



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique
Université de Tissemsilt



Faculté des Sciences et de la Technologie
Département des Sciences et de la Technologie

Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme
de Master académique en

Filière : **Industries Pétrochimiques**

Spécialité : **Génie du Raffinage**

Présentée par : **GACEM Nessrine**

Thème

**Traitement d'un effluent d'une raffinerie de
pétrole par un adsorbant hydroxyapatite/PAM**

Déposé le, 06/07/2021

Évalué par le Jury :

CHELLALI Rachid	Président	M.C.B	Univ-Tissemsilt
MAHROUG Hanane	Encadrante	M.A.B	Univ-Tissemsilt
AISSAT Miloud	Examineur	M.A.A	Univ-Tissemsilt
KERRAI Lila	Examinatrice	M.A.A	Univ-Tissemsilt

Année universitaire : 2020-2021

REMERCIEMENTS

Avant tout, je remercie Allah le tout Puissant de m'avoir donné tous les moyens et m'a dirigé vers le meilleur.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance et ma profonde gratitude à mon encadreur **Melle Hanane MAHROUG** pour avoir dirigé ce travail avec beaucoup d'intérêt et de patience et pour suivis et ses conseils judicieux.

Mes sincères remerciements à **Mr. CHELLALI Rachid** de m'avoir fait l'honneur de présider ce jury. Je remercie également mon enseignant **Mr. AISSAT Miloud** et **Mm. KERRAI Lila** pour avoir consacré leur temps précieux pour examiner ce manuscrit.

Je remercie également le **Pr. MEDJEHED Kouider** directeur du Laboratoire d'Application des Electrolytes et Polyélectrolytes Organiques (LAEPO) Tlemcen de nous avoir permis d'effectuer les analyses DRX ; ATG ; XRF et turbidité au sein de son laboratoire. Je remercie aussi **Pr. BENGALLA Belgacem** directeur de laboratoire Matériaux Inorganiques et Environnement à l'université de Tlemcen pour nous avoir donné l'accord d'avoir effectuer des analyses SAA et IRTF.

Je remercie le directeur de l'ONA-Tissemsilt d'accepter ma demande pour faire les analyses DCO.

Je souhaite exprimer mes remerciements les plus sincères et ma reconnaissance intégrale à tous mes enseignants qui m'ont aidé et contribué à ma formation pendant mon cursus universitaire.

Enfin, je profite de l'occasion pour remercier tous ceux qui ont aidé de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

Nessrine GACEM

Dédicace

*J'ai le grand plaisir de dédier ce modeste travail
À ma très chère mère qui me donne toujours l'espoir de
vivre & qui n'a jamais cessé de prier pour moi
À mon très cher père pour ses encouragements, son
Soutien, surtout pour son amour et son sacrifice afin que rien
N'entrave le déroulement de mes études
À mes frères Hamid, Mohammed et Rayan,
Qui n'ont cessé d'être pour moi des exemples de persévérance
À ma adorable sœur et mes neveux d'amour : Mounir et
Manar et surtout mon prince Islem
À ma grande mère et mon grand père Que
Dieu leur procure bonne santé et longue vie
Et enfin Je dédie mes meilleures amies, mon trésor Lina
et mon ange kheira qui m'ont toujours encouragé à qui je
souhaite plus de succès*

Tables des matières

Résumé

LISTE DES ABRÉVIATIONS ET DES SYMBOLES

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

Sommaire

INTRODUCTION GÉNÉRALE	01
<u>CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</u>	
I.1. Généralité sur les raffineries et pollution de l'eau	03
I.1.1. Présentation et rôle des raffineries :	03
I.1.2. les raffineries en Algérie	07
I.1.3 La raffineries d'Arzew Localisation et rôle	07
I.1.4. Utilisations de l'eau dans l'industrie de raffinage.....	08
I.1.5. Origines des polluants	10
I.1.6. Types de la pollution industrielle.....	11
I.1.7. Paramètres de mesure de la pollution des eaux.....	12
I.2. Procédés de traitement des effluents.....	17
I.2.1. Prétraitement	17
I.2.2. Traitement primaire	18
I.2.3. Traitement secondaire.....	19
I.2.4. Traitement par adsorption.....	20
I.2.5. Traitement par échange ionique.....	24
I.3. L'hydroxyapatite.....	26
I.3.1. Structure et caractéristique de l'hydroxyapatite.....	28
I.3.2. Méthodes d'obtention de l'hydroxyapatite.....	27
I.3.3. Utilisation de l'hydroxyapatite.....	28

I.4. Les polyacrylamides.....	29
I.4.1. Structure et types des polyacrylamides	29
I.4.2. Méthodes de polymérisation d'acrylamide.....	30
I.4.3. Caractéristique physico-chimique des polyacrylamides.....	30
I.4.4. Les gels polyacrylamide-bis-acrylamide (G-PAM)	31

CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES

II.1. Préparation des adsorbants.....	35
II.1. 1. Préparation de l'hydroxyapatite (HA).....	35
II.1.2. Préparation de l'hydrogel polyacrylamide bis-acrylamide (G-PAM).....	35
II.1.3 Synthèse des composites HA/G-PAM.....	37
II.2. La procédure d'adsorption « La méthode en batch ».....	38
II.3. Méthodes d'analyse et de caractérisation de l'adsorbant « Phase solide ».....	39
II.3.1. L'infra-Rouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	39
II.3.2. La Diffraction des Rayons-X (DRX).....	41
II.3.3. L'Analyse Thermogravimétrique (ATG).....	43
II.3.4. Analyse par Fluoresce des Rayons-X (XRF).....	44
II.3.5. Point de charge nulle (PCN).....	46
II.3.6. Le gonflement des matériaux.....	47
II.4. Méthodes d'analyse et de caractérisation de l'adsorbat « Phase liquide ».....	47
II.4.1. La spectroscopie UV-Visible (UV-Vis).....	47
II.4.2. La spectroscopie d'absorption atomique (SAA).....	49
II.4.3. Demande chimique en oxygène (DCO).....	51
II.4.4. Mesure de la conductivité.....	52
II.4.5. Mesure de la Turbidité	53

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. Caractérisation des matériaux	54
III.1.1. Caractérisation par Infra Rouge à Transformé de Fourier (IRTF).....	54
III.1.2. Caractérisation par Diffraction des Rayons X (DRX).....	55
III.1.3. Analyse Thermogravimétrique (ATG).....	56

III.1.4. Détermination du point de charge nulle (PCN)	58
III.1.5. Etude de gonflement des matériaux.....	59
III.2. Adsorption de l'effluent de la raffinerie d'Arzew (ER) par les matériaux élaborés	61
III.2.1. Spectre UV-Visible de l'ER.....	61
III.2.2. Spectre UV-Visible de l'ER après traitement par adsorption sur les matériaux	62
III.2.3. Analyse par Spectroscopie d'Absorption Atomique (SAA) de l'ER après traitement par adsorption sur les matériaux élaborés.....	65
III.3. Analyse des adsorbants après rétention.....	66
III.3.1. Analyse par XRF	66
III.3.2. Analyse des adsorbants par IRTF après rétention de l'ER	66
III.4. Analyse par pH-mètre ; conductimètre ; turbidimètre et la DCO de l'ER avant et après traitement.....	69
CONCLUSION GÉNÉRALE.....	70
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	71

Résumé

L'objectif de notre travail est le traitement des eaux usées de la raffinerie du pétrole, en utilisant quatre matériaux (HA, G-PAM, G-PAM/HA1 et G-PAM/HA3), comme des absorbants pour les effluents. Après avoir élaboré les matériaux de manière simple, nous avons utilisé plusieurs techniques pour effectuer leur caractérisation. Nous avons utilisé la DRX ; IRTF ; XRF ; ATG, PCN et nous avons étudié leur propriétés de gonflement. Les matériaux ont été utilisés par la suite pour le traitement d'un rejet de la raffinerie d'Arzew.

