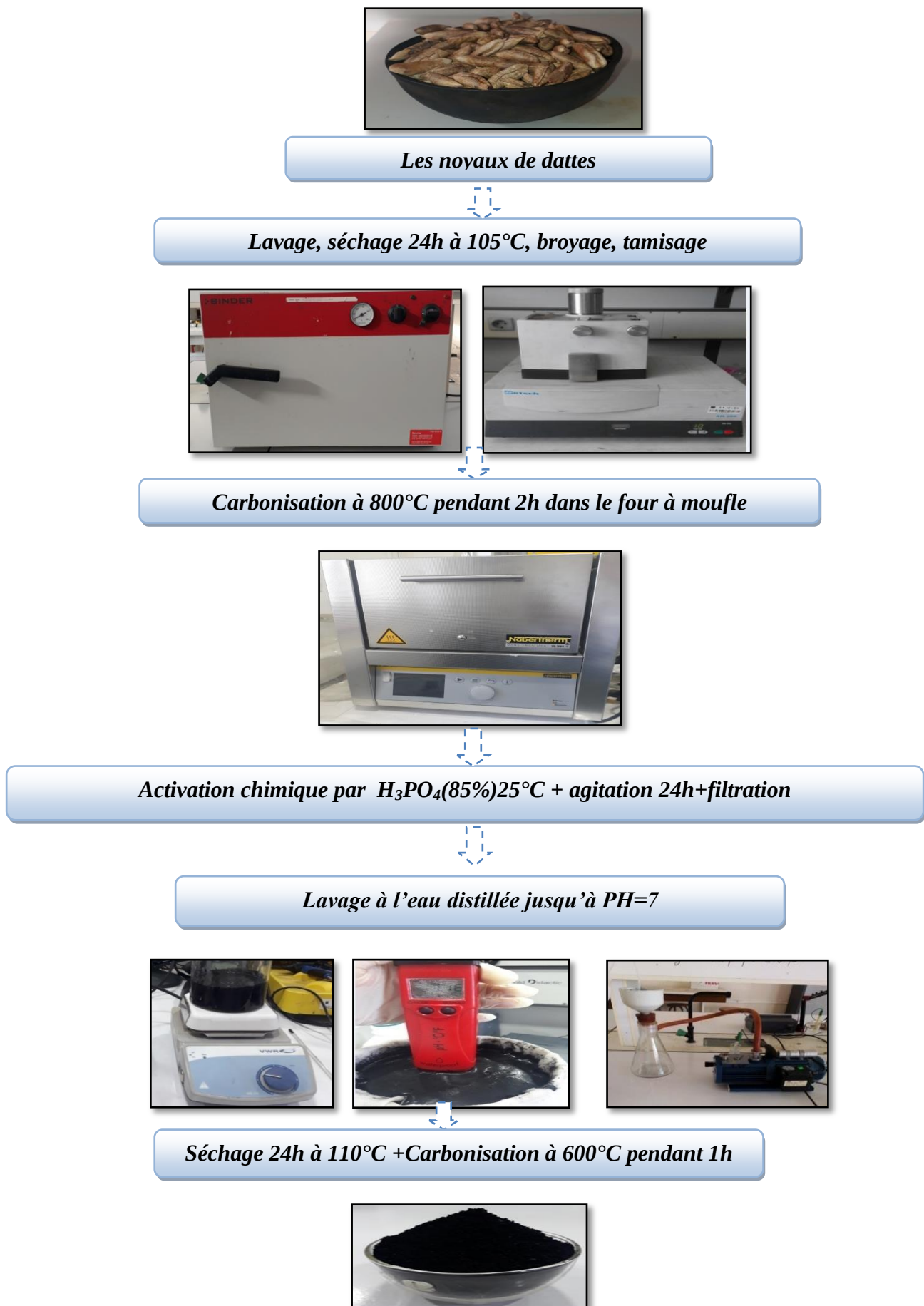


Figure II. 1 : Préparation préliminaire de la matière première.

II. 1. 3. Caractérisation physico – chimique de charbon :**II. 1. 3. 1. Détermination de pH :**

Dans un 50 ml d'eau distillée, on introduit 3g de charbon, on agite le mélange à l'aide d'un agitateur pendant 20 min .On laisse le mélange au repos pendant 24 heure puis on mesure son pH à l'aide d'un pH-mètre [65].

II. 1. 3. 2. Taux d'humidité :

Sécher un échantillon de 200 g de (m_0) dans une étuve à 105°C pendant 24 heures puis peser l'échantillon sec (m_1). L'humidité (H en % massique) est donnée par la formule suivante :

$$H (\%) = [(m_0 - m_1) / m_0] \times 100 \dots \dots \dots (2)$$

II. 1. 3. 3. Granulométrie :

L'analyse granulométrique permet de déterminer la répartition dimensionnelle en poids des éléments d'une roche meuble, autrement dit, elle permet la séparation des différentes classes d'éléments. La granulométrie est l'étude de la répartition des éléments selon leur taille, dans le cas d'un matériau. Pour des poudres fines, on utilise une granulométrie laser: la poudre est convoyée par de l'eau ou par de l'air et passe dans un faisceau laser. Le laser diffracte sur les particules. La mesure des diamètres de particules est comprise entre 0,02 et 2000 microns (en fonction du préparateur d'échantillons de dispersion). Un préparateur d'échantillons de dispersion est connecté à un banc optique. Il est équipé d'une cassette cellule de mesure codifiée, automatiquement reconnue par le système qui se configure pour fonctionner avec le préparateur d'échantillons de dispersion. La suspension ainsi obtenue est introduite dans une granulométrie de type (Mastersizer 2000 Ver 4.00).



Figure II. 2 : Appareil de mesure granulométrique.

II. 2. Modification et purification de l'argile :

Les argiles brutes doivent être soumises à une préparation adaptée aux exigences de leur utilisation. Le traitement de l'argile naturelle consiste, non seulement, à la débarrasser de toutes les phases cristallines (quartz, feldspath, calcite,), mais aussi remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations de sodium (homo-ionisation sodique).

II. 2. 1. Le choix de l'argile :

L'argile employée dans ce travail (**Figure II. 3**) provient du gisement de Hammam Bouhrara (Maghnia) qui est situé au Nord-ouest de l'Algérie, le gisement est exploité actuellement par l'entreprise nationale des produits miniers non ferreux et des substances utiles (ENOF). C'est une argile de couleur blanche, et une composition diversifiée en oxydes avec la prédominance de SiO_2 et Al_2O_3 comme le montre la fiche technique (**Annexe**).



Figure II. 3 : L'argile de Maghnia.

II. 2. 2. Purification de l'argile :

II. 2. 1. Traitement physique :

Du point de vue pratique, ce procédé de purification consiste à disperser une masse de 45g d'argile non pure dans 3l d'eau distillé puis on maintient le mélange obtenu (argile- eau distillé) sous agitation à l'aide d'un barreau magnétique à $T=25^\circ\text{C}$ pendant 3h.

A ce stade, les particules ne flocculent plus mais ils sont sous forme de suspension, la suspension est laissée au repos pendant 6 heures pour que la sédimentation puisse avoir lieu, après les 6 heures de repos, 15cm de la suspension au-dessus du sédiment sont soigneusement siphonnés.

II. 2. 2. 2. Traitement chimique :

Pour la purification de l'argile, une quantité de 10% est dispersée dans de l'eau distillée, le mélange est porté à agitation pendant 8 heures pour homogénéiser la solution, mais à la 7ème heure d'agitation, 5% (25ml) d'une solution de chlorure de sodium NaCl(1N) est ajouté à la solution. Cet ajout va permettre d'avoir une décantation rapide.

A la fin de l'agitation, on obtient une solution colloïdale qu'on verse dans des éprouvettes de 2L et on laisse reposer pendant une nuit, ce qui permet un gonflement des feuillets de l'argile.

On transvase la solution dans 2 fioles et on ajoute à chacune 250ml de NaCl (1N) puis on poursuit l'agitation pendant 8 heures et on laisse décanter toute une nuit. Après une nuit de décantation, on remarque l'apparition d'un liquide surnageant. Ce dernier va être pipeté puis remplacé par une solution de NaCl. Le mélange est agité pendant 8heures puis décanté pendant une nuit. On répète cette opération de sodification 5 fois. Cette répétition permet d'assurer un échange ionique complet des cations échangeables dans l'argile et que cette dernière est bien sodifiée.



Figure II. 4: Traitement chimique par NaCl.

Après avoir achevé l'étape de sodification, on passe au lavage afin d'éliminer l'excès de NaCl. Pour cette étape, le surnageant n'est plus remplacé par du NaCl mais par de l'eau distillée. Le mélange est ensuite agité pendant 4 heures, puis soumis à une décantation. L'application est répétée plusieurs fois jusqu'à ce que la séparation de la phase aqueuse devienne difficile, en fin mis à l'étuve pendant 24h puis broyage.

II. 2. 3. Préparation de l'argile pontée :

II. 2. 3. 1. Préparation de la solution pontante :

Cette solution est préparée en titrant une solution de nitrate ferrique $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0,43 M, par une solution basique (NaOH) 0,75 M. Le titrage est effectué avec un débit discontinu de $1 \text{ ml} \cdot \text{mn}^{-1}$. Afin d'éviter la complexation locale des hydroxydes de fer au cours du titrage, le mélange est

homogénéisé par un agitateur. A la fin du titrage, la solution obtenue est soumise à l'obscurité pour maturation. Ainsi, nous avons examiné, suivi et contrôlé quotidiennement l'évolution de la couleur, et le pH, en fonction du temps de vieillissement de cette solution.



Figure II. 5: Préparation de la solution pontante.

La solution pontante à base de fer est préparée selon les conditions mentionnées données dans le (**Tableau II. 1**) :

Tableau II. 1: Caractéristiques de la solution pontante.

Symbole	Rapport molaire	Temps de vieillissement
$\text{Fe}_x(\text{OH})_y$	$\text{OH/Fe} = 2$	10 jours

II. 2. 3. 2. Pontage de l'argile purifiée (Montmorillonite sodique) :

Des suspensions de mont-Na de concentrations généralement égales à 0,5 %, initialement bien homogénéisées pendant une heure sont titrées goutte à goutte (8 ml. min^{-1}) à l'aide d'une pompe péristaltique, par des solutions pontantes sous agitation rapide et permanente.

A la fin de titrage, nous laissons les montmorillonites en contact avec les polycations métalliques pendant environ 24 heures dans le but d'assurer une bonne insertion. Après plusieurs lavages à l'eau et filtration sous vide, les complexes sont séchés dans une étuve à 60°C pendant 24 heures à l'abri de toute contamination extérieure surtout par les produits organiques volatils.

II. 2. 4. Caractérisation physico-chimique de l'argile :**II. 2. 4. 1 Mesure du pH :**

Agitation de 5 g de l'argile avec 100 ml d'eau distillée pendant 5 minutes. Après 1 heure de repos, le pH du surnageant est mesuré à l'aide d'un pH mètre.

II. 2. 4. 2. Taux d'humidité :

On sèche un échantillon de 10g de l'argile (m_0) dans une étuve jusqu'à ce que son poids reste constant (24 heures à 105°C) puis pesé l'échantillon séché (m_1). L'humidité (H en % massique) est donné alors par la formule suivante :

$$H(\%) = [(m_0 - m_1) / m_0] \times 100 \dots \dots \dots (3)$$

$m_0(g)$: la masse initiale

$m_1(g)$: la masse sèche

II. 2. 4. 3. Indice de gonflement :

On remplit une éprouvette graduée de 100ml avec l'argile jusqu'à 10ml (V_1), ensuite on ajoute l'eau distillée jusqu'à 100ml. Après 48 heures, on note le volume de gonflement (V_2).

$$K(\%) = (V_2 - V_1) / V_1 \dots \dots \dots (4)$$

II. 2. 4. 4. La colloïdalité :

On introduit 4g de l'argile en suspension dans 100ml d'eau distillée, on ajoute 0.2g de MgO pour permettre la défloculation. Après une agitation de 5min, le mélange est placé dans une éprouvette graduée, après 24 heures, on mesure le volume V (ml) occupé par le surnageant. La colloïdalité (C%) est mesurée suivant la formule :

$$C(\%) = 100 - V \dots \dots \dots (5)$$

II. 2. 4. 5. Détermination de la perte au feu (PAF) :

On prend la masse (m_1) de l'argile modifiée déjà séchée dans l'étuve à 100°C est introduite dans le four. Augmentée progressivement la température est progressivement à 1000°C et la maintenir fixe pendant 1heure, laissé refroidir puis faire une pesée (m_2).

La valeur de la perte au feu est donnée par la relation suivante :

$$\text{PAF}(\%) = [(m_1 - m_2) / m_1] \times 100 \dots \dots \dots (6)$$

II. 2. 4. 6. Analyse minéralogique (DRX) :

Les analyses minéralogiques ont été effectuées avec un diffractomètre (Philips PW 1710, France) alimenté par un courant de 40KV sous une intensité de 40mA et en mode de balayage pas à pas en utilisant un rayonnement Cu KA Ni-filtré (1,5406 Å); grand angle spectres des rayons X ont été enregistrés avec un D 500, permettant le traitement des résultats obtenus ainsi que le tracé des spectres.



Figure II. 6: Appareil de mesure Philips PW 1710.

Les spectres sont réalisés soit sur poudre, soit sur lame orientée dans le cas particulier de l'analyse de phases minérales argileuses ($< 2\mu\text{m}$). Dans le premier cas, la réflexion permet d'accéder, en l'absence de toute orientation préférentielle, à toutes les raies (hkl). Dans le second cas, la poudre est compactée sur une surface plane, les plaquettes des minéraux argileux se déposent parallèlement à cette surface (perpendiculaire à l'axe structural c). Ainsi, un diffracto-gramme effectué sur une lame orientée ne montrera que les raies (00l) correspondants aux plans structuraux perpendiculaires à l'axe.

II. 3. Elaboration du support membranaire :

II. 3. 1. Préparation de la pâte céramique:

Pour l'obtention d'un support céramique poreux (membrane) et résistant, l'ajout des additifs organiques est nécessaire aux matières premières (argile et charbon actif). Plusieurs essais sont effectués pour la préparation des pâtes avec différents types d'additifs à proportions variables. Les compositions des pâtes céramiques utilisées sont portées dans le (**Tableau II. 2**).

Tableau II. 2:Composition chimique des pâtes dans les différents essais [72].

Essais	CA en poudre (%)	Argile en poudre (%)	Liant	Gélifiant	Plastifiant organique	Solvant	Type de préparation de la pâte
			Amidon (%)	Cellulose (%)	Glycérine (%)	Eau (%)	
1 ^{er} essais	5	81	6	4	4	100	Le mélange est porté en agitation pendant 24 heures
						50	
						25	
2 ^{ème} essais	10	76	6	4	4	100	Le mélange est porté en agitation pendant 24 heures
						50	
						25	

La première étape effectuée pour tous les essais est le mélange à sec, des additifs organiques avec la poudre argileuse et le CA tout en gardant le même ordre d'introduction des composés, l'argile en premier suivie par le CA , le liant puis le gélifiant et en dernier le plastifiant organique.