Pour ce but, nous avons utilisé l'UV-vis ; SAA ; DCO, XRF, turbidimètre, pH-mètre et conductimètre. Les résultats obtenus ont montré l'efficacité de ce traitement spécialement l'hydroxyapatite qui a des excellentes propriétés d'adsorption.

Les mots clé : eaux usées industriel, raffinerie, adsorbant, hydroxyapatite, polyacrylamide

المخلص

الهدف من عملنا هو معالجة المياه العادمة من مصفاة البترول ، باستخدام اربعة مواد (HA ، G-PAM ، G-PAM/HA1 ، G-PAM/HA3) ، كموا د ماصة للنفايات السائلة. بعد تصنيع المواد بطريقة بسيطة ، استخدمنا العديد من التقنيات لتحليلها مثل DRX ; IRTF ; XRF ; ATG , PCN , بعد ذلك استخدمنا هاته المواد لمعالجة المياه المستخدمة في اريزو بالاعتماد على عدة وسائل منها UV-vis ; SAA ; DCO , XRF كما درسنا أيضا خاصية امتصاص الماء.

من خلال النتائج التي تم الحصول عليها نستنتج أن المركبات المنتجة فعالة في تصفية المياه خاصة الهيدروكسيباتيت نظراً لخصائصه الامتصاصية الممتازة.

الكلمات المفتاحية: مياه الصرف الصناعي ، المصفاة ، الممترات ، HA ، G-PAM

Abstract

The objective of our work is the treatment of wastewater from the petroleum refinery, with using four materials (HA, G-PAM, G-PAM/HA1 and G-PAM/HA3), as absorbents for effluents. After preparing the materials with simple way, we used several techniques for its characterization such as to carry out the treatment of wastewater, such as XRD ; FTIR ; XRF ; TGA, PCN and the swelling was also studied. After the characterization, our materials was used for wastewater Arzew refinery treatment with several technics including UV-Vis; SAA; DCO; pH meter, conducti-meter.

The results obtained found that the compounds produced are effective for the treatment especially of hydroxyapatite due to its excellent adsorption properties.

Keywords: industrial wastewater, refinery, adsorbent, hydroxyapatite, polyacrylamide

LISTE DES ABRÉVIATIONS

AM: Acrylamide

ATG : Analyse Thermogravimétrique

A : absorbance

BTS : pétrole à basse teneur en soufre

COT: carbone organique total

DBO: demande biochimique en oxygène

DCO: demande chimique en oxygène

DRX : Diffraction des rayons X

ERI : les eaux résiduaires industrielles

ER : Effluent de la raffinerie

G-PAM : Gel poly(acrylamide-bis-acrylamide)

G-PAM/HA : Composite gel polyacrylamide/hydroxyapatite

HA : Hydroxyapatite

HAP : les hydrocarbures aromatiques polycycliques

HAM : les hydrocarbures aromatiques monocycliques

HTS : pétrole à haute teneur en soufre

IRTF : infra rouge à transformé de fourrier

m (mg) : masse

MES: matières en suspension

NGL : azote global

OMS : organisation mondiale de la santé

pH : potentiel hydrogène

PT : le phosphore total

PCN : point de charge nulle

RNT : Rejet Non Traité

RSM : Rejet Sortie vers la Mer

RT : Rejet Traité

SAA : spectroscopie d'absorption atomique

XRF : Fluorescence des rayons X

λ : longueur d'onde (nm)

UV-Vis : Ultra-violet-Visible

LISTE DES FIGURES

Figure I.1: Schéma des procédés de raffinage.....	05
Figure I.2: Photographie de la raffinerie d'Arzew.....	08
Figure I.3 : Exemple d'alimentation en eau d'une raffinerie de 8 à 10 Mt brut.an-1.....	09
Figure I.4: Réseau d'eau de chaudière	09
Figure I.5 : Dégrillage	17
Figure I.6 : les méthodes de traitement primaire	19
Figure I.7 : morphologie poreuse d'un adsorbant.....	20
Figure I.8 : L'adsorption (a) chimique, (b) physique	22
Figure I.9 : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain	22
Figure I.10 : Monocouche de molécules de rayon variable, recouvrant la surface rugueuse d'un solide.....	24
Figure I.11 : Hydroxyapatite naturelle de forme solide.....	26
Figure I.12 : Projection de la structure de HA sur les plans (001) et (010).....	27
Figure I.13 : Les méthodes de synthèses d'hydroxyapatites.....	28
Figure I.14 : Polymérisation de l'acrylamide.....	30
Figure I.15: Les hydrogels (a) chimique (b) physique.....	32
Figure I. 16 : Différents types d'hydrogels : (a) neutre ; (b) anionique ; (c) cationique	32
Figure I. 17: La formation d'hydrogels physique.....	33
Figure I. 18 : Schéma représentant la formation d'hydrogels chimiques par polymérisation ou réticulation de polymère hydrosoluble.....	34
Figure I. 19 : Familles d'hydrogels selon leurs dimensions	34
Figure II.1 : Poudre de l'HA élaborée	35
Figure II.2: Formation du G-PAM	36
Figure II.3: G-PAM élaboré.....	37
Figure II.4 : Composite G-PAM/HA (a): m HA = 1g et (b): m HA = 3g.....	38
Figure II.5 : Les flacons dans le multi-agitateur.....	38
Figure II.6 : Les centrifugeuses utilisées.....	39
Figure II.7 : L'appareil UV-Visible utilisé.....	39
Figure II.8: Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.....	40
Figure II.9. L'appareil de l'IRTF	41
Figure II.10: Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires d'indices (hkl) espacés d'une distance d.....	42

Figure II.11 : L'appareil DRX utilisé.....	43
Figure II.12: Représentation schématique d'un ATG.....	44
Figure II.13 : L'appareil ATG utilisé.....	44
Figure II.14 : Principes de la fluorescence X Tirée de (RNCAN, 2010).....	45
Figure II.15 : Le XRF utilisé.....	45
Figure II.16 : Ajustement de pH pour PCN par le pH-mètre.....	46
Figure II.17 : Le multi-agitateur utilisé pour nos expériences.....	47
Figure II.18: Schéma représentatif de l'UV visible.....	48
Figure II.19: Schéma de principe d'un échantillon en spectroscopie UV-visible.....	49
Figure II.20. La spectroscopie d'absorption atomique.....	50
Figure. II.21 : kits mesure DCO : LCK 314 15-150 ppm/LCK 114 150-1000 ppm.....	51
Figure. II.22 : Programmes spectrophotomètre.....	51
Figure. II.23 .Le digesteur DCO classique.....	52
Figure II.24 : Le conductimètre utilisé.....	52
Figure II.25 : Le turbidimètre utilisé.....	53
Figure III.1 : Spectre IRTF des matériaux élaborés. Résolution 4 cm ⁻¹	54
Figure III. 2 : Diagrammes de diffractions des rayons X de (a) HA, (b) G-PAM, (c) G-PAM/HA1 et (d) G-PAM/HA3 2θ =0.05° dans l'intervalle de 3° à 80°.....	56
Figure III. 3: Thermogramme ATG des matériaux. Vitesse du chauffage 10°C/min.....	57
Figure III.4 : Détermination du PCN pour les quatre matériaux.	58
Figure III.5 : Protonation-déprotonation des groupements de la surface de l'HA.....	59
Figure III.6: Le gonflement des matériaux à différents pH. m=500 mg, VH ₂ O=50 mL	60
Figure III.7:Aspect visuel du G-PAM gonflé à pH=3 ; PCN et 12.....	60
Figure III.8: Spectre d'absorption UV-Visible de l'ER et RSVM.....	61
Figure III. 9: Le spectre UV-Visible de la phase aqueuse de l'ER après contact avec : HA (ER-T/HA) ; G-PAM (ER-T/G-PAM) ; G-PAM/HA1 (ER-T/G-PAM/HA1) ; G-PAM/HA3 (ER-T/G-PAM/HA3) pendant 4 h.	62
Figure III.10: % de traitement de l'ER par les matériaux adsorbants.....	63
Figure III. 11 : Séparation de la phase aqueuse et organique de l'effluent.....	64
Figure III.12 : Spectre IRTF pour les adsorbants avant et après traitement comparé au spectre de résidu (solide récupéré de l'ER par filtration).....	68

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Principaux produits du raffinage du pétrole brut avec leurs utilisations...	06
Tableau 1.2: Classification des polymères selon leur poids moléculaire (MW).....	31
Tableau III.1 : Composition finale des deux composites.....	58
Tableau III.2 : PCN des matériaux.....	59
Tableau III.3 : Caractéristiques du spectre UV de l'ER non traité (ER-NT)et de l'ER traité (ER-T).....	63
Tableau III.4 : Résultats de l'analyse SAA.....	65
Tableau III.5 : Tableau récapitulatif des résultats XRF pour le résidu et les matériaux élaboré avant et après contact avec l'ER.	67
Tableau III.6 : Les caractéristiques physico-chimique (pH, Conductivité, Turbidité ,DCO) de Rejet Non Traité (RNT) ; Rejet Sortie vers la Mer (RSM) et Rejet Traité (RT).....	69

INTRODUCTION GENERALE

Le raffinage du pétrole est la transformation du pétrole brut en produits pétroliers finis. A travers la séparation et la transformation de ses composants, le raffinage permet d'en extraire aussi bien des produits nécessaires aux activités de la vie courante (chauffage, transport, cuisine...) et aussi il nous permet d'extraire des produits dérivés utilisés dans des processus industriels (pétrochimie, revêtements routiers...). Cette gamme de produits illustre l'importance du raffinage dans l'économie. La grande variété de produits issus du pétrole brut s'explique notamment par la richesse de ses composants, aux propriétés chimiques multiples.

L'une des substances indispensables dans le raffinage est *l'eau*. L'eau est consommée dans les raffineries quotidiennement et avec de très grandes quantités pour l'extraction du pétrole et dans d'autres procédés. Cette opération génère de l'eau qui contient une diversité de polluants notamment les polluants chimiques et qui présentent un danger pour les milieux vivants et la santé humaine [1-3].

Dans un contexte de très fortes pressions environnementales, énergétiques et sociétales incluant la nécessité de la protection des ressources en eau et la limitation des émissions de gaz à effet de serre, la gestion de l'eau est devenue un enjeu majeur pour l'industrie pétrolière. Ces préoccupations sont largement prises en compte dans les programmes de gestion intégrée de l'eau qui ont été mis en place.

Les raffineries s'appuient sur les technologies du traitement de l'eau usée pour garantir de la production et respecter les normes environnementales de plus en plus strictes. Plusieurs techniques et méthodes ont été appliquées pour le traitement des effluents des raffineries, nous citons comme exemple : la coagulation-floculation ; la filtration membranaire et l'adsorption...[4-8].

Le traitement par la technique d'adsorption est très utilisé et étudié due son efficacité dans l'abattement des micropolluants organiques et métalliques, en mettant en jeu des interactions solide liquide. Le charbon actif était l'adsorbant le plus répandu pour le traitement mais seulement l'investissement de cette technique devient coûteux. Face à ce problème, d'autres adsorbants ont été testés pour le traitement des effluents des raffineries du pétrole tels que : le charbon actif, l'argile naturelle [9, 10].

Dans notre étude, notre choix est porté sur l'hydroxyapatite (HA), polyacrylamide-bis-acrylamide (G-PAM) et un composite entre eux (G-PAM/HA1 et G-PAM/HA3). Pour cela, notre objectif est bien caractérisé les matériaux précédemment afin de comprendre leurs compositions finales et leurs propriétés. Puis ils sont testés pour le traitement du rejet de la raffinerie d'Arzew.

Afin de bien présenter notre problématique, le présent mémoire intitulé « traitement d'un effluent d'une raffinerie de pétrole par un adsorbant HA/PAM » est divisé en trois chapitres :

Le premier chapitre présente une étude bibliographique sur la raffinerie d'Arzew, Procédés de traitement des effluents et aussi l'hydroxyapatite et les gels polyacrylamides ainsi que les méthodes de traitement et le phénomène d'adsorption.

Le deuxième chapitre est destiné au rappel des différentes techniques d'analyses et de caractérisation fréquemment employées pour déterminer la composition chimique, la microstructure et les propriétés physico-chimiques des matériaux comme: la Diffraction des Rayons X (DRX), l'Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) et la spectroscopie Ultraviolet-Visible (UV), Fluorescence des rayons-X (XRF), les protocoles expérimentaux de gonflement et de la détermination du point de charge nulle. De plus, nous avons présenté la méthode en batch réalisée pour l'adsorption de l'effluents et ses méthodes d'analyses par Spectroscopie d'Absorption Atomique (SAA), Turbidité, Demande Chimique en Oxygène (DCO)...

Le troisième chapitre donne les résultats expérimentaux obtenus avec la discussion comme les résultats de la caractérisation des adsorbants et les résultats d'adsorption de l'effluent par les matériaux élaborés.

Enfin, nous terminerons ce travail par une conclusion générale qui résumera les résultats essentiels de cette étude et ouvrant des nouvelles perspectives dans le cadre de traitement des eaux et la protection de l'environnement.

CHAPITRE I
ETUDE
BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Généralité sur les raffineries et pollution de l'eau

I.1.1. Présentation et rôle des raffineries

Le raffinage du pétrole est un procédé industriel qui permet de transformer le pétrole brut en différents produits finis tels que l'essence, le fioul lourd ou le naphta, Mélange hétérogène d'hydrocarbures divers (molécules composées d'atomes de carbone et d'hydrogène). Le pétrole brut est inutilisable en l'état (il existe plusieurs types de pétrole brut qui se distinguent entre autres par leur viscosité et leur teneur en soufre). Ses composants doivent être séparés afin d'obtenir les produits finaux exploitables directement [1].

On en distingue en général deux grands types :

- a. Les produits énergétiques, tels que l'essence, le diesel (gazole) ou le fioul ;
- b. Les produits non énergétiques, tels que les lubrifiants, le bitume et les naphtas utilisés en pétrochimie.

La raffinerie de pétrole est un ensemble industriel destiné à extraire du pétrole brut un nombre déterminé de produits livrés : soit directement à la consommation, ou à des installations intermédiaires de conditionnement, soit à la pétrochimie sous forme de matières de base.

La plus simple structure d'une raffinerie est composée uniquement d'unités de distillation atmosphérique, de reformage catalytique et d'hydrotraitement. Elle possède également des bacs de stockages de bruts et de dérivés pétroliers. Quant aux raffineries à structure plus complexes, elles comportent en plus, des outils de convention (hydrocraquage, viscoréduction).