II. 3. 2. Mise en forme de la pièce céramique (membrane) :

Après un temps de vieillissement, la pâte est étalée sous forme de disque de 3 mm de diamètre et 2,5 mm d'épaisseur. Ces disques sont laissés à l'air libre pendant 48 heures pour sécher.

II. 3. 3. Frittage de la pièce céramique :

Avant d'effectuer le frittage des pièces céramiques, les additifs organiques doivent être éliminés par un traitement thermique à la plus basse température, cette étape est très délicate car elle

peut créer de nombreux défauts qui affectent la structure finale de la pièce, formation des fissures et même éclatements, pour cela un programme de cuisson est mis au point pour l'élimination de ces additifs (**Figure II. 7**).

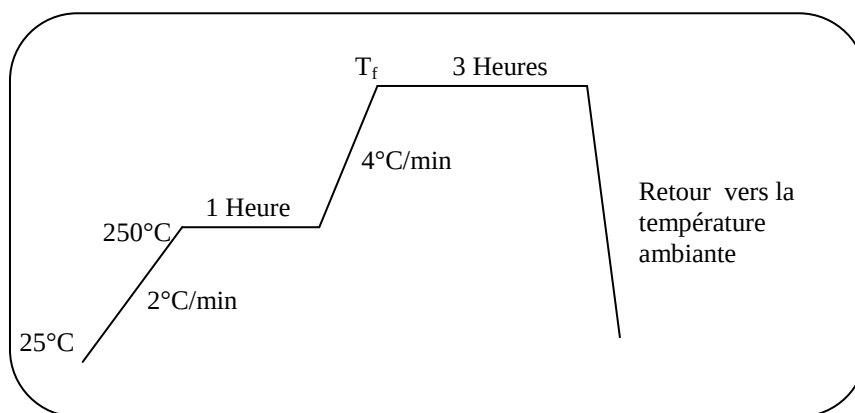


Figure II. 7: Programme thermique des pastilles ($T_{\text{finale}} = 500^\circ\text{C}$) [72].

Entre 25°C et 250°C, c'est la partie où la matière organique est détruite avec l'élimination de l'eau hygroscopique, un palier d'1heure est maintenu pour assurer la disparition totale de ces éléments. Pour éviter l'apparition de microfissure lors du dégazage provenant de la combustion de la matière organique, la vitesse de chauffage est fixée à 2°C/min ; entre 250°C et T_f la vitesse de chauffage est légèrement augmentée, elle est de 4°C/min, mais toujours lente pour arriver à la température finale de frittage.

II. 3. 4. Traitement par la filtration membranaire :

L'unité de filtration comprend un Büchner et une fiole à vide. La membrane se fixe sur une plaque-support amovible située entre le Büchner et la fiole.

L'eau à analyser est déposée dans le Büchner (50 à 250 ml). L'aspiration de l'eau à analyser et son passage à travers le filtre est assurée par une pompe à vide branchée. Le filtrat (l'eau traité) est récupéré dans la fiole à vide.

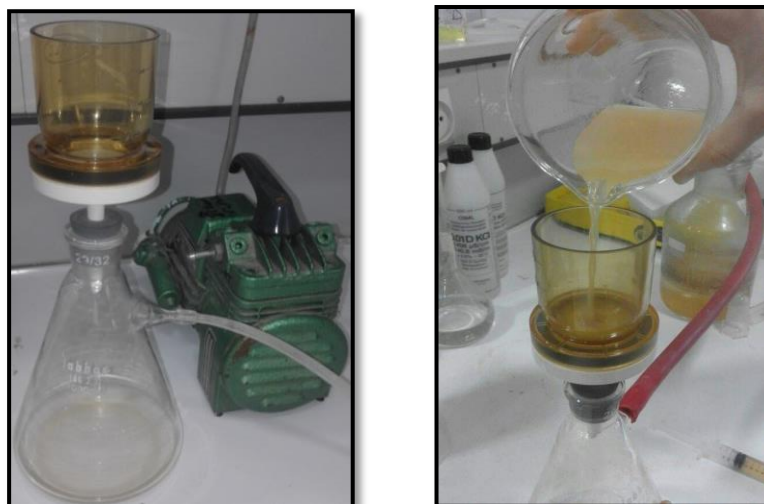


Figure II. 8: Méthode de traitement par les membranes.

II. 4. Les méthodes physiques de caractérisation des membranes :

II. 4. 1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge :

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre à transformée de Fourier de type "Safasmonaco"; piloté par un micro-ordinateur muni d'un logiciel de $400-4000\text{ cm}^{-1}$. La préparation des échantillons consiste à mélanger 1mg du produit solide, sec et finement KBr pur sèche à 150°C . Le mélange est broyé puis compressé sous vide à température ambiante, à l'aide d'une pastilleuse. On obtient ainsi des pastilles solides et transparentes prêtes pour l'analyse.



Figure II. 9 : Appareil de l'IR.

II. 4. 2. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (M.E.B) :

Le microscope électronique utilisé est un microscope de modèle quanta 650 filament en tungstène (W). Cette technique représente la caractérisation de base pour les échantillons céramiques préparés. Elle permet l'observation de la présence ou de l'absence de défauts à la surface du support et de l'état de frittage. Le principe de cette technique consiste à envoyer sur la

surface à étudier un faisceau d'électrons ; les atomes de l'échantillon libèrent des électrons secondaires de plus faible énergie. Ceux-ci sont traités par un détecteur et produisent l'image de la surface de l'échantillon sur un écran de contrôle.

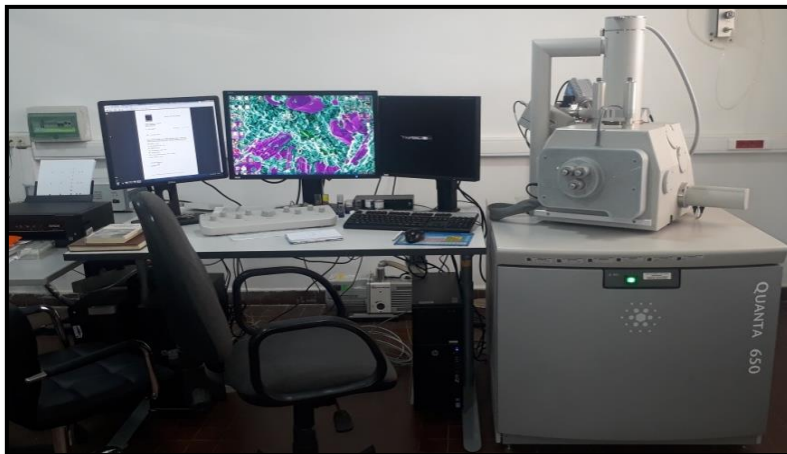


Figure II. 10: Appareil de MEB.

II. 5. Caractérisation d'un rejet pétrolier industriel :

Les eaux huileuses pétrolières avant leur acheminement vers le réseau de rejets doivent passer par une section d'analyses, afin d'identifier les contaminants majeurs contenus dans ces eaux, ces analyses sont basées en général sur plusieurs méthodes de dosage, d'extraction, et de chromatographie.

Une eau de rejet récupérée à la sortie du bassin de déshuilage située à Hassi R'mel, est analysée en détail afin de déterminer les propriétés physico-chimiques et les polluants majeurs.

II. 5. 1. Site d'échantillonnage du rejet :

L'étude a été réalisée sur le rejet qui provient de la station de déshuilage du champ de Hassi R'mel. La mise en service de la station est le 17 Mars 2001 ; elle est réalisée par la société Algérienne de Réalisation de projets Industriels SARPI [64].

Le rôle de la station consiste à collecter toutes les eaux industrielles rejetées à partir des modules de traitement de gaz et des centres de traitement d'huile CTH et les injecter dans des puits abandonnés ou dans des puits bourbiers. Le traitement se fait au niveau de trois stations de déshuilage implantées dans les Zones centre, nord et sud. La (**Figure II. 11**) représente l'aspect du rejet à la sortie de déshuileur.



Figure II. 11 : Rejet à la sortie du déshuileur.

II. 5. 2. Analyses détaillées du rejet :

Différentes analyses du rejet brut sont réalisées au laboratoire de la Division Technologique et développement de **SONATRACH**, en utilisant le manuel interne pour les modes opératoires [65].

II. 5. 3. Paramètres organoleptique :

Couleur : l'eau de rejet est caractérisée par une couleur orange clair avec un film orange foncé (couche d'huile) à sa surface.

Odeur : cette eau est caractérisée par une forte odeur.

II. 5. 4. Paramètres physico-chimique :

II. 5. 4. 1. Potentiel d'hydrogène :

Prélever à l'aide d'une pipette une prise d'essai de 50 ml et l'introduire dans un bécher propre puis rincer abondamment l'électrode avec l'eau distillée et Placer le bécher sous agitation magnétique ensuite introduire l'électrode dans la solution à analyser et lire la valeur affichée par le potentiomètre (**Figure II. 12**).

II. 5. 4. 2. Conductivité électrique et l'oxygène dissous

Rincer abondamment la sonde à l'eau distillée avant utilisation et presser la touche power de l'appareil puis introduire la sonde dans la solution à analyser et immerger l'extrémité et agiter la sonde verticalement pour chasser les bulles d'air, attendre jusqu'à la stabilisation avant de faire la lecture (**Figure II. 12**).

II. 5. 4. 3. Turbidité :

Mettre en marche le turbidimètre 2100N en appuyant sur la touche POWER, verser 25 ml d'eau à analyser dans la cellule et placer la dans le puits de mesure, fermer le capot et lire la première valeur indiquée sur l'afficheur en NTU.

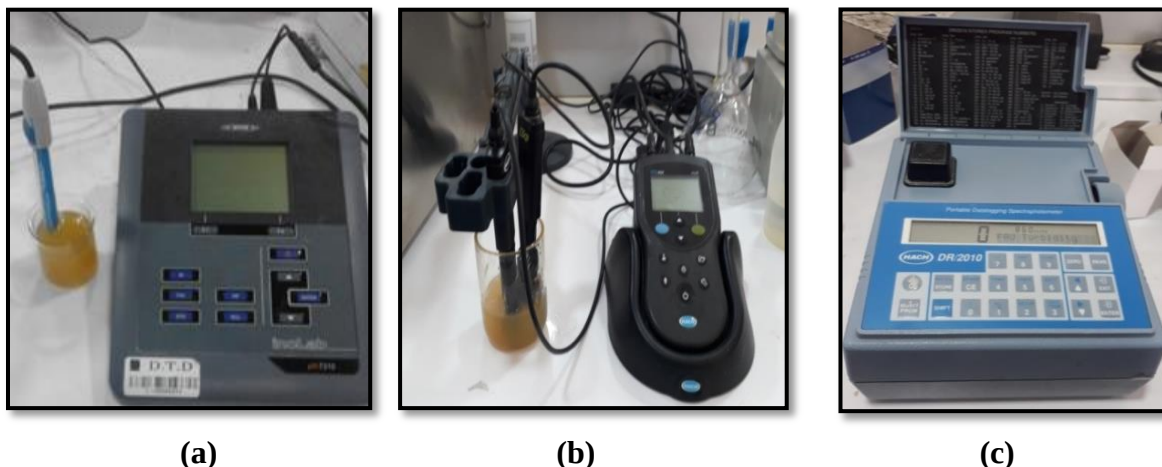


Figure II. 12 : L'équipement utilisé pour les paramètres physico chimique.

(a) Le pH mètre, (b) le conductimètre (c) la turbidimètre.

II. 5. 5. Cations et anions majeurs :

II. 5. 5. 1. Dosage des chlorures :

Prélever une prise d'essai de 10 ml d'eau à analyser diluée 10 fois et l'introduire dans un bêcher, ajouter 5 gouttes d'indicateur et mettre le bêcher sous agitation ensuite titrer à l'aide de la solution d' AgNO_3 jusqu'à apparition d'une coloration rouge brun puis noter le volume d' AgNO_3 affiché sur le dosimètre (**Figure II. 13**).

La concentration en ion Cl^- est donnée par la formule :

$$[\text{Cl}^-] \text{ en mg/l} = \text{DVN } 35,45710^3 / \text{PE} \dots \dots \dots (7)$$

D : nombre de dilution.

V : volume en ml d' AgNO_3 nécessaire au titrage

N : normalité de la solution d' AgNO_3 .

$35,457 \cdot 10^3$: masse atomique du calcium en mg.

PE : prise d'essai de l'eau à analyser en ml.

II. 5. 5. 2. Dosage du calcium :

Prélever 20 ml d'eau à analyser après une dilution de 10 fois et les introduire dans un bêcher, ajouter dans le bêcher 5 ml de solution de NaOH, et quelque gouttes de triéthanolamine pour masquer l'effet du fer puis introduire un pincé de CALCON, mettre sous agitation et titrer avec la solution d'EDTA jusqu'au virage de la coloration du rose au bleu puis noter le volume V_1 affiché sur le dosimètre (**Figure II. 13**).

La concentration en ion Ca^{2+} est donnée par la formule :

$$[\text{Ca}^{2+}] \text{ en mg/l} = DV_1 N \frac{40,08 \cdot 10^3}{\text{PE}} \dots \dots \dots (8)$$

D : nombre de dilution.

V_1 : volume d'EDTA versé en ml

N : normalité de la solution d'EDTA.

$40,08 \cdot 10^3$: masse atomique du calcium en mg.

PE : prise d'essai de l'eau à analyser en ml.

II. 5. 5. 3. Dosage du calcium + magnésium :

Prélever 20ml d'eau à analyser après une dilution de 10 fois et les introduire dans un bêcher, ajouter quelque goutte de TEA pour masquer l'effet de fer et verser dans le bêcher 5 ml de la solution tampon ensuite ajouter 4 à 5 gouttes de l'indicateur coloré et mettre sous agitation ,titrer à l'aide de la solution d'EDTA jusqu'au virage de la couleur rouge brunâtre au bleu puis noter le volume V_2 d'EDTA versé (**Figure II. 13**).

La concentration en ion magnésium est donnée par la formule :

$$[\text{Mg}^{2+}] \text{ en mg/l} = D(V_2 - V_1) N \frac{24,32 \cdot 10^3}{\text{PE}} \dots \dots \dots (9)$$

D : nombre de dilution.

V : volume en ml d' AgNO_3 nécessaire au titrage

N : normalité de la solution d'EDTA.

$24,32 \cdot 10^3$: masse atomique du magnésium Mg en mg. PE : prise d'essai de l'eau à analyser en ml.