Le reformage catalytique est une méthode de raffinage pour convertir les molécules naphténiques en molécules aromatiques ayant un indice d'octane élevé servant de base dans la fabrication des carburants automobiles

Dans ce procédé, un catalyseur permet de déclencher les réactions chimiques, à partir d'un naphta lourd débarrassé de soufre, le produit passe à travers une série de 3 réacteurs qui transforment les produits naphténiques en produits aromatiques en les débarrassant partiellement de l'hydrogène. À la sortie des réacteurs, après passage dans le fractionateur, il a de l'hydrogène, du fuel gaz (méthane et éthane), du propane, du butane, du reformat, la réaction se fait sous pression et à haute température (de l'ordre de 500 à 550 °C) et l'hydrogène sera utilisé dans l'hydrotraitement et l'hydrodésulfuration.

Le fuel gaz est dirigé vers le réseau de gaz combustible, le propane et le butane sont dirigés vers un récipient de stockage.

Les procédés d'*hydrotraitement* consistent à traiter sous pression d'hydrogène une coupe pétrolière à l'aide d'un catalyseur solide. Les procédés d'hydrotraitement concernent toutes les coupes pétrolières d'une raffinerie, de l'essence légère au résidu sous vide.

On distingue les procédés d'*hydrorafinage* qui visent principalement à enlever les impuretés soufre, azote, métaux, etc. et à augmenter le rapport H/C par hydrogénation des composés insaturés, des procédés d'hydroconversion qui visent à modifier le squelette des hydrocarbures par craquage et isomérisation [2]

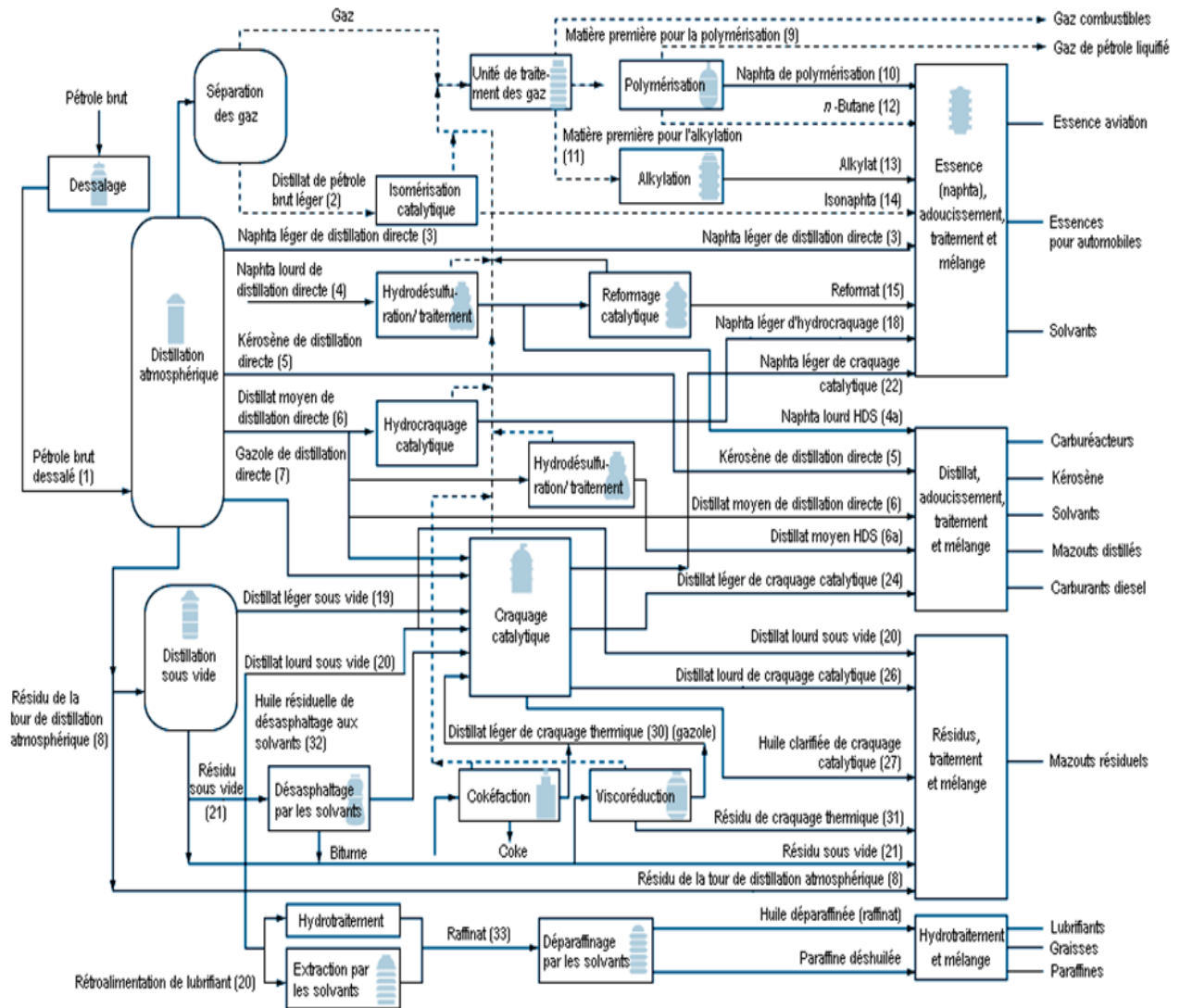
Les conditions opératoires des procédés d'hydrotraitement seront très variables en fonction de la nature de la charge et de la réaction prépondérante : les pressions varient de 10 à plus de 200 bar et les températures de réaction de 250 à 450°C.

L'*hydrocraquage* (HCK) est le procédé de référence pour la production de coupes kérosène et gazole. Ce procédé permet la production de divers carburants de qualité tout en limitant la production de gaz. Diverses charges telles que les DSV issus de distillation directe et de procédés divers (viscoréduction, cokéfaction, craquage catalytique à lit fluidisé FCC, désasphaltage ou hydroconversion de RA et de RSV) peuvent être traitées via ce procédé.

De sa part, la viscoréduction est aussi un procédé de raffinage du pétrole qui a pour but de transformer en partie les produits lourds en produits légers et en même temps diminuer la viscosité du résidu. En effet, c'est un "craquage thermique" de résidu atmosphérique ou sous vide, à sévérité, généralement, modérée. Les divers procédés de (visbreaking) opèrent en phase liquide entre 450 °C et 500 °C sous une pression comprise entre 5 et 20 bars.

Les charges qui alimentent cette unité de raffinage viennent de la distillation atmosphérique et sous vide et du craquage catalytique, ce sont : les résidus atmosphérique ; les résidus sous-vide ; le gazole lourd de FCC.

À la sortie de l'unité, on trouve toute une gamme de produits suivants : le fuel gaz (est envoyé au réseau fuel gaz) ; la coupe C3/C4 (est dirigée vers le gaz plant) ; l'essence sauvage de visbreaking (est dirigée vers le HDT (hydrotraitement)) ; le distillat léger de visbreaking (est envoyé à l'hydrodésulfuration) ; le distillat lourd de visbreaking (est envoyé en charge vers l'hydrocraqueur) ; le résidu de visbreaking (est envoyé au pool de fioul ou de bitume).



Note: les nombres entre parenthèses font référence à des circuits types du schéma de traitement. HDS = produits hydrodésulfurés.
 Source: Occupational Safety and Health Administration (OSHA), 1996.

Liquides ——— Gaz - - - - -

Figure I.1: schéma des procédés de raffinage

Le raffinage ne se limite plus aujourd’hui à la séparation des différents hydrocarbures. Des procédés chimiques complexes (BTS ou HTS brut naphténiq ou aromatique) sont également mis en œuvre afin d’optimiser les produits finaux. Les différentes coupes pétrolières peuvent ainsi subir des transformations, des améliorations et des mélanges pour obtenir des produits commercialisables et répondre notamment aux nouvelles normes environnementales.