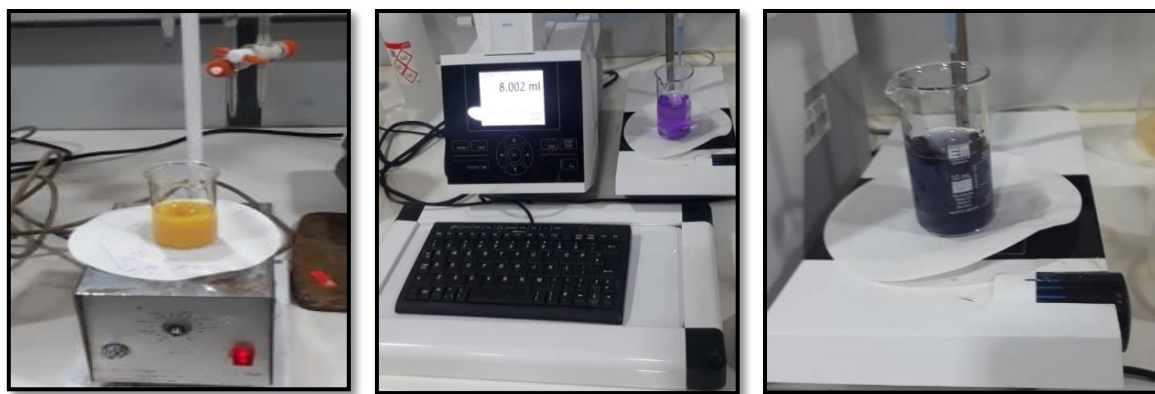


Figure II. 13 : Dosage de chlorure, de calcium et de calcium magnésium.

II. 5. 6. Paramètre indicateur de pollution :

II. 5. 6. 1 Dosage des nitrates :

Mettre en marche le DR1900 en appuyant sur la touche POWER, choisir le programme LCK nitrate 340 .Presser alors : SELECTION, l'affichage indique : mg/l NO_3^- rendre le tube LCK et le remplir avec 0.2 ml de l'échantillon , agiter bien le contenu de tube et déclencher le chronomètre et attendre pendant un temps de réaction de 15 min, Placer le tube dans le DR 1900 puis presser MESURE l'affichage indique le résultat en mg/l de NO_3^- .

II. 5. 6. 2. Dosage des nitrites :

Mettre en marche le DR1900 en appuyant sur la touche POWER, choisir le programme LCK nitrite 342 .Presser alors : SELECTION, l'affichage indique : mg/l NO_2^- rendre le tube LCK et le remplir avec 0.2 ml de l'échantillon puis agiter bien le contenu de tube et déclencher le chronomètre et attendre pendant un temps de réaction de 10 min, placer le tube dans le DR 1900 ensuite presser MESURE l'affichage indique le résultat en mg/l de NO_2^- .



Figure II. 14 : Différents réactifs LCK des indicateurs de pollution et le DR 1900.

II. 5. 7. Détermination des matières en suspension MES :

Peser le filtre avant utilisation. Mettre en marche le dispositif de filtration sous pression et placer le filtre puis verser la prise d'essais (100 ml) sur le filtre ensuite prendre le filtre après avoir terminé la filtration et le sécher dans l'étuve à 100°C pendant 1 heure puis le peser.

Le taux de MES exprimé en mg/l est donnée par la formule :

$$\text{MES (mg/l)} = (m_2 - m_1)10^3 / \text{PE} \dots \dots \dots (10)$$

m_1 : la masse du filtre vide en mg.

m_2 : la masse du filtre plein en mg.

PE : le volume de la prise d'essai à analyser en ml.

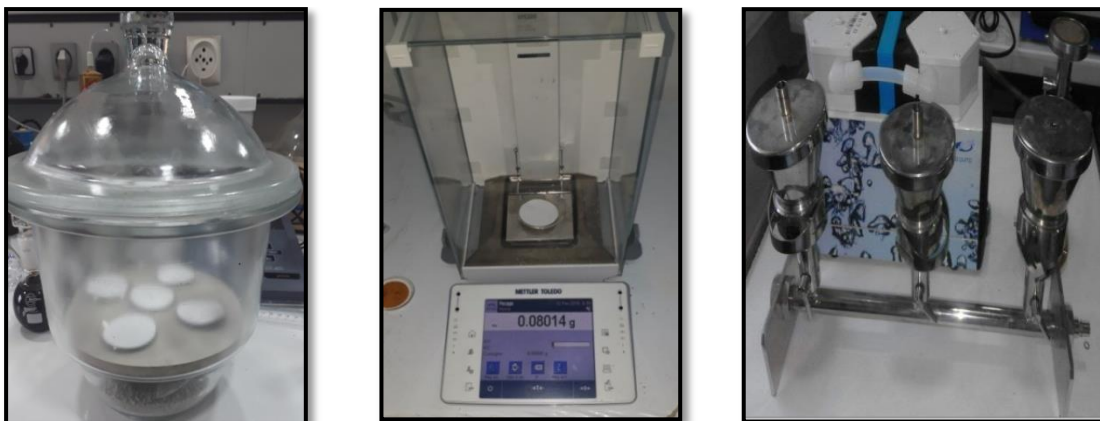


Figure II. 15 : Détermination des matières en suspensions MES.

II. 5. 8. Détermination de la demande chimique en oxygène DCO :

Homogénéiser l'échantillon à analyser en agitant pendant 2 min : allumer le thermo réacteur et préchauffer à 150°C ensuite agiter le tube LCK014 bien, ouvrir et remplir le tube avec 0.5 ml d'échantillon à analyser, fermer hermétiquement le bouchon du tube et mélanger le contenu en tenant le tube par le bouchon puis placer le dans le réacteur et laisser le pendant 15 minutes et mettre en marche le DR 1900 en appuyant sur la touche POWER, choisir le programme DCO 014. L'affichage indique les résultats en mg/l de DCO.

II. 5. 9. Détermination de l'indice d'hydrocarbure

Refroidir l'échantillon jusqu'à environ 10°C pour éviter toute perte en argent d'extraction par évaporation puis prendre 900 ml d'échantillons et ajouter 50 ml d'une solution mère diluée 10 fois (solution fille) composé des produits n-décane (C_{10}), n tétracontane (C_{40}), et l'agent d'extraction (hexane). Passer le barreau dans la bouteille d'échantillon et mettre en agitation fort pendant 30 minutes puis retirer le bouchon et le remplacer par le micro séparateur. Ajoutez suffisamment de l'eau distillée pour assurer la récupération de la couche d'agent d'extraction et la transférer dans une colonne de purification ensuite ajouter à la phase organique 2 g de Na_2SO_4 pour enlever tout ce qui est humidité ainsi que 2 grammes de Florisil pour éliminer tout ce qui est produits apolaire, ajouter 20 ml d'hexane séparés en 2 fois pour nettoyer tout ce qui est résidu de matière organique. Concentrer l'échantillon avec un flux d'azote jusqu'à atteindre un niveau de 1ml puis mettre l'échantillon dans des cellules spéciales et les faire passer dans le chromatographe en phase gazeuse CPG.

Les étapes détaillées du mode opératoire de la détermination de l'indice des hydrocarbures sont donnés dans la (Figure II. 16).



Figure II. 16 : Mode opératoire de l'indice de HC.

II. 5. 10. détermination des métaux lourds par spectrométrie par torche à plasma :

La spectrométrie par torche à plasma est une méthode physique d'analyse chimique permettant de doser la quasi-totalité des éléments simultanément.

Lancer la configuration de l'équipement en fonction des éléments à analyser. Faire passer les standards (sont deux solution diluées de l'acide nitrique à différents facteurs de dilution) de plus

petit au plus grands et le blanc étalon (c'est la solution à 0.5% de HNO_3), ensuite l'échantillon après avoir rincé le système avec la solution blanc, deux solutions étalons se révèlent suffisantes pour vérifier la courbe d'étalonnage (la valeur supérieure et la valeur inférieure). Commencer l'analyse de l'échantillon. Analyse la solution d'étalonnage de vérification et la solution du blanc de la gamme d'étalonnage tous les dix (10) échantillons et les deux autres éléments restants (cadmium Cd et le plomb Pb) peuvent être intégrés dans la même méthode d'essai (**Figure II. 17**).



Figure II. 17 : Equipement des métaux lourds.

II. 6. Traitement par adsorption sur charbon actif en poudre CAP :

II. 6. 1. Détermination du temps optimal de contact entre le rejet et le CAP :

Verser 3l du rejet dans le b cher et le placer sur l'agitateur, Ajouter 1.2 gramme du charbon actif en poudre. Puis faire un prélèvement de 1l chaque 2h. Laisser décanter environ 20 min et commencer à filtrer.

Pour qu'on puisse déterminer le temps d'équilibre de l'adsorption sur le CAP ; on a choisir de contrôler les paramètres importants tels que l'indice des hydrocarbures, la DCO.

II. 6. 2. Effet de la variation de la masse du CAP sur l'adsorption :

A l'aide d'éprouvette mesurer 50 ml de rejet et verser dans le b cher. Faire cette étape 6 fois puis peser des quantités de 100, 200, 300, 400, 500 et 600 mg de CAP. Placer les 6 b chers sur ses positions sur la plaque multiple ensuite ajouter les différentes doses de CAP dans les b chers et laisser le mélange en contact pendant 4 heures. A la fin de 4 heures arrêter l'agitation et laisser les b chers en étapes de décantation pendant 24 heures puis filtrer les solutions et conserver les dans des fioles.

La masse optimale du charbon actif en poudre (CAP) est recherchée en suivant l'évolution de certains paramètres (Masse du CAP (mg) ; Conductivité (mg/l) ; O₂ (mg/l) ; Turbidité (NTU) ; MES (mg/l)).

II. 6. 3. optimisation des conditions d'adsorption :

Remplir le bécher avec 2L de l'échantillon conservé déjà à 4 °C (frais). placer le bécher sur l'agitateur et allumer la plaque chauffante, laisser la température du rejet augmente jusqu'à 25°C. A l'aide de la balance peser une quantité de 4g de CAP et ajouter au bécher, laisser le en contact pendant 4 heures. A la fin de temps de contact arrêter l'agitation et couvrir le bécher bien et laisser le pour le mélange se décante. Après les 24 h on voit clairement la décantation de CAP au fond du bécher et la formation de la couche huileuse à la surface de l'eau qui est claire puis filtrer le mélange doucement sans faire perturber les phases formées.

II. 7. Traitement par adsorption sur l'argile :

II. 7. 1. Détermination du temps optimal de contact entre le rejet et l'argile :

Verser 20 ml du rejet dans le bécher puis mettre sous l'agitation. Ajouter 0.4 gramme de l'argile ensuite faire un prélèvement chaque 20 min puis laisser décanter environ 20 min et commencer à filtrer.

II. 7. 2. Effet de la variation de la masse de l'argile sur l'adsorption :

Dans le but d'examiner l'influence de la masse d'adsorbant, nous avons varié la quantité d'adsorbant, en gardant le volume d'eau usée (20 ml).

A l'aide d'éprouvette mesurer 20 ml de rejet et verser dans le bécher. Faire cette étape 6 fois. Peser des quantités de 0.02- 0.05- 0.1- 0.2- 0.4- 0.6 g de l'argile. Placer les 6 béchers sur ses positions sur la plaque multiple ensuite ajouter les différentes doses d'argile dans les béchers et laisser le mélange en contact pendant 1 heure.

II. 7. 3. Optimisation des conditions d'adsorption :

Remplir le bécher avec 2l de l'échantillon conservé déjà à 4°C (frais) et placer le bécher sur l'agitateur. Allumer la plaque chauffante et laisser la température du rejet augmente jusqu'à 25°C. A l'aide de la balance peser une quantité de 2g d'argile et ajouter au bécher, laisser le en contact pendant 4 heures. A la fin de temps de contact arrêter l'agitation et couvrir le bécher bien et laisser le pour le mélange se décante, cette étape dure 8 heures. Après les 8 h on voit clairement la décantation de l'argile au fond du bécher et la formation de la couche huileuse à la surface de l'eau qui est claire puis filtrer le mélange doucement sans faire perturber les phases formées.

III. Résultats de Caractérisations physico – chimiques des adsorbants :

III. 1. Charbon de noyaux de dattes :

III. 1. 1. Résultat de caractérisation physico – chimique :

Les résultats physico-chimiques du charbon actif sont déterminés dans le tableau ci-dessous :

Tableau III. 1 : Caractérisations physico- chimiques du charbon actif.

Température	pH CP	pH du CA	Taux d'humidité (%)
20	9.25	7	4

III. 1. 2. Analyse granulométrique de charbon brute :

La stabilité des matériaux, leur réactivité chimique, leur opacité, leur fluidité et leur résistance sont affectées par la taille et les caractéristiques des particules qui les composent.

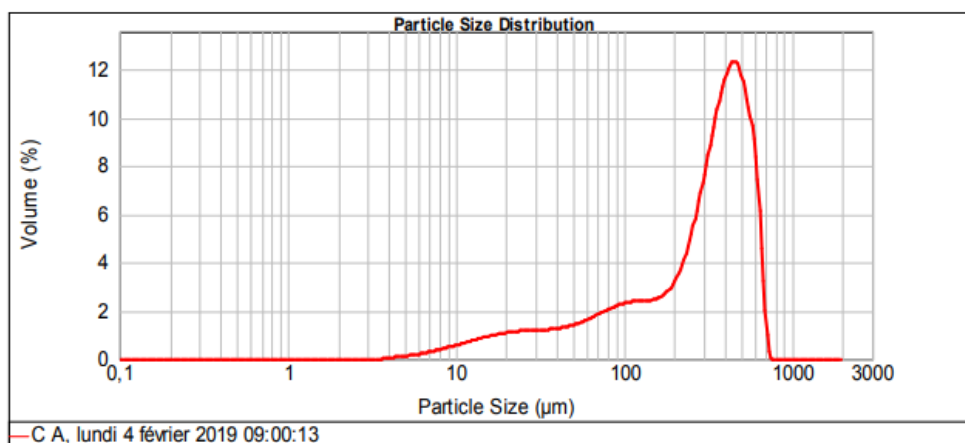


Figure III. 1 : Distribution granulométrique de la poudre du charbon actif.

Les propriétés physiques en particulier le diamètre des particules, déterminent les performances d'adsorption du charbon actif à éliminer les matières organiques. Ainsi, le CA présente une granulométrie intéressante, puisque le pourcentage du carbone qui existe dans le charbon varie en fonction des diamètres de grains, plus ils sont faibles plus le pourcentage du carbone augmente [55].

L'analyse montre une distribution présentant un point maximum, qui est centré à environ 450 µm. Il a une large surface externe et une faible profondeur de diffusion ce qui engendre une vitesse d'adsorption très rapide [27]. Cette poudre présente des tailles de grains plus grandes dans la pratique, différents types d'équipement sont utilisés pour réduire la taille des particules en fonction du type de matériau, de la distribution de taille des particules initiales et de la distribution finale désirée.

III. 2. L'argile de Maghnia :

III. 2. 1. Caractérisations physico – chimiques :

Les résultats physico-chimiques de l'argile sont déterminés dans le tableau ci-dessous :

Tableau III. 2: propriétés physique de l'argile de Maghnia.

Propriétés	Argile
pH	9.78
H%	6 %
IG%	4%
C%	58%
PAF%	6.9%

On remarque aussi que le pH est basique et cela est dû aux sels solubles basiques comme les carbonates et les bicarbonates alcalins ou les silicates qui entrent généralement dans la composition des argiles. La colloïdalité est très élevée par contre l'indice de gonflement est très faible, cela est dû à la finesse des particules.

III. 2. 2. Préparation de l'argile pontée :

La solution pontante à base de fer préparée est mise à l'abri de la lumière. Nous l'avons examiné et avons suivi quotidiennement l'évolution du pH et de la couleur en fonction du temps de vieillissement de cette solution. Les valeurs correspondantes sont données dans le (**Tableau III. 3**).

Tableau III. 3 : Les différentes caractéristiques de la solution pontant à base de fer.

Jours	1	2	3	4	5	7	8	9	10
pH	13,25	13,29	11,88	11,99	11,92	12,04	11,99	12,13	11,94
Couleurs	Très sombre 								Marron claire 

Le temps de maturation de la solution est fixé à 10 jours pour permettre la formation totale des polycations ($\text{Fe}_x(\text{OH})_y$). On constate également que le pH de la solution est quasiment constant et toujours basique.

III. 2. 3. Analyse par granulométrie :

La stabilité des matériaux, leur réactivité chimique, leur opacité, leur fluidité et leur résistance sont affectées par la taille et les caractéristiques des particules qui les composent.

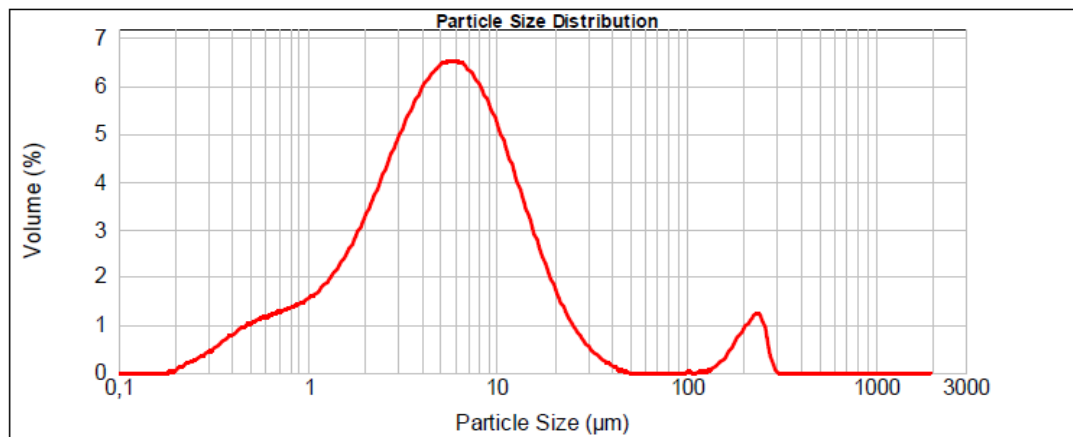


Figure III. 2 : Courbe de distribution des grains de l'argile.

Deux populations concernent l'argile de Maghnia: une dominante dont les particules possèdent un diamètre à 6µm, une autre plus discrète dont les particules présentent un diamètre de 250 µm. Les résultats de la granulométrie montre que le diamètre médian D(50) est 5.093 µm. La réduction de la taille des particules de l'argile peut s'effectuer de différentes façon. Dans la pratique des céramiques, différents types d'équipement sont utilisé pour réduire la taille des particules en fonction du type de matériau, de la distribution de taille des particules initiales et de la distribution finale désirée. Dans le domaine des céramiques, on distingue une réduction de taille par le procédé de broyage. Le broyage s'applique aux particules dont la taille varie du mm à quelques centaines de µm et il permet d'en réduire la taille jusqu'à des valeurs comprises entre 1 et 50µm (broyeur à boulets, billes ou galets). Enfin, le broyage fin permet d'obtenir des particules de taille submicroniques, typiquement entre 0.1 et 1µm de diamètre. La taille des particules de la majorité du volume en général est jugée intéressante. Cette taille et cette distribution permet à la poudre finale issue du mélange des matières premières d'avoir une plus grande énergie de surface libre et, par conséquent, influe sur la température de frittage et la densification du produit final.

III. 2. 4. Composition minéralogique par diffraction des rayons x :

Les spectres de la diffraction des rayons X ont été obtenus sur la fraction la plus fine) à cause du fait que les phénomènes observés sont largement contrôlés par les particules de l'argile. Des analyses chimiques de l'argile calcique montrent que, les principaux constituants minéralogiques sont : la silice SiO₂ : 64.2 % et l'alumine Al₂O₃ : 17,25 %.

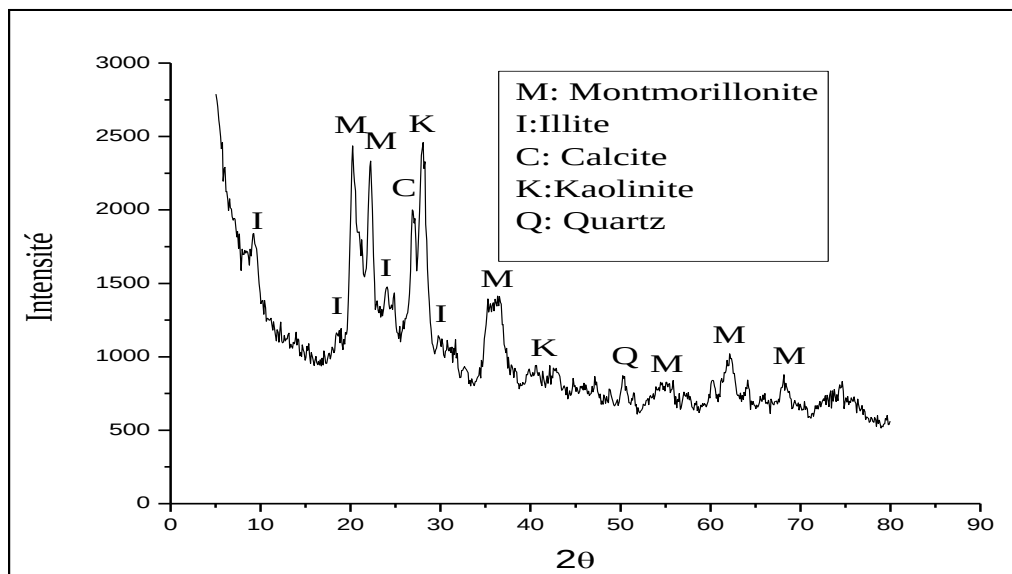


Figure III. 3: DRX de l'argile de Maghnia.

Le spectre DRX de la (Figure III. 3) montre une prédominance de la montmorillonite avec de faibles quantités d'impuretés cristallines (minéraux non argileux), la présence du quartz en faible quantité limite la plasticité du mélange, la présence de la calcite agit comme fondant dans le matériau céramique pendant la cuisson, des traces de kaolinite et d'illite qui augmentent la plasticité du mélange.

III. 3. Caractérisation du support membranaire

III. 3. 1. Sélection des membranes par aspect visuel

Après avoir effectué les deux essais pour la mise en forme des pièces céramiques (support membranaire), une première sélection a été effectuée après séchage.

1^{er} essai :

Figure III. 4 : Les pièces composites de l'essai 1 à 5% CA et température de cuisson 500°C.

100% : L'aspect est non homogène et plusieurs fissures sont observées car la quantité du solvant est trop élevée.

50% : Dans ce pourcentage on obtient les meilleures pièces composites qui ont un aspect compact, homogène.

25% : Pendant l'élaboration et la mise en œuvre de ces pièces on a remarqué que l'argile était trop sèche et le coulage dans le moule en plâtre était difficile. On classe l'aspect de fracturation du plus grand au plus petit comme suit : peu de glycérine et de solvant.

- La pièce céramique de 100% eau se casse lors du frittage.
- Les pièces céramiques de 50 %, sont toutes compactes et homogènes.
- Les pièces céramiques de 25 % eau sont compactes avec aspect non homogène avec existence d'une couche noire à l'intérieur.

2^{ème} essai :

Figure III. 5 : Les pièces composites de l'essai 2 à 10% CA et température de cuisson 500°C.

100% : L'aspect est non homogène et plusieurs fissures sont observées car la quantité du solvant est trop élevée.

50% : Les pièces céramiques sont compactes avec aspect non homogène et existence d'une couche noire au centre de la membrane.

25% : Les pièces céramiques sont brûlées.

On note que toutes les pièces composites frittées à 500°C avec un pourcentage de CA à 5% et ajout de solvant à 50% ont été retenues, car leur aspect est homogène, et ne présente pas de fissure. L'adsorption des solutés en solution aqueuse est une méthode expérimentale assez simple mais son interprétation reste complexe, on trouve cependant des revues très complètes à ce sujet. Le charbon actif et l'argile sont les adsorbants les plus fréquemment employés dans les traitements et l'épuration des eaux, en raison de leurs capacités d'adsorption, leurs surface spécifique, leurs structures microporeuses et leurs affinités pour les composés organique [66,67]. Donc on a justifié par cette étude que la combinaison des deux matières : Organique et inorganique est réalisable pour donner des membranes composites avec des pourcentages précises de l'argile (81%) et CA (5%).

III .4 . Résultats des caractéristiques du rejet brut :

La caractérisation physico-chimique de rejet pétrolier brut de Hassi R'mel sont données dans le (**Tableau III. 4**).

Tableau III. 4: Analyses détaillées du rejet brut.

Paramètre	Avant traitement	Norme nationale	OMS
Couleur	Jaune	Incolore	Incolore
Odeur	Forte	Inodore	Inodore
PH	3.4	5.5-8.5	6.5-8.5
Température (C°)	20	35	<30
Conductivité (mS/cm)	140.5	-	-
Turbidité (NTU)	957	5	-
O ₂ dissous (mg/l)	10.12	-	-
Cl ⁻ (mg/l)	1239.869	-	200
Ca ²⁺ (mg/l)	1282.88	-	75
Mg ²⁺ (mg/l)	234.25	-	50
NO ₃ ⁻ (mg/l)	18.9	-	<1
NO ₂ ⁻ (mg/l)	10	-	1
MES (mg/l)	270	120	<20
DCO (mg/l)	4080	-	<90
Indice d'HC (mg/l)	31.44	10	-
Cr (mg/l)	0.494	0.5	-
Cu (mg/l)	0.364	0.5	-
Fe (mg/l)	0.570	3	-
Mn (mg/l)	8.200	1	-
Ni (mg/l)	0.0037	0.5	-
Zn (mg/l)	8.366	3	-
Cd (mg/l)	1.070	0.2	-
Pb (mg/l)	9.290	0.5	-

III. 4. 1. Température :

Il est primordial de connaître la température d'une eau. En effet elle joue un rôle très important dans la solubilité des sels et surtout des gaz. Elle agit sur le métabolisme de croissance des microorganismes vivant dans l'eau. La valeur de la température de eau usée brute est de 20°C, elle est inférieure à 30°C, considérée comme valeur limite de rejet direct dans le milieu récepteur [68].

L'évaluation de la pollution d'une eau usée brute ce fait d'après la détermination d'un certain nombre de paramètre physico-chimique caractérisant cette eau usée.

III. 4. 2. pH :

Le pH a un rôle capital pour la croissance des microorganismes ce dernier à un pH acide de 3.4; La croissance des microorganismes affectée.

III. 4. 3. Conductivité :

La conductivité électrique est probablement l'un des simples et des plus importants des paramètres pour le contrôle de la qualité des eaux usées. Elle traduit le degré de minéralisation globale, elle nous renseigne sur le taux de salinité.

D'après le résultat obtenu on observe une forte conductivité électrique (140.5 mS/cm) ce qui indique que notre échantillon a une forte minéralisation.

III. 4. 4. Turbidité :

La turbidité d'une eau est due à la présence des matières en suspension finement divisées: argile, limons, grains de silice, matières organiques, etc. L'appréciation de l'abondance de ces matières mesure son degré de turbidité. La valeur de la turbidité est (957 NTU), ceci permet de conclure que l'eau de rejet de Hassi R'mel dépasse les normes de rejets algérienne donc l'eau est classée comme étant très trouble.

III. 4. 5. Matières en suspension :

La présence des matières en suspension dans les effluents liquides (domestiques, industriels et agricoles), en quantité dépassant la norme recommandée 35 mg/l, peut entraîner le colmatage du sol dont les conséquences sont néfastes pour les cultures. La valeur enregistrée est de 270 mg/l.

III. 4. 6. Nitrites et nitrates :

Les teneurs de nitrites et nitrates enregistrées pour notre rejet est de 10 mg/l et 18.9 mg/l. Les nitrates ont une toxicité indirecte par le fait qu'ils se transforment en nitrites, en ce qui concerne la toxicité à long terme.

III. 4. 7. Oxygène dissous :

La concentration de l'oxygène dissous est de (10.12 mg/l) ce résultat se traduit par la forte charge organique.

III. 4. 8. Demande chimique en oxygène :

D'après les résultats nous remarquons que l'effluent présente une valeur de DCO très élevée. Elle est égale à (4080 mg/L).

III. 4. 9. Indice d'Hydrocarbure :

L'échantillon présente une teneur en hydrocarbures supérieure à la norme avec un indice d'HC 31,44 mg/l.

III. 4. 10. Dureté :

Une eau est dite douce ou dure selon sa charge en calcium et en magnésium. Nous remarquons que l'eau de Hassi R'mel présente une valeur de 758°f qui est supérieure à 15°f; l'eau trop dure a pour inconvénients d'entartrer les canalisations et un usage plus important de détergents pour le lavage.

III. 4. 11. Le chlore :

La teneur en chlorure est très forte par rapport à la valeur maximale souhaitable pour l'OMS (200 mg/l).

III. 4. 12. Les métaux lourds :

Les analyses ont dévoilé une forte teneur en métaux lourds dans le rejet, surtout en plomb presque 9 mg/l, en manganèse avec une teneur qui dépasse les 8 mg/l et en zinc avec une teneur de 8 mg/l. Le Chrome, Cuivre, Nickel et le fer Ces valeurs trouvées sont dans les normes des rejets. Le cadmium avec 1 mg/L. Cette valeur reste proche de la valeur limite de rejet directe.