La demande du marché pour ce type de produits, la qualité du brut disponible et certaines exigences des autorités influencent la taille, la configuration et la complexité d’une raffinerie. Comme ces facteurs varient d’un endroit à l’autre, il n’existe pas deux raffineries identiques [3].

Les principaux produits du raffinage du pétrole sont représentés dans le tableau ci-dessous

Tableau I.1 : principaux produits du raffinage du pétrole brut avec leurs utilisations

hydrocarbures	Utilisations
Gaz	
<i>Gaz liquéfiés</i>	Gaz domestique et gaz industriel ; Gaz carburant pour moteurs ; Gaz d'éclairage ; Engrais synthétiques ; Alcools ; Solvants et acétone ; Plastifiants ; Peintures et vernis
<i>Matières premières pour l'industrie chimique</i>	Produits du caoutchouc
Distillats légers	
<i>Naphtas légers</i>	Oléfines ; Solvants et diluants ; Solvants d'extraction ; Matières premières pour l'industrie chimique
<i>Naphtas intermédiaires</i>	Essence aviation et essence pour automobiles ; Solvants de nettoyage à sec
<i>Naphtas lourds</i>	Carburéacteurs militaires ; Carburéacteurs et kérosène ; Carburants pour tracteurs
<i>Gazole</i>	Charge de craquage ; Huile de chauffage et carburant diesel ; Combustible pour la métallurgie ; Huile d'absorption pour l'extraction du benzène et de l'essence
Distillats lourds	
<i>Huiles techniques</i>	Huiles pour textiles ; Huiles médicinales et cosmétiques ; Huile blanche pour l'industrie de l'alimentation
<i>Huiles de lubrification</i>	Huile pour transformateur et huile à broche ; Huiles pour moteurs Huiles pour machines et compresseurs ; Huiles pour turbines et huiles hydrauliques et huiles d'isolation pour machines et câbles Huiles pour essieux, engrenages et moteurs à vapeur Huiles pour traitement des métaux, huiles de coupe et de meulage Huiles de refroidissement et huiles antirouille ; Huiles pour échangeurs de chaleur ; Huiles pour encres d'imprimerie Graisses et produits lubrifiants ;
<i>Paraffines</i>	Industrie du caoutchouc ; Produits pharmaceutiques et cosmétiques ; Industries de l'alimentation et du papier ; Bougies et allumettes
Résidus	
<i>Pétrolatum</i>	Vaseline ; Produits cosmétiques ; Antirouilles et lubrifiants ; Produits d'enrobage de câbles
<i>Fioul résiduel</i>	Huile pour chaudière et fioul pour procédé
<i>Bitumes</i>	Bitumes routiers ; Matériaux pour toitures ; Lubrifiants asphaltiques Isolation et protection de fondations ; Produits en papier imperméable à l'eau
Sous-produits du raffinage	
<i>coke</i>	Electrodes et combustible
<i>sulfonates</i>	Emulsifiants
<i>Acide sulfurique</i>	Engrais synthétiques
<i>soufre</i>	produits chimique
<i>Hydrogène</i>	Reformage des hydrocarbures

I.1.2. les raffineries en Algérie

Pour faire face à la demande croissante du marché sur les carburants sur le moyen et le long terme, le secteur a lancé en 2011 un programme pour la réhabilitation des installations existantes des raffineries du Nord (**Arzew, Skikda et Alger**) et la mise aux normes des produits qui y sont issus.

Avec la réception des raffineries d'Arzew en 2013 et Skikda en 2014, ce programme sera totalement achevé avec la réception de la dernière raffinerie d'Alger en octobre 2018.

La capacité globale de traitement de pétrole brut sera portée de 24,62 à 25,565 Millions Tonnes/an [4].

Afin de satisfaire la demande du marché national et l'exportation des excédents des produits raffinés, le secteur des hydrocarbures a inscrit dans son plan de développement la réalisation de deux nouvelles raffineries et deux unités d'hydrocraquage du fuel-oil et traitement de naphta excédentaire. Ce plan se résume comme suit :

- Nouvelle raffinerie à Hassi-Messaoud, d'une capacité de traitement de pétrole brut de 5 Millions Tonnes/an.
- Nouvelle raffinerie à Tiaret, d'une capacité de traitement de pétrole brut de 5 Millions Tonnes/an.
- Projet d'hydrocraquage de fuel-oil à Skikda, d'une capacité de traitement de 4,6 Millions Tonnes/an.
- Project traitement de naphta excédentaire à Skikda, d'une capacité de traitement de 4 Millions Tonnes/an.

Avec la réalisation des nouvelles raffineries suscitées et l'achèvement de la réhabilitation de la raffinerie d'Alger, la capacité totale de traitement de pétrole brut passera de 24,62 à 35,565 Millions Tonnes/an.

I.1.3 La raffineries d'Arzew -Localisation et rôle

La raffinerie d'Arzew occupe une superficie de 170 hectares de la zone industrielle sur le plateau d'El Mouhgoun d'Oran à environ 5 km de la mer méditerranée [5]. Elle a été construite en 1972. Elle une capacité de brut 54000barils par jour et du 3,75 Millions Tonnes par an.



Figure I.2 : photographie de la raffinerie d'Arzew

Elle a pour principales tâches :

- Le traitement (raffinage) du pétrole brut venant de Hassi-Messaoud à travers la région transport ouest RTO, et le brut réduit importé.
- Satisfaire la demande nationale en carburants, combustibles, lubrifiants, bitumes, et de plus en plus, en produits de base pour la pétrochimie (naphta, kérosène, fiouls)
- L'exportation de ses produits finis ou semi- finis « la demande internationale » [6].

I.1.4. Utilisations de l'eau dans l'industrie de raffinage

Comme le montre la figure I.3, l'eau est essentielle dans la production des carburants. Dans un contexte de très fortes pressions environnementales, énergétiques et sociétales incluant la nécessité de la protection des ressources en eau et la limitation des émissions de gaz à effet de serre, la gestion de l'eau est devenue un enjeu majeur pour l'industrie pétrolière. Ces préoccupations sont largement prises en compte dans les programmes de gestion intégrée de l'eau qui ont été mis en place, à la fois en production et en raffinage.

La gestion de l'eau est également devenue un sujet d'amélioration indispensable dans le secteur du raffinage. Les besoins en eau d'une raffinerie restent importants et indispensables au fonctionnement des unités de transformation du pétrole en carburants. L'eau est prélevée le plus souvent dans le milieu naturel : nappe souterraine, canal, étang, voire partiellement la mer [7].