III. 5. Techniques de traitement du rejet pétrolier par le CAP :**III. 5. 1. Détermination du temps optimal de contact entre le rejet et le CAP :**

Tableau III. 5: Variation de l'indice HC, DCO en fonction de temps de contact entre le rejet et le CAP.

Temps de contact (h)	indices d' HC (mg/l)	DCO (mg/l)
0	1,9538	4080
2	0,0959	1200
4	0,0741	1050
6	0,0523	880

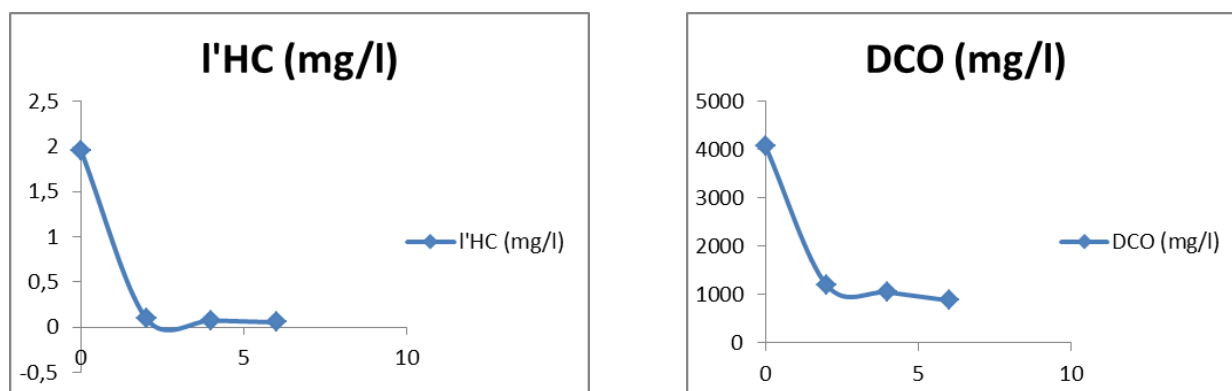


Figure III. 6 : Indice d'HC en fonction de temps de contact et DCO en fonction du temps de contact.

D'après la (Figure III. 6), on note une diminution de l'indice d'HC, DCO avec le temps de contact due à l'adsorption sur charbon actif, jusqu'à atteindre le temps d'équilibre de quatre heures suite à la saturation du charbon actif.

III. 5. 2. Effet de la variation de la masse du CAP sur l'adsorption :

La masse optimale du charbon actif en poudre(CAP) est recherchée en suivant l'évolution de certains paramètres (Tableau III. 6).

Tableau III. 6 : Variation des paramètres en fonction de la masse du CAP.

Masse du CAP (mg)	Conductivité (mg/l)	O ₂ (mg/l)	Turbidité (NTU)	MES (mg/l)
0	140.5	10.12	957	270
100	13.8	9.99	587	128
200	123.5	9.92	431	104
300	120.8	9.89	416	83
400	116.7	9.87	381	60
500	115.7	9.86	371	58
600	114.2	9.85	361	56

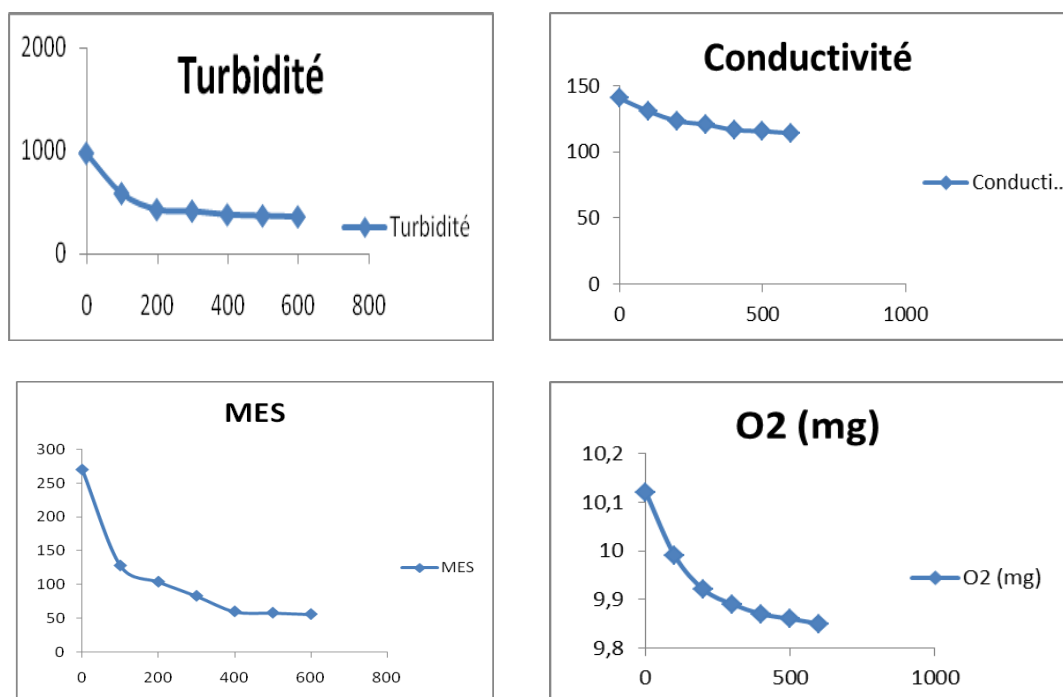


Figure III. 7 : Conductivité en fonction de masse de CAP, turbidité en fonction de masse de CAP, MES en fonction de masse de CAP et O2 dissous en fonction de masse de CAP.

D'après la (Figures III. 7), on remarque une diminution des paramètres Conductivité, O2 dissous, turbidité et MES dans le rejet avec l'augmentation de la masse du CAP qui favorise l'adsorption par la présence élevée des sites actifs. La saturation des sites donne la masse optimale du CAP de 400 mg.

III. 8. Techniques de traitement du rejet pétrolier par l'argile

III. 8. 1. Détermination du temps optimal de contact entre le rejet et l'argile :

Tableau III. 7: Variation des paramètres en fonction du temps de contact entre le rejet et l'argile.

Temps (min)	Cr (mg/l)	Pb (mg/l)
5	0.359	5.093
30	0.376	5.354
60	0.417	6.788
240	0.485	8.401
280	0.480	8.400

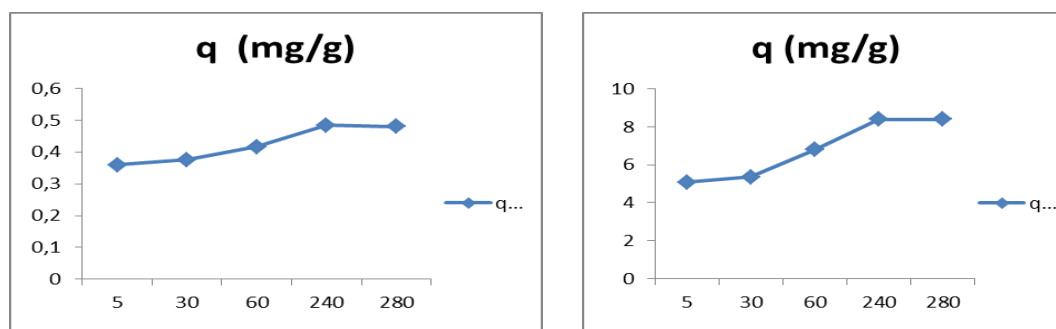


Figure III. 8: L'influence de temps de contact sur l'adsorption de Cr et de Pb.

Les résultats obtenue montre que la capacité d'adsorption des métaux lourds suivants (Cr, Pb) augmente en fonction du temps du contact jusqu'à atteindre un palier de saturation. La capacité d'adsorption en fonction du temps est presque stable entre un temps de 5 min et 60 min, puis elle évolue jusqu'à un temps de 240 min puis stabilise.

III. 8. 2. Effet de la variation de la masse de l'argile sur l'adsorption :

Tableau III. 8: Variation des paramètres en fonction de masse de contact entre le rejet et l'argile.

Masse (g)	q Cr (mg/L)	q Fe (mg/L)	q Pb (mg/L)	q Zn (mg/L)
0.02	0.495	0.571	9.287	8.323
0.05	0.496	0.578	9.138	6.798
0.1	0.472	0.27	8.704	5.904
0.4	0.482	0.09	8.894	5.34
0.6	0.482	0.09	8.894	5.33

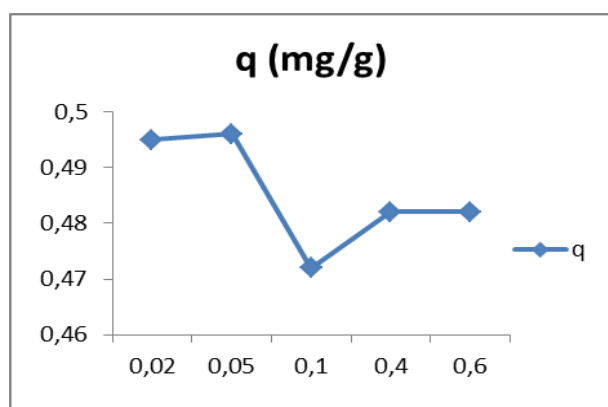


Figure III. 9: Influence de la masse d'adsorbant sur l'adsorption de Cr.

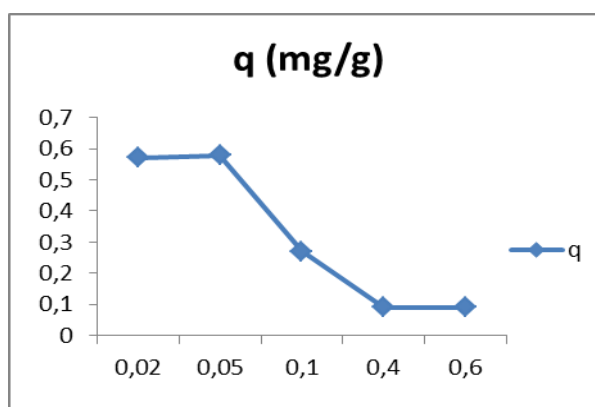


Figure III. 10: Influence de la masse d'adsorbant sur l'adsorption de Fe.

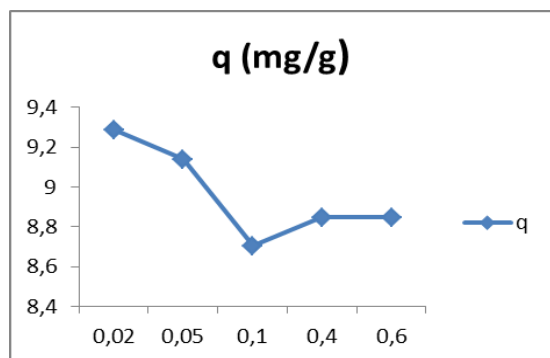


Figure III. 11: Influence de la masse d'adsorbant sur l'adsorption de Pb.

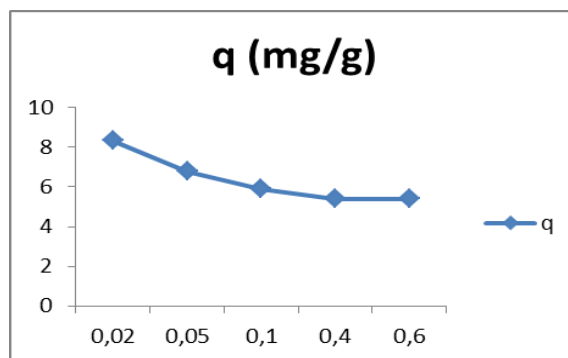


Figure III. 12: Influence de la masse d'adsorbant sur l'adsorption de Zn.

La masse de l'adsorbant est aussi un facteur important dans le processus d'adsorption des métaux lourds suivants (Cr, Fe, Zn, Pb). L'effet de ce facteur a été étudié en faisant varier la masse de (0.02 à 0.6g). Les résultats représentés sur les (**Figures III. 9, 10,11, 12**) indiquent que la masse optimale de l'adsorbant est 0.02g et que la capacité d'adsorption diminue avec l'augmentation de l'adsorbant. Ceci explique par la formation d'un film et colmatage des pores de l'adsorbant.

III. 7. Caractérisation par MEB des membranes par couplage fenton :

Le balayage microscopique effectué sur les différentes membranes avant et après traitement par couplage fenton-adsorption.

Les deux images (a) et (c) montrent l'existence de plusieurs pores qui sont fortement hétérogènes désignant la perméabilité des membranes [70], en conséquence, le nombre de sites actifs pour lesquels peuvent se fixer éventuellement les molécules de la charge polluante.

Cependant ce n'est pas le cas après traitement, les images (b) et (d), en effet après adsorption des polluants, un changement de la structure des membranes a été observé, elle semble avoir une surface rugueuse des pores parce qu'ils sont partiellement couverts par des molécules des polluants.

La (**Figure III.13**) donne les quatre clichés du MEB a,b,c et d des pourcentages 5 et 10% en CA des membranes avant et après traitement avec l'effluent.

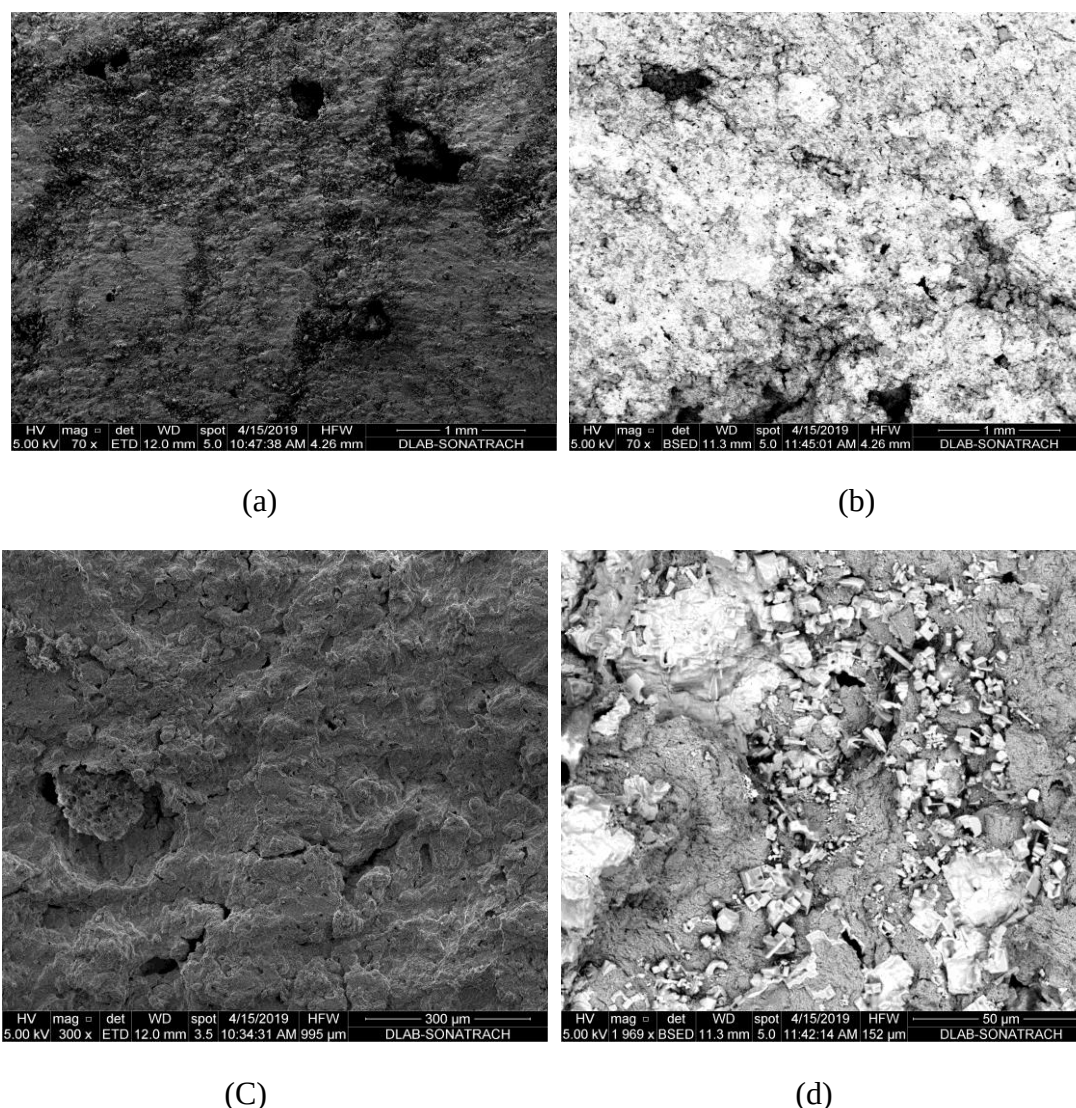


Figure III.13 : Photos obtenues par microscopie électronique à balayage, des membranes composites étudiés dans ce travail : (a) et (c) avant traitement de 5 et 10% en CA, (b) et (d) après traitement de 5 et 10% en CA.

Des dépôts irréguliers en surface de membrane d'effluents ont été observés par MEB montrant une épaisseur de la couche colmatante (b. d). Cette couche est due à une association de matières organiques hydrophiles et inorganiques [71]. Cette étude par MEB a permis de montrer que le type de membrane est une échangeuse d'ions en présence d'argile et adsorbant des polluants grâce au charbon activé qui est le plus important paramètre influant sur l'élimination de ces derniers et ceci peut s'expliquer par les quantités élevées de la teneur en effluent de la membrane 5% en CA. La perméabilité des membranes est apparue d'après la couleur d'effluent obtenue après filtration sous vide qui été transparente et est débarrassés de tous effluents, on conclut que ces membranes sont dynamique et surtout dans le pourcentage de 5% de CA.

III. 8. Caractérisation des membranes par la spectroscopie infrarouge (IR) :

Les spectres d'analyses par IR obtenus sur les membranes montrent la présence de différentes bandes de vibration.

Les spectres des membranes de 5% CA avant et après, sont montrés dans les (Figures III. 7, III. 8) suivantes :

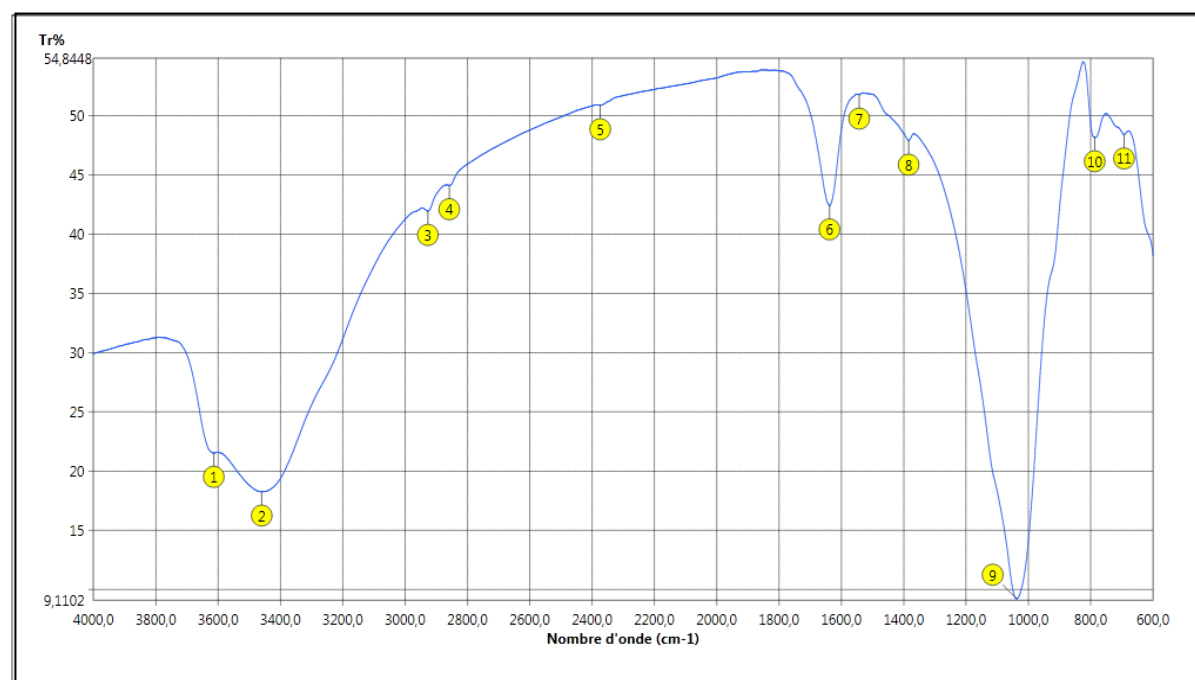


Figure III. 14 : Spectre IR de membrane du 1^{er} essai (5% CA) avant traitement.

❖ Interprétation du spectre membrane organominéral (avant traitement par l'effluent) :

- 1- Les bandes d'absorptions $[3614] \text{ cm}^{-1}$ sont dues aux vibrations d'allongements des groupements OH de la bentonite [72], (Annexe).
- 2- $[3460] \text{ cm}^{-1}$, correspond aux vibrations de déformation O-H de l'eau et CH_2 [72-75]
- 3- $[2927] \text{ cm}^{-1}$, vibration de C-H aliphatique et qui disparaît dans la bentonite pontée [72], (Annexe).
- 4- $[2858.0] \text{ cm}^{-1}$, vibration de C-H aliphatique et qui disparaît dans la bentonite pontée [72].
- 5- $[2374] \text{ cm}^{-1}$, vibration de valence C=O [73, 74].
- 6- $[1638] \text{ cm}^{-1}$ correspond aux vibrations de déformation de l'eau adsorbée entre feuillets [72].
- 7- $[1543] \text{ cm}^{-1}$ vibration de C-C faible (Annexe).
- 8- $[1384] \text{ cm}^{-1}$ vibration de CH_3 [72].
- 9- $[1038] \text{ cm}^{-1}$, la forte absorption est attribuée pour l'allongement de Si-O [72].

10-[787] cm^{-1} , vibration de Mg-Fe-OH, intense dans la bentonite pontée cela à l'insertion du fer lors du pontage [72].

11-[693] cm^{-1} , liaison Si-O- Al^{IV} et élongation $\text{C}_{\text{tet}}\text{-Cl}$ [72].

❖ **Interprétation de spectre membrane organominéral (après traitement par l'effluent) :**

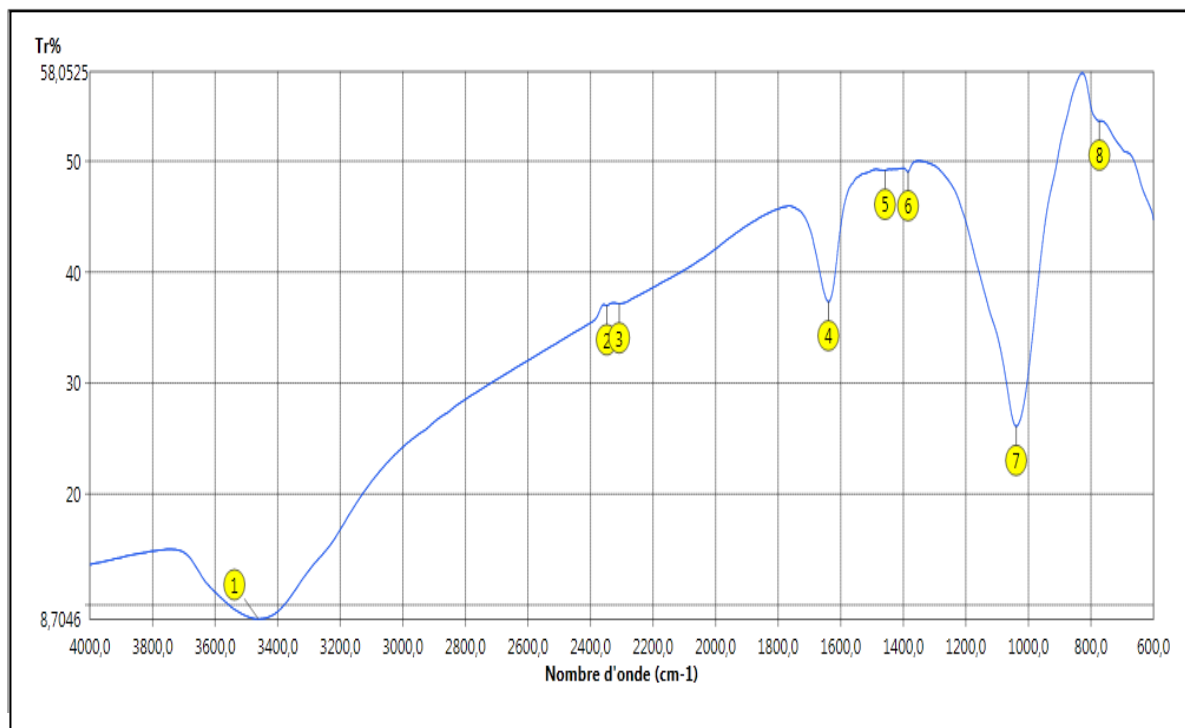


Figure III. 15 : Spectre IR de membrane du 1^{er} essai (5% CA) après traitement.

1- [3462] cm^{-1} , correspond aux vibrations de déformation d

2- 'OH de l'eau [72].

3- [2348] cm^{-1} , correspond aux variations de nitrate qui a dû à l'adsorption des chlorures (Annexe).

4- [2308] cm^{-1} , correspond aux variations de nitrate qui a dû à l'adsorption des chlorures (Annexe).

5- [1639] cm^{-1} , correspond aux vibrations de déformation de l'eau adsorbée entre feuillets, élongation C=N et élongation C=O [72], (Annexe).

6- [1458] cm^{-1} , Vibration de déformation O-H et C-H dans les hydroxyles, acides, phénols, oléfines et méthyles (Annexe)

6- [1385] cm^{-1} , est apparue dans la bentonite pontée, et elle due à la présence des nitrates, Vibration de déformation O-H et C-H dans les hydroxyles, acides, phénols, oléfines et méthyles et élongation C=C aromatique [72, 74], (Annexe)

7- $[1039] \text{ cm}^{-1}$, la forte absorption est attribuée pour l'allongement de Si-O [72].

8- $[773] \text{ cm}^{-1}$, déformation $\text{C}_{\text{tri}}\text{-H}$ aromatique (Annexe).

Comme l'indique les figures ci-dessus les valeurs d'absorption du nombre d'ondes avant et après traitement sont différents d'où les pics qui indique l'existence des effluents sont figurés après traitement par l'effluent et qui ne figure pas avant traitement. Les composés organiques contenus dans les eaux naturelles sont d'une part, responsables d'un certain nombre de problèmes, coloration et odeur notamment, et d'autre part, ils sont quelque fois toxiques pour l'être humain et l'environnement [76]. Le phénol et les dérivés phénoliques sont largement utilisés dans les procédés industriels. En effet, ils sont présents lors de la production de pesticides, dans l'industrie du pétrole et sont un signe de pollution des eaux. L'adsorption des solutés en solution aqueuse est une méthode expérimentale assez simple mais son interprétation reste complexe, on trouve cependant des revues très complètes à ce sujet [77].

Le charbon actif est l'adsorbant le plus fréquemment employé dans les traitements et l'épuration des eaux, en raison de sa capacité d'adsorption, sa surface spécifique, sa structure microporeuse et son affinité pour les composés organiques [78, 79]. Le but de cette partie est d'évaluer la capacité d'adsorption des effluents sur nos échantillons qui contiennent le charbon actif et l'argile de bentonite dans un milieu aqueux. Le choix de ces molécules, est son caractère nuisible pour l'environnement et, d'autre part, la facilité de leurs dosages dans une solution. L'eau est préférentiellement adsorbée sur les sites oxygénés à la surface du charbon. L'adsorption de l'eau polluée réduit la surface et/ou le volume microporeux du charbon et de l'argile.

III. 9. Caractérisation de l'eau de rejet après traitement :

Les résultats détaillés des analyses physico-chimiques de rejet après traitement par le charbon actif, argile et par les membranes sont donnés dans le (**Tableau III. 9**).

Tableau III. 9: Résultats des paramètres physicochimiques de rejet analysé par le charbon actif, l'argile et la membrane.

Paramètre	Avant traitement	Après traitement			Norme nationale	OMS
		CAP	Argile	Membrane		
Couleur	Jaune	Incolore	Incolore	Incolore	Incolore	Incolore
Odeur	Fort	Inodore	Inodore	Inodore	Inodore	Inodore
PH	3.4	6.5	5.62	6.08	5.5-8.5	6.5-8.5
Température (C°)	20	20	20	20	35	<30
Conductivité (mS/cm)	140.5	3.79	4	4	-	-
Turbidité (NTU)	957	381	450	30	5	-
O ₂ dissous (mg/l)	10.12	6.2	8.6	4	-	-
Cl ⁻ (mg/l)	1239.869	320.648	612.269	453.14	-	200
Ca ²⁺ (mg/l)	1282.88	1150.35	1214.98	470	-	75
Mg ²⁺ (mg/l)	234.25	106.98	90.25	100	-	50
NO ₃ ⁻ (mg/l)	18.9	2.3	0	2	-	<1
NO ₂ ⁻ (mg/l)	10	0.32	0.035	0	-	1
MES (mg/l)	270	60	75	60	120	<20
DCO (mg/l)	4080	880	340	200	-	<90
Indice d'HC (mg/l)	31.44	4.47	3.62	3.5	10	-
Cr (mg/l)	0.494	0.326	0.214	0.01	0.5	-
Cu (mg/l)	0.364	0.187	0.253	<1	0.5	-
Fe (mg/l)	0.570	0.485	0.167	1	3	-
Mn (mg/l)	8.200	7.500	6.749	5.4	1	-
Ni (mg/l)	0.0037	<1	<1	<1	0.5	-
Zn (mg/l)	8.366	8.010	4.804	3.22	3	-
Cd (mg/l)	1.070	1.093	0.426	0.01	0.2	-
Pb (mg/l)	9.290	8.487	6.481	0.22	0.5	-

D'après le (Tableau III. 9) qui représente les résultats des analyses de l'eau de rejet pétrolier avant et après traitement par le charbon actif, l'argile et les membranes.