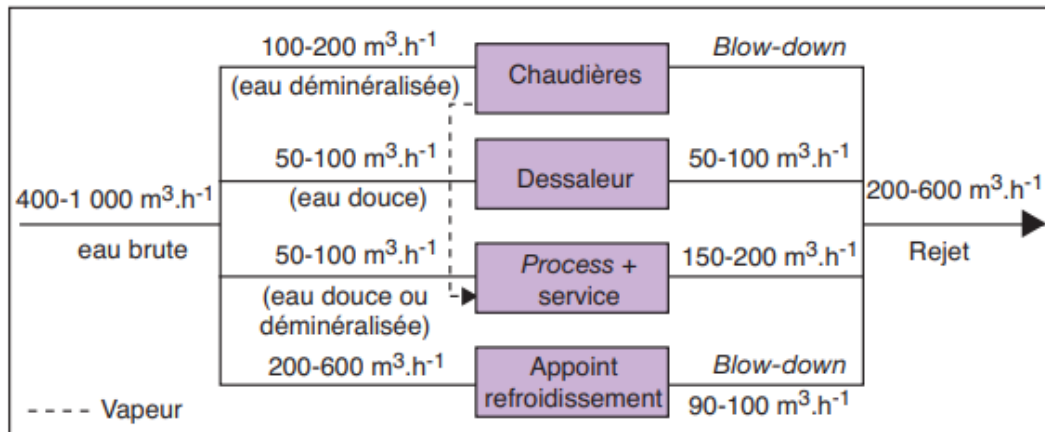


Figure I.3 : exemple d'alimentation en eau d'une raffinerie de 8 à 10 Mt brut.an⁻¹

Du point de vue des réseaux d'eau de la raffinerie et de leur traitement avant rejet, on distingue

- L'eau brute prélevée qui permet d'alimenter l'ensemble des besoins en eau de la raffinerie.
- L'eau déminéralisée qui permet d'alimenter l'ensemble des chaudières (Figure I.4).
- L'eau de réfrigération qui assure le refroidissement et la condensation des hydrocarbures dans les différentes unités de raffinage.
- L'eau utilisée dans le dessaleur pour limiter la teneur en sel du pétrole brut avant distillation.
- Les eaux récupérées des condensations de vapeur en contact avec les hydrocarbures dans les procédés de raffinage.
- Les eaux résiduares qui correspondent à différents effluents aqueux de la raffinerie.

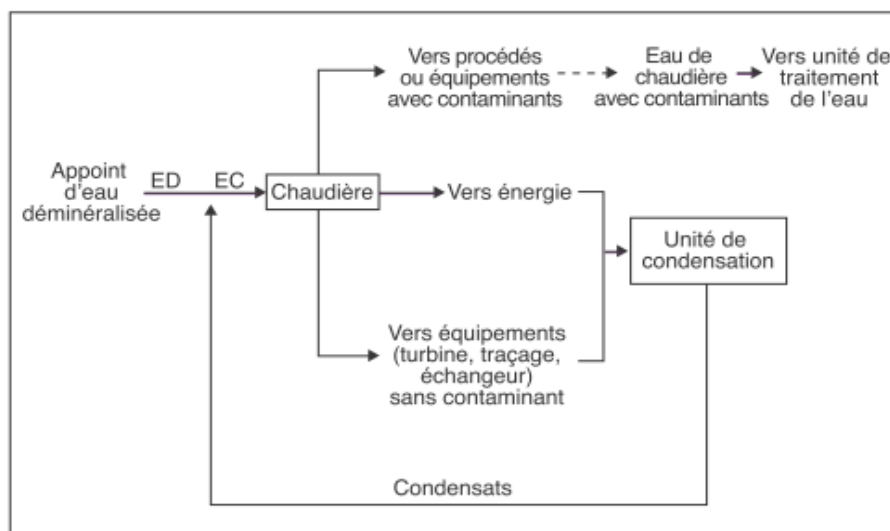


Figure I.4 : réseau d'eau de chaudière

I.1.5. Origines des polluants

I.1.5.1. polluants issus des unités de service

Elles sont constituées : *la tour de refroidissement*, dans laquelle des produits chimiques nécessaires au traitement de l'eau de circuit sont injectés pour lutter contre la prolifération des algues, et des bactéries, ainsi que des produits de préservation des matériaux (anticorrosion et antitartre). Ces purges intermittentes ou continues sont effectuées afin d'éliminer toutes substances inutiles (suspension, algues et bactéries mortes ...)

Les chaudières, dans lesquelles, injectant des produits chimiques (phosphate trisodique et hydrazine) pour améliorer la qualité des eaux qu'elles contiennent. Les boues résultant du traitement sont évacuées vers les systèmes d'égout [8].

Les distillateurs d'eau ou évaporateurs, une injection excessive d'acide sulfurique peut engendrer une pollution des condensats par l'eau de saumure qui est mise à l'égout.

I.1.5.2. polluants issus des unités de carburants

Elles sont considérées comme très peu polluantes. Seul le dessaleur, et dans des conditions particulières c'est-à-dire lorsque l'on a de fortes teneurs aux sels dans la charge de la colonne de distillation atmosphérique, peut être à l'origine de rejets de sels peu solubles participant au bouchage des échangeurs de chaleur. Les purges des ballons séparateurs des phases hydrocarbure/eaux. Cette dernière entraînent avec elle des quantités considérables d'hydrocarbures, rejetés vers l'égout. Aussi en utilisant l'Unicor, pour protéger l'installation contre la corrosion, et l'eau rejetée vers l'égout contient des traces de ce produit chimique.

I.1.5.3. polluants issus des unités de lubrifiants

Le procédé de traitement de la charge BRA (Brut Réduit Atmosphérique) fait intervenir cinq étapes mettant en jeu différents produits chimiques (furfural, toluène, méthyléthyl-cétone) dont la récupération n'est pas totale. Les pertes résultant d'une récupération incomplète des solvants qui sont contenus dans ces eaux de rejets.

I.1.5.4. polluants issus des unités de bitumes

Ces unités sont destinées à la fabrication des bitumes, et par conséquent elle participe à la pollution des effluents qui sont rejetés à la mer. Dans la distillation sous vide, une série d'injecteur où on utilise de la vapeur d'eau pour entraîner les gaz aspirés de la colonne et les

condenser, ensuite les rejeter. Ces condensats sont des hydrocarbures et de l'hydrogène sulfuré. Le soufre est d'origine du pétrole brut réduit importé utilisé pour la fabrication de bitumes. Dans les ballons séparateurs de phase, où l'hydrocarbure est séparé de l'eau qui à des températures élevées et la purge de ces ballons donne une eau chargée en hydrocarbure. Le lavage des équipements, les incidents et les arrêts, donnent lieu à des rejets d'effluents chargés de polluants bitumeux.

I.1.6. Types de la pollution industrielle

I.1.6.1. polluants physiques

Les polluants physiques représentent les éléments solides entraînés par l'eau. Ils se subdivisent en plusieurs catégories selon leur nature et leur dimension [9]. Par exemple, les éléments grossiers qui ont des dimensions suffisamment grandes pour être retenue par de simples grilles. Dans les eaux de surface, ces éléments sont en général des brindilles, des feuilles, des arbres.

I.1.6.2. polluants chimiques

a. Polluants organiques

Les effluents sont chargés de matières organiques biodégradables, rejetés par différents secteurs industriels. Ils provoquent la consommation d'oxygène dissous de ces eaux, en entraînant la mort des poissons par asphyxie et le développement de fermentation anaérobie (putréfaction) génératrice de nuisances olfactives. Parmi les polluants organiques les plus importants, nous citerons : *les hydrocarbures*

La pollution par les hydrocarbures résulte de plusieurs activités liées à l'extraction du pétrole, à son transport et à l'utilisation de produits finis (carburants et lubrifiants), ainsi qu'aux rejets effectués par les navires (marées noires). Les effets des hydrocarbures dans le milieu aquatique sont considérables. Ils dépendent largement de leur composition et concentration.

b. Polluants minéraux

Les polluants minéraux les plus importants sont : *Métaux lourds*

Ce sont des éléments en traces qui comprennent principalement le mercure, le cadmium, le plomb, l'argent, le cuivre et le chrome. Ces éléments, bien qu'ils puissent avoir une origine naturelle, proviennent essentiellement de la contamination des eaux par des rejets des activités industrielles diverses.

c. Matières azotées

Les activités industrielles peuvent être à l'origine de rejets plus ou moins riche en azote (élément nutritif) issu des fabrications d'engrais ou des industries chimiques et agroalimentaires.