On remarque que toutes valeurs des paramètres physico chimique ont été baissé de façon très significative en utilisant matériaux de base : le CA, l'argile et la membrane, la conductivité d'un taux de 97.31% ,97.15%, 97.15% respectivement, turbidité d'un taux de 60.19%, 52.98%, 96.87%. l'oxygène dissous de 38.74%, 15.2%, 60.48% , la dureté d'un taux de 45.89%, 42.12%, 61.38% , les nitrite d'un taux de 96.8% , 99.65%,100%,les nitrates de 87.84%, 100%, 89.42%,et les

MES d'un taux de 77.78%, 72.23%, 77.78%, DCO de 78.4%, 91.67%, 95.1%, pour les hydrocarbures on a enregistré un taux d'abattement très important de 85.7%, 88.4%, 88.8% respectivement .

D'après les résultats finals obtenus par différentes méthodes et matériaux de traitement on ne constate que le traitement par la méthode et le matériau membranaire qui a donné de très bon résultats et un très bon rendement d'élimination de la charge polluante dans cet effluent.

Dans ce travail, nous sommes intéressés en première partie à analyser les paramètres physico-chimiques de l'unité de déshuilage de Hassi R'mel centre dans le but de contribuer et apporter une aide pratique pour évaluer l'efficacité de traitement chimique utilisé, en analysant objectivement la qualité des eaux usées de l'unité et de s'assurer que les caractéristiques des eaux épurées répond ou pas à la norme Algérienne et à l'OMS.

Les résultats d'analyses de l'échantillon prélevé de la station a permis de caractériser ce rejet passe par le prétraitement dans un bassin déshuileur avant de l'évacuer complètement vers les égouts : elles sont représentées essentiellement par des eaux de gisement très salées contenant une forte teneur en hydrocarbures, des métaux lourds et une DCO, MES, turbidité très élevé

Ce travail, dans sa deuxième partie a été effectué dans le cadre de la dépollution des eaux de la station par une méthode alternative : en étudiant la faisabilité de traiter des eaux issues de l'industrie pétrolière (représenté par les eaux huileuses de la station de déshuilage) par adsorption sur des matériaux naturelles tels que les argiles, le charbon actif et des matériaux organo minérales.

Divers technique de traitement physico-chimiques sont utilisées pour réduire la pollution .Trois technique de traitement ont été examinées il s'agit de :

- ❖ L'adsorption sur charbon actif poudre (CAP) et l'adsorption sur l'argile poudre qui sont concernés par le test sur l'influence de temps de contact entre le rejet et les adsorbants et un autre test qui évalue la masse optimale de CAP et de l'argile qui doit être rajoutée.
- ❖ Filtration sur des membranes composites a base d'un composée minérale (l'argile) mélangé avec un composé organique (charbon actif).

L'utilisation de l'argile de la région de Maghnia et le charbon actif (matière organique naturelle) comme matières première représente un intérêt majeur dans l'amélioration de la formation des membranes mixte et la réduction du coût des pièces composites sachant que les matières argileuses donnent des pâtes organo minérale d'une bonne plasticité et permettent une bonne mise en forme.La réduction catalytique sur les membranes est la technique la plus efficace en termes d'élimination des traces des hydrocarbures de 88.8 %, DCO 95.1 %, turbidité 96.87 %, Dureté 61.38 %, MES 77.78 %, métaux lourd 100%.

Le balayage microscopique (MEB) effectué sur les membranes composites de 5 et 10% en CA avant et après traitement indique une croissance de la porosité en passant de sans traitement au

traitement avec l'effluent. Ceci est révélé par l'apparition d'une certaine hétérogénéité superficielle. Des dépôts irréguliers en surface de membrane d'effluents, cette couche est due à une association de matières organiques hydrophiles et inorganiques. Cette étude par MEB a permis de montrer que le type de membrane est une échangeuse d'ions en présence d'argile et adsorbante des polluants grâce au charbon activé qui est le plus important paramètre influant sur l'élimination de ces derniers et ceci peut s'expliquer par les quantités élevées de la teneur en effluent de la membrane 5% en CA.

L'analyse spectroscopique par la technique FTIR montre une nette différence entre les différents spectres des différents échantillons avant et après traitement par l'effluent avec l'apparition de nouvelles bandes. Le but de cette partie est d'évaluer la capacité d'adsorption des effluents sur nos échantillons qui contiennent le charbon actif et l'argile dans un milieu aqueux. Le choix de ces molécules, est son caractère nuisible pour l'environnement et, d'autre part, la facilité de leurs dosages dans une solution. Il est possible de considérer ces résultats comme un point de départ pour d'autres travaux de recherches qui feront l'objet de synthèse de nouvelles membranes ; l'amélioration de la composition des membranes est une priorité importante pour les pays en voie de développement et cela dans le but de garantir une autonomie dans ce domaine technologique très important en relations avec les industries chimiques, pharmaceutiques et agroalimentaires.

- [1] Gupta, V. K., Metal, A., Krishnan, L., Mittal, J., Adsorption treatment and recovery of the hazardous dye brilliant blue FCF, over bottom ash and deoilerd soya. *Journal of Colloidal and Interface Science*, 293, pp. 16-26. (2006).
- [2] Rozada, F., Calve, L.F., Garcia, A.I., Martin, I., Villacorta, J., Otero, M., Dye adsorption by sewage sludge based activated carbon in batch and fixed bed system. *Bio resource Technology*, 87, pp.221-230. (2003).
- [3] Batzias, F., A., Sidiras, D., K., Simulation of dye adsorption by beech sawdust as affected by ph. *Journal of HazardouzMaterials*, 141, pp. 668-679. (2007).
- [4] Bouziane, N., Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre. Thèse de Magistère, Université Mentouri de Constantine, p. 3-13, 20, 24, 73. (2007).
- [5] LLOYD, D., R., and (Ed), *Materials Science of Synthetic Separations*, The American Chemical Society, pp. 25-79. (1985).
- [6] W. Rong-Chi, K. Chien-Chung, S. Chja-Cheng, Adsorption of phénols onto granulaactivatecarbone in aliquidesolidefluidizedbed, *J. Chem. Tech. Biotechnol* vol 68, p.187-194 (1997).
- [7] P. N. Hoa, S. Rio, C. Faur, L. Le Coq, P. Le Cloirec, T. H. Nguyen, Production of fibreuseactivatedcarbonesfromenaturel cellulose (jute, coconut) fibers for water treatment applications, *carbone* vol. 44, pp. 2569-2577 (2006).
- [8] K. Jadwiga, Remo val of phénol fromaqueous solution by adsorption, *Can, J, Civ. Eng* vol 33, p. 546-551 (2000).
- [9] A. REFFAS, (2010), Étude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café, Thèse de doctorat, Université Mentouri- Constantine.
- [10] Weber W. J., Mc Ginley R. M. and Katz L. E., *J. Water. Research.*, 25, 499-528, (1991).
- [11] V.Boonamnuyvitaya, C. Chaiya, W Tanthapanichakoon, The préparation and caractérisation of activatedcarbonefrome coffee résidu, *J. Chem. Eng. Japan* vol. 37, No. 12, p. 1504-1512 (2004).

- [12] H. Guerre, Les eaux usées dans les agglomérations urbaines (1978), Ayrolle, Paris.
D'un charbon actif à l'autre, les propriétés peuvent être extrêmement différentes et il ya lieu d'adapter soigneusement le charbon actif utilisé aux polluants que l'on cherche à Extraire.
- [13] Gaballah, G. Kilbertus, Recovery of heavymetal ions th roughdécontaminationofsynthétique solutions and industriel effluents usingmodifiebarks, J. GeochemisryExploration 62 (1998) 241-286.
- [14] M.V.Lopez-Ramon,F.Stoeckli ,C.Moreno-Castilla,F.Carrasco-Marin.Carbon 30,37 (1999),1215.
- [15] F. Nemchi, Modification Physico-Chimique De Deux Algues Marines Ulva Lactuca Et CystoseiraStricta En Vue De L'élimination Par Adsorption Du Bleu De Méthylène, Univ. D'Oran, (2006) p33.
- [16] C. Achaerandio, I. Guelle, and F. Lopez, Continuosvinegardecolorisation exchange Raisins. Journal of Food Engineering 51 (2002): 311-317.
- [17] Benfeld L. D, Judkins J.F., Weald B. L., Prendice Hall Inc. Englewood Cliff (N.J) 07632, p 510, (1982).
- [18] Smisek M., Cernay S., Elsevier PublishingCompagnieAmsterdam, (1970).
- [19] De Laat J., Contribution à l'étude du mode de l'élimination de molécules organiques modèles sur le charbon actif en grain. Interaction entre les processus d'adsorption et de biodégradation. Université de Poitiers, Thèse de doctorat de 3ème cycle, (1988).
- [20] Cookson J.T., Adsorption Mécanismes: the chemitry of organique adsorption on activated .Edite by chromisionsoff P. N. and Elle bush F ;"carbone adsorption Haudbook"carbone, in Ann Arbor science, USA, (1978).
- [21] Snoyink V. L. and Weber W. J., J. Environ SCI. Tech., 1, 228-234, (1967).
- [22] Matson J. S. and Mark H. B., Activatedcarbone. Surface chemistry and adsorption frome solution. Marcel Dekker, Inc. New York (1971).
- [23] LjubisaR.Radovic, Calos Moreno-Castilla, Jose Rivera-Utrilla.Chemistry and physis of Carbone; Aséries of Avances ;MarcelDekker,l'Inc. ; New York,(2000),27,227.
- [24] Hernot. F. (2016). L'argile, son utilisation a l'officine. Thèse de doctorat. Université Angers.
- [25] Maillot. G. (1963). Géologie des argiles, édition Masson. Chapitre 10 et 14. Paris.
- [26] Belli, K., Caractérisation de la rétention du cuivre par des matériaux naturels utilisés dans l'imperméabilisation des décharges, Thèse de Magistère, Université Menteur Constantine, (2002).

- [27] Yahia oui,N.,Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif,Mémoire de Magister, Université de TiziOuzou (2012).
- [28] Adrienne. P. (2003). L'argile, médecine ancestrale de la tradition aux preuves scientifiques.ÉditionsAmirys SPRL. Page 50, ISBN : 2-930353-15-5.
- [29] Andreola, F., Siligardi, C., Rheological behavior and mechanical properties of porcelain stoneware bodies containing Italian clay added with bentonites. Ceramic international, 1159-1164 (2009).
- [30] G.Millot, «Géologie des argiles»,Ed Masson, Paris, (1964).
- [31] Pedro G. (1994). Les minéraux argileux, Constituants et propriétés du sol. Edition Masson. .
- [32] J.E. Dohany. (2000). Fluorine-continentpolymères, poly(vinylideneFloride). KirkOthmerEncyclopédie of ChemicalTechnologie. John Wiley& Sons Inc.
- [33] Tucci, L., Esposito, E., Rastelli, C., Pulmonary, E., Use of soda-lime scrap-glass as a fluxing agent in a porcelain stoneware tile mix, J. Eur. Ceram. Soc. 24, pp. 83–92. (2004).
- [34] Mattyasovszky-Zsolnay, L., Mechanical strength of porcelain.J.Mat. Sci, 40(9), 299–306 (1957).
- [35] Wakim,J., Influence of aqueous solutions on the mechanical behavior of argillaceous rocks. Thesis doctoral of higher national School of Mines, Paris(2005).
- [36] BOUGDAH N. ; «étude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la Bentonite»; Mémoire de Magister; Université 20 AOÛT 55, Skikda;2007.
- [37] A. De carreau, « Matériaux Argileux Structure, Propriétés et Applications »,Edition Masson, Paris, (1990).
- [38] R. G. MACOUN, Y. R. SHEN, A. G. FANE, C. J. D. FELL; Nanofiltration: theory and Applications to ioniqueséparations, Proc. Chemica, Australie (1991).
- [39] Alfa. A, Ph.D. (2008). Procédés de séparation membranaire et leur application dans l'industrierealimentaire. Revue de littérature. Saint-Norbert d'Athabaska, ACER.
- [40] A. G. FANE, A. R. AWANG, M. BOLKO, R. MACOUN, R. SCHOFIELD, Y. R. SHEN, F. ZHA; Watt. SCI. Tech., 25 (1992) 5-18.
- [41] A. J. BURGGRAAF, L. COT, Fundamentals of Inorganique Membrane Science and Technologie, Membrane Science and TechnologieSéries, 4, Elsevier (1996).
- [42] K. S. SPIEGLER, O. KEDEM, Désaliénation, 71 (1989) 233.
- [43] J. T. G. OVERBEEK, B.H. BIJSTERBOSCH, Electrocinétique Séparation Méthodes, Elsevier Amsterdam, (1979) 1-32.

- [44] L. RICQ, A. PIERRE, J.-C. REGGIANI, J. PAGETTI, *Désaliénation*, 114 (1997) 101-109.
- [45] Y.I. Dirir, Y. Hanafi, A. Ghoufi, Anthony Szymczyk, *Langmuir*, 31, 2015, 451–457.
- [46] A. Abidi, N. Gherraf, S. Ladjel, M. Rabiller-Baudry, T. Bouchami, *Arabian Journal of Chemistry*, 154, 2011, 1-8.
- [47] S. Déon, Transfert d'espèces ioniques dans les membranes de nanofiltration : étude expérimentale et modélisation de la sélectivité, thèse à l'Université de Lorient, 2007.
- [48] BORGILE- Marielle « Etude des particules fines et ultrafines en suspension dans l'air au Liban : caractérisation physicochimique et évaluation des effets toxicologiques sur les cellules pulmonaires humaines BEAS-2B ».
- [49] F.BERNE, traitement des eaux- épuration des eaux résiduaires de raffinage, Edition technique 1991.
- [50] Direction générale des politiques de l'eau- direction des eaux industrielles « les raffineries de pétrole au Québec. Enjeux environnementaux et réglementation relatifs aux rejets liquides ».
- [51] Bitauo LUO « effluents aqueux des procédés de raffinage du pétrole brut », février 2008.
- [52] Besbes, S., Hentati, B., Blecker, C., Deroanne, C., Attia, H., *Microbiologie, Hyg, Alim*, 17, 50, 3-11, (2005).
- [53] Devshony, S., Eteshola, A., Shani, A., Characterizations and some potential application of date palm (*Phoenix dactilifera* L) seeds and seeds oil, *J, Am, Oil Chem, Soc* ,69, 595-597, (1992).
- [54] Aldhaheeri, A., Alhadrami, G., Aboalnaga, N., Wasfi, I., Elridi, M., Chemical composition of date pits and reproductive hormonal status of rats fed date pits, *Food Chem*, 86, 93-97, (2004).
- [55] Sekirifa, M., L., Hadj-Mohammad, M., Étude comparative de la capacité absorbante d'un charbon actif issu de noyaux de dattes et un charbon actif commercial, *Revue Sciences & technologie (B)*, N°23, Université de Constantine (2005).
- [56] Almanac, H,A, Mahmoud, R.,M., Palm date seed as an alternative source of dietary fibre in Saudi bread, *Ecol, Food Nut*, 32, 261-270, (1994).
- [57] Banat,F., Al-Asheh, S., Al-Makhadmeh, L., Evaluation of the use of raw and activated date pits as potential adsorbents for dye containing waters; *Process Biochemistry*, 39, 193-202, (2003).
- [58] Haimour, N.M.; Emeish, S., Utilization of date stones for production of activated carbon using phosphoric acid; *Waste Management* 26, 651–660, (2006).