L'azote existe sous deux formes: la forme réduite qui regroupe l'azote ammoniacal (NH_3 ou NH_4^+) ou la forme oxydée en ions nitrites (NO_2^-) et nitrates (NO_3^-).

d. Matières phosphatées

Le phosphore a pour origine les industries du traitement de surfaces, les laveries industrielles et les productions agroalimentaires ou d'engrais.

Comme l'azote, le phosphore est un élément nutritif, il est à l'origine du phénomène d'eutrophisation, c'est-à-dire, la prolifération excessive d'algues et de plancton dans les milieux aquatiques [7].

1.1.6.2. polluants microbiologiques

L'eau peut contenir des micro-organismes pathogènes (des virus, des bactéries, des). Ils sont dangereux pour la santé humaine, et limitent donc les usages que l'on peut avoir de l'eau.

1.1.7. Paramètres de mesure de la pollution des eaux

1.1.7.1. Paramètres organoleptiques

a. Couleur

La couleur des effluents de rejets industriels (ERI) est en général grise, signe de présence de matières organiques dissoutes, de matière en suspension (MES), du fer ferrique précipite à l'état d'hydroxyde colloïdale, du fer ferreux lié à des complexes organiques et de divers colloïdes.

b. Odeur

Les effluents se caractérisent par une odeur de moisi. Toute odeur est signe de pollution qui est due à la présence de matières organiques en décomposition [10].

1.1.7.2. Paramètres physiques

a. Température

La température de l'eau joue un rôle important par exemple en ce qui concerne la solubilité des sels et des gaz dont, entre autres, l'oxygène nécessaire à l'équilibre de la vie aquatique. Par ailleurs, la température accroît les vitesses des réactions chimiques et biochimiques d'un facteur 2 à 3 pour une augmentation de température de 10 degrés Celsius (°C). L'activité métabolique des organismes aquatiques est donc également accélérée lorsque la température de l'eau s'accroît. La valeur de ce paramètre est influencée par la température ambiante mais également par d'éventuels rejets d'eaux résiduaire s chaudes. Des changements brusques de température de plus de 3° C s'avèrent souvent néfastes [8].

b. Matières en suspension (MES)

Les matières en suspension comprennent toutes les matières minérales ou organiques qui ne se solubilisent pas dans l'eau. Elles incluent les argiles, les sables, les limons, les matières organiques et minérales de faible dimension, le plancton et autres micro organismes de l'eau.

La quantité de matières en suspension varie notamment selon les saisons et le régime d'écoulement des eaux. Ces matières affectent la transparence de l'eau et diminuent la pénétration de la lumière et, par suite, la photosynthèse. Elles peuvent également gêner la respiration des poissons. Par ailleurs, les matières en suspension peuvent accumuler des quantités élevées de matières toxiques (métaux, pesticides, huiles minérales, hydrocarbures aromatiques polycycliques...). Les matières en suspensions sont exprimées en mg/l.

c. Potentiel d'hydrogène pH

Le pH est une mesure de l'acidité de l'eau c'est-à-dire de la concentration en ions d'hydrogène (H⁺). L'échelle des pH s'étend en pratique de 0 (très acide) à 14 (très alcalin) ; la valeur médiane 7 correspond à une solution neutre à 25°C. Le pH d'une eau naturelle peut varier de 4 à 10 en fonction de la nature acide ou basique des terrains traversés. Des pH faibles (eaux acides) augmentent notamment le risque de présence de métaux sous une forme ionique plus toxique. Des pH élevés augmentent les concentrations d'ammoniac, toxique pour les poissons [8].

d. Turbidité

La turbidité d'eau résiduaire se définit comme l'expression de la propriété optique qui fait que la lumière est dispersée et absorbée plutôt que transmise en ligne droite à travers l'échantillon. Cette dispersion est provoquée par l'interaction de la lumière avec les particules en suspension et traduit la réduction de transparence du milieu du fait de la présence de ces particules.

Elle se mesure généralement dans des néphélométries par comparaison de la lumière diffusée et de la lumière transmise, d'une part, par l'échantillon testé et, d'autre part, par une gamme étalon constituée de solutions de formalisé, sous une radiation incidente de longueur d'onde donnée [11].

1.1.7.3. Paramètres chimiques

a. Demande chimique en oxygène (DCO)

C'est la mesure de la quantité d'oxygène nécessaire qui correspond à la quantité des matières oxydables par oxygène renfermé dans un effluent. Elles représentent la plus part des composés organiques (détergents, matières fécales). Elle est mesurée par la consommation d'oxygène par une solution de dichromate de potassium en milieu sulfurique en présence de sulfate d'argent et de sulfate de mercure II (complexant des chlorures), à chaud pendant 2h .

b. Demande biologique en oxygène (DBO5)

Exprime la quantité d'oxygène nécessaire à la destruction ou à la dégradation des matières organiques par les microorganismes du milieu. Mesurée par la consommation d'oxygène à 20°C à l'obscurité pendant 5 jours d'incubation d'un échantillon préalablementensemencé, temps qui assure l'oxydation biologique des matières organiques carbonées. L'épuration biologique aérobie complète d'un ERI exige en fait un temps de 21 jours (DBO 21 dit ultime) nécessaire pour l'oxydation des composés azotés biodégradables, ou de 28 jours sinon 35 jours, qui représentent le temps de dégradation de certaines familles d'hydrocarbures.

Le rapport DCO/DBO5 est l'indice de la biodégradabilité d'une eau. Pour qu'une pollution soit dégradable le rapport est inférieur à 2,5 [12].

c. Le carbone organique total (COT)

Le principe de mesure du carbone organique total se base sur une oxydation qui transforme le carbone organique en CO₂. Le CO₂ est mesuré ensuite par absorption infrarouge. Il s'agit

à nouveau d'une mesure délicate dans le cas du dosage de traces, en raison notamment de la difficulté d'élimination des traces de CO₂ inorganiques et de la contamination possible par les oxydants chimiques. Certains appareils effectuent une photo oxydation à 185 nm, ce qui permet de ne pas utiliser de réactifs extérieurs.

Relation entre la DBO, la DCO et le COT

Lorsqu'on établit pour une eau des relations entre la DBO, DCO et le COT, il faut tenir compte de certains facteurs qui peuvent modifier les corrélations [13]. On peut noter que :

- Une partie de la DCO de certaines eaux industrielles est due à l'oxydation par le dichromate des ions ferreux, des sulfures, des sulfites, des composés azotés et d'autres composés minéraux.
- Certains composés sont totalement ou partiellement résistants à l'oxydation chimique et biologique et ne participent pas ainsi à la DCO ou à la DBO. Cependant la totalité du carbone organique est comptabilisée lors de la détermination du COT.
- La DBO est influencée par différents facteurs, sans effet sur la détermination de la DCO ou du COT, tels que le pH, l'adaptation des micro-organismes, le taux de dilution et les composés toxiques.

d. Azote global

L'azote peut se présenter dans les eaux aussi bien sous forme minérale qu'organique. En général, s'agissant des eaux naturelles, ce sont les formes minérales qui sont de loin les plus importantes.

Dans un effluent, on distingue au besoin les différentes formes suivantes de l'azote, dont la somme constitue l'azote global (NGL) :

1-Formes réduites : comprenant l'azote organique (protéines, polypeptides, acides aminés, urée, hydrazine, etc.) et l'azote ammoniacal (N-NH⁴⁺);

2- Formes oxydées : azote nitreux (N-NO₂) et azote nitrique (N-NO₃) [12].

e. **Phosphore global**

Les eaux résiduaires industrielles peuvent éventuellement comporter des teneurs non négligeables en phosphore, comme, par exemple, dans le cas de certaines industries pétrolières, agroalimentaires et chimiques. Le phosphore se trouve dans les eaux usées sous forme :

- d'ortho- phosphates solubles (H_2PO_4^-).
- de poly- phosphates, qui ont tendance à s'hydrolyser en ortho- phosphates de phosphore non dissous, lié à des molécules organiques ou contenu dans les matières en suspension.

La somme de ces diverses formes constitue le phosphore total (**PT**). Les orthophosphates, les poly- phosphates et le phosphore total peuvent être déterminés indépendamment par spectrométrie. En particulier, le phosphore total est dosable après minéralisation en ballon de Kjeldahl en présence de persulfate ou à l'acide perchlorique [12].

f. **Hydrocarbures**

Ce terme fait la plupart du temps référence aux huiles minérales qui comportent des substances telles que *les alcanes*, *les alcènes*, etc. Outre leur toxicité, ces substances peuvent limiter l'apport d'oxygène dans les eaux de surface lorsqu'elles sont présentes en concentrations élevées. Ces polluants s'incluent également les *hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)* ainsi que les *hydrocarbures aromatiques monocycliques (HAM)*.

Les HAP sont des combinaisons organiques résultant de l'assemblage de plusieurs noyaux benzéniques. Ces composés sont relativement stables et peu solubles dans l'eau. Ils s'adsorbent fortement aux sols et aux matières en suspension et sont, en outre, très solubles dans les graisses ce qui favorise leur bioaccumulation dans les tissus humains et animaux. Plusieurs HAP sont classés comme agents cancérogènes possibles par l'OMS (Organisation mondiale de la santé).

Les HAM incluent des polluants comme le benzène, le toluène, l'éthylbenzène et le xylène dont les impacts sur la santé peuvent être très importants (diminution de la réponse immunitaire, effet neurotoxique, irritation des voies respiratoires...) [8].

I.2. Procédés de traitement des effluents

I.2.1. Le prétraitement

Les prétraitements ont pour objectif d'éliminer les éléments les plus grossiers. Il s'agit des déchets volumineux (dégrillage), des sables et graviers (dessablage) et des graisses (dégraissage-déshuilage) [13].

a. Dégrillage

Au cours du dégrillage, les eaux usées passent à travers d'une grille dont les barreaux retiennent les matières les plus volumineuses. Le tamisage peut compléter cette phase de prétraitement.



Figure I.5 : dégrillage

b. Dessablage

Le dessablage débarrasse les eaux usées des sables et des graviers par sédimentation. Ces particules sont ensuite aspirées par une pompe. Les sables récupérés sont essorés, puis lavés avant d'être soit envoyés en décharge, soit réutilisés, selon la qualité du lavage.

c. Déshuilage

Le dégraissage vise à éliminer la présence de graisses dans les eaux usées, graisses qui peuvent gêner l'efficacité des traitements biologiques qui interviennent ensuite. Le dégraissage s'effectue par flottation. L'injection d'air au fond de l'ouvrage permet la remontée en surface des corps gras. Les graisses sont raclées à la surface, puis éliminées (mise en décharge ou incinération).

I.2.2. Traitement primaire

I.2.2.1. Coagulation Flocculation

L'opération de coagulation-flocculation a pour but la croissance des particules déstabilisées puis formation de floccs par absorption et agrégation. Le mot ***coagulation*** vient du latin coagulare qui signifie « ***agglomérer*** ». La coagulation consiste à ajouter à l'eau un réactif permettant la déstabilisation des particules en suspension par la neutralisation de leurs charges qui sont à l'origine du maintien en suspension stable c'est-à-dire à l'annulation du potentiel zêta.

D'autre part, la ***flocculation*** est le processus de grossissement et d'uniformisation des petits floccs formés lors de l'introduction du coagulant. Elle a pour but d'augmenter la probabilité des contacts entre les particules colloïdales déstabilisées et leur agglomération, pour accroître son volume, sa masse et sa cohésion. Une bonne flocculation est favorisée par :

- Une coagulation préalable aussi parfaite que possible;
- Une augmentation de la quantité du floc dans l'eau;
- Un brassage homogène et lent pour tout le volume d'eau;
- L'emploi de certains produits appelés flocculant ou adjuvants de coagulation

I.2.2.2. Décantation

La décantation est utilisée pratiquement dans toutes les usines d'épuration et de traitement des eaux, c'est un procédé de séparation des matières en suspension et des colloïdes rassemblés en floc dont la densité est supérieure à celle de l'eau ; elle s'effectue selon un processus dynamique, en assurant la séparation des deux phases solide-liquide de façon continue. Les particules décantées s'accumulent au fond du bassin, d'où on les extrait périodiquement. L'eau récoltée en surface est dite clarifiée. Elle est dirigée vers un autre stade d'épuration.

I.2.2.3. Flottation

Une technique qui peut remplacer la sédimentation est la flottation. C'est un procédé de séparation liquide-solide basé sur la formation d'un ensemble appelé attelage, formé des particules à éliminer, plus léger que l'eau. Cette technique convient principalement pour éliminer les particules de diamètre compris entre 1 et 400 μm . Les solides sont transportés à la surface, fixés à des bulles, et sont ensuite écumés.

Cette méthode permet d'éliminer des particules plus petites qu'avec la sédimentation. Elle convient davantage aux eaux présentant une haute teneur en algues, une faible turbidité naturelle ou une forte coloration.

La flottation n'est pas aussi efficace que la sédimentation pour éliminer les particules et réduire la turbidité. Ce procédé est sensible à la température et affiche un piètre (négligeable) rendement par temps très froid [14].

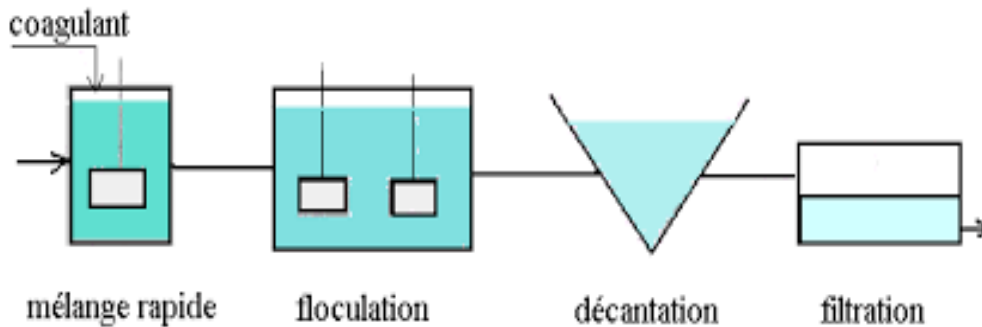


Figure I.6 : les méthodes de traitement primaire

I.2.3. Traitement secondaire

I.2.3.1. Traitement par oxydo-réduction

On peut procéder par oxydation physique (à l'air ou à l'oxygène) et par oxydation chimique en utilisant : soit des oxydants gazeux (chlore ou ozone en combinaison éventuellement avec un rayonnement ultraviolet); soit des réactifs oxydants liquides (dioxyde de chlore, hypochlorite de sodium, peroxyde d'hydrogène, acide mono persulfurique etc.

Ces procédés sont mis en œuvre pour modifier l'état des polluants afin de : soit de les rendre insolubles et les éliminer par précipitation ; soit de les transformer en composés encore solubles, mais non toxique [15].

I.2.3.2. Traitement de précipitation par voie chimique

La précipitation chimique regroupe un certain nombre de procédés qui