- [59] A.Baçauoui, A. Yaacoubi, C. Bennouna, A. Dahbi, J. Ayele, M. Mazet, Characterisation and utilization of a new activated carbon obtained from Moroccan olive wastes, *J Water SRT-Aqua* vol. 47, No. 2, p.63-75 (1998).
- [60] M. Jagtoyen, F. Derbyshire, Activated carbons from yellow poplar and white oak by H₃PO₄ activation, *Carbon* Vol. 36, No. 7-8, p. 1085-1097(1998).
- [61] N. J. Krou. (20 0), Etude expérimentale etmodélisation d'un procédésé quentiel AD-OX d'élimination de polluantson organiques, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, p.29.
- [62] A. Boucif (2009), Etude de la co-adsorption de deux pesticides (DiuronetMetribuzine) sur un charbonactif en poudre, Mémoire de magister, EcoleNationaleSupérieurePolytechnique, p. 10.
- [63] Matatov-Meytal, Y.; Sheintuch, M., Catalytic fibers and cloths, *Applied Catalysis A General* 231, 1-16, (2002).
- [64] Documentation interne sure le champs de HassiR'mel.
- [65] Documentation interne Manuel operatory.
- [66] Chern, JM., Chien, Y-W. Adsorption Isotherms of Benzoic Acid onto Activated Carbon and Breakthrough Curves in Fixed-Bed Columns, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 40(17), 3775-3780, (2001).
- [67] Daniela M. Nevskaia, Eva Castillejos-Lopez, Antonio Guerrero-Ruiz, Vicenta Muñoz; Effects of the surface chemistry of carbon materials on the adsorption of phenol–aniline mixtures from water; *Carbon* (42) 653–665, (2004).
- [68] Journal officiel de la républiquealgérienne “décret executive n° 93-160 du 10 juillet 1993 réglementant les rejetsd'effluent liquids industriels, p.5”,(n° JORA : 046 du 14-07-1993).
- [69] W.P.TRITI, F. SCHUCHARDT, “Bioressource Technology” , volume 41, Issue 3, p235-45, sciences directs, 1992.
- [70] Chelme-Ayala P., El-Din M. G., Smith R., Code K. R., Leonard J. Advanced treatment of liquid swine manure using physico-chemical treatment. *Journal of hazardous materials*, 186(2), 1632-1638, (2011).
- [71] Chon K., Cho J., Shon H. K., Chon K. Advanced characterization of organic foulants of ultrafiltration and reverse osmosis from water reclamation. *Desalination*, 301, 59-66, (2012).
- [72] Akretche., D, E. Elaboration de Membranes composites à base d'argiles locales et détermination de leurs performances dans le traitement d'effluents. Laboratoire

d'hydrométallurgie et de Chimie Inorganique Moléculaire – Faculté de Chimie – USTHB, (2015).

[73] Durán-Valle., C, J, , Gómez-Corzo., M. Study of cherry stones as raw material in preparation of carbonaceous adsorbents, J, Anal, Appl, Pyrolysis (73) 59–67, (2005).

[74] Artur., P. The influence of activated carbon surface chemical composition on the adsorption of acetaminophen (paracetamol) in vitro, Part II, TG, FTIR, and XPS analysis of carbons and the temperature dependence of adsorption kinetics at the neutral pH, Journal of Colloid and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects (177) 23-45, (2001)

[75] Lua., A, C. Preparation and characterization of activated carbons from oil-palm stones for gas-phase adsorption, Journal of Colloid and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects (179), 151-162, (2001).

[76] Yaacoubi., A, Ayele. Sorption de l'atrazine et du diuron sur charbon actif en poudre en présence de tensioactifs, ions calcium et bichromate Essai de modélisation, Revue des Sciences de l'eau, 12(2), 389-406 (1995).

[77] Ibañez., E, Étude de la carbonisation et l'activation de procureur végétaux durs et mous, Thèse pour l'obtention du grade de Docteur ès Sciences, Université de Granada (2002).

[78] Chern., J-M, , Chien., Y-W. Adsorption Isotherms of Benzoic Acid onto Activated Carbon and Breakthrough Curves in Fixed-Bed Columns, Industrial & Engineering Chemistry Research 40(17), 3775-3780, (2001).

[79] Daniela., M, Nevskaia, Eva Castillejos-Lopez, Antonio Guerrero-Ruiz, Vicenta Muñoz. Effects of the surface chemistry of carbon materials on the adsorption of phenol–aniline mixtures from water; Carbon (42) 653–665, (2004).

Matériels utilisés sont :

- Agitateur magnétique avec barreau.
- Bécher de (50, 100, 3000 ml).
- Balance électronique sensible.
- fioles de 500 ml.
- Eprouvette graduée.
- Verres de montre.
- Papier filtre et entonnoir.
- Agent d'extraction : solvant hydrocarboné ou un mélange d'hydrocarbures dont les points d'ébullition sont compris entre 36 et 69 C°.
- Electrode de verre : à l'intérieur se trouve l'électrode de référence formant le relai (calomel-KCl) .la partie utile de l'électrode de verre est formée par une ampoule sphérique de 1 cm de diamètre.
- Dispositif potentiométrique : spécialement conçu pour la mesure du pH, alimenté en courant continu constant.
- Pipette de précision de 50 ml de volume.
- paramètre HQ40d mesurant à la fois le pH, la conductivité électrique, et l'oxygène dissous
- Multi-paramètre HQ40d mesurant à la fois le pH, la conductivité électrique, et l'oxygène dissous
- Cellule en verre de 25 ml de capacité. Turbidimètre 2100N turbidimètre HACH
- Tube réactif nitrate LCK340 HACH. Spectrophotomètre de type DR 1900. Micropipette de 0.05 à 1 ml.
- Tube réactif nitrate LCK 353 HACH. Spectrophotomètre de type DR 1900. Micropipette de 0.05 à 1 ml.
- Dispositif de filtration sous pression.
- Tube de DCO LCK014 HACH.
- Spectrophotomètre DR 1900.
- Micropipette de 1 ml
- chromatographe en phase gazeuse CPG.
- colonne pour purification.
- La spectrométrie par torche à plasma est une méthode physique d'analyse chimique permettant de doser la quasi-totalité des éléments simultanément.

Les produits chimiques

- Acide phosphorique H_3PO_4 .
- Acétone $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$.
- AgNO_3 à 0.02 N.
- CALCON.
- Chlorure de sodium NaCl (1N).
- EDTA à 0,01 N.
- NaOH à 0.43 M.
- Nitrate ferrique $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3)$ à 0.43 M.
- Noir Eriochrome.
- Solution tampon à $\text{pH} = 10$.
- sulfate de sodium anhydre Na_2SO_4 .

Tableau : Résultats de l'analyse par infrarouge des membranes avant et après traitement par l'effluent.

Longueur d'onde (cm^{-1})	Liaisons	Nature de liaisons	Fonction
3614	O-H	Élongation	Alcool et phénol
2927	C-H	Élongation forte	Alcane
1543	C=C	Élongation faible	Aromatique
2308	$\text{-C}\equiv\text{N}$	Élongation	Nitrile
1639	N-H	Déformation	Amine
1458	O-H C-H	Déformation	Acide carboxylique Aromatique
1385	O-H $\text{C}_{\text{tri}}\text{-H}$ C - NO_2	Déformation Élongation	Acide carboxylique Alcane Aliphatique
773	$\text{C}_{\text{tri}}\text{-H}$	Déformation	aromatique

I. Présentation du centre de stage

Le centre de recherche et le développement (C.R.D) a été installé à Boumerdès en 1975, cette structure est devenue un outil scientifique et technique indispensable aux structures opérationnelles de SONATRACH, aussi bien au amont qu'en aval du domaine pétrolier. Son rôle essentiel est le développement de l'industrie algérienne. Il dispose à cet effet d'un potentiel scientifique humain, qui a association avec les instituts et les universités, et assure le développement et la recherche appliquée dans ce domaine.

La division de recherche et développement est organisé en cinq directions opérationnelles et un département de soutien technique .Ces missions dans le cadre général de la recherche, de l'exploitation et de développement des gisements des hydrocarbures à savoir :

- Développement et promouvoir la recherche de développement avec la participation des entreprises concernées.
- Maîtriser les services d'analyse et d'expérimentation liés à l'exploitation des hydrocarbures ainsi que leur transport.
- Fournir le support et l'évaluation scientifique pour la résolution de problème qui nécessite des études et analyses plus particulièrement pour les travaux de géologie
- Intervenir à tous les niveaux en commençant jusqu'au client demandeur de service.

II. Mission du C.R.D

Le centre de recherche et de développement constitue un transport scientifique et technique indispensable pour le service d'exploitation et de production SONATRACH.

L'activité du centre de recherche et de développement regroupe des aspects complémentaires divers comme :

- une fonction constante des laboratoires de service pour l'analyse ayant un caractère systématique au périodique
- une activité de recherche scientifique de traitement des problèmes à moyen et long terme.

Ces missions se situent dans le cadre général de la recherche, de l'exploitation et du développement de gisement des hydrocarbures qui sont résumées dans les points suivantes :

- Développer et promouvoir la recherche et développement avec la participation des entreprises concernées.
- La performance des services d'analyse, d'expérimentation, d'étude et de recherche dans les domaines de l'exploration et du développement des gisements de la production et du transport des hydrocarbures.
- Fournir le transport et l'évaluation scientifique pour la résolution des problèmes qui nécessite des études et analyses plus particulièrement pour les travaux et le suivi géologique.
- Intervention à tous les niveaux en commençant du forage jusqu'au client demandeur de service.

La division C.R.D est dotée des structures opérationnelles suivantes :

- Direction traitement des hydrocarbures
- Direction géologie
- Direction gisement
- Direction recherche au sein de laquelle nous avons effectué notre stage.

Résumé

Notre travail consiste en la mise en œuvre de procédés de fabrication de membranes composites à base de matériaux locaux : l'argile de bentonite et le charbon actif, en vue de leur utilisation pour le traitement d'effluents industriels. Le champ de Hassi R'mel génère chaque jour des quantités importantes des eaux de rejets issues des activités de production de brut et de gaz. Ces rejets présentent des indicateurs de pollution assez importants ne répondant ni à la norme Algérienne ni à l'OMS. Une caractérisation détaillée du rejet pétrolier brut pour montrer que la DCO, la MES, les indicateurs de pollution et les métaux lourds sont élevés. L'eau de rejet est très trouble et dure, la plus part des contaminants présentes dans le rejet sont difficilement biodégradable. Diverses techniques de traitement du rejet sont utilisées, il s'agit de la l'adsorption sur le charbon actif, l'adsorption sur l'argile et la filtration par les membranes. La filtration par les membranes a donnée les meilleures efficacités en termes d'élimination des traces des hydrocarbures avec 88.8 %, la DCO avec 95.1 %, la turbidité avec 96.87 %, la Dureté 61.38 %, les MES 77.78 %, les métaux lourds avec 100% et bonne justification par MEB et IR.

Mots clés : les noyaux de dates, l'adsorption, les membranes composites, filtration, charbon actif.

Abstract

Our work consists in the implementation of manufacturing processes for composite membranes based on local materials: bentonites clay and activated carbon, for use in the treatment of industrial effluents and natural waters. The Hassi R'mel field generates daily significant quantities of waste water from crude oil and gas production activities. These discharges present quite important pollution indicators that do not meet the Algerian norm or the OMS. A detailed characterization of the crude oil discharge to show that the DCO, the MES, the pollution indicator and the heavy metals are high. The discharge water is very turbid and hard, most of the contaminants present in the discharge are hardly biodegradable. Various techniques of treatment of the rejection are used; it is the adsorption on the activated charcoal, the adsorption on the clay and the filtration by the membranes. Filtration by membranes gave the best efficiencies in terms of removal of traces of hydrocarbons with 88.8%, DCO with 95.1% with 96.87% turbidity. Hardness with 61.38%, suspended matter with 77.78%. Heavy metals with 100% and good justification by MEB and IR.

Key words: nuclei date, adsorption, composite membranes, filtration, activated carbon.

الملخص

يتضمن عملنا تنفيذ عمليات التصنيع للأغشية المركبة على أساس المواد المحلية: طين البنتونيت والكربون المنشط ، لاستخدامها في معالجة المخلفات الصناعية السائلة. حقل حاسي رمل يولد كميات كبيرة من مياه الصرف اليومية من أنشطة إنتاج النفط الخام والغاز. تمثل هذه التصريفات مؤشرات تلوث مهمة جدًا لا تلي المعايير الجزائرية أو منظمة الصحة العالمية.

وصف مفصل لإطلاق النفط الخام الذي يبين أن استنفاد الأكسجين الكيميائي والمواد الاستثنائية ومؤشر التلوث والمعادن الثقيلة مرتفعة، معظم الملوثات الموجودة في التصريف قابلة للتحلل بالكاد. تستخدم تقنيات معالجة الرفض المختلفة ، مثل الامتزاز على الكربون المنشط ، والامتزاز على الطين والترشيح بواسطة الأغشية. إزالة آثار الهيدروكربونات بنسبة 88.8% ، التعكر بنسبة 96.87% ، الصلابة 61.38% ، يبلغ الطلب على الأكسجين الكيميائي 95.1% ، والمواد المعاقة بنسبة 77.78% ، والمعادن الثقيل بنسبة 100% والمبرر موضح من قبل تقنية الوصف عن طريق المسح المجهرى و الأشعة تحت الحمراء .

الكلمات المفتاحية: نوى التمر ، الامتزاز ، الأغشية المركبة ، ترشيح ، الكربون المنشط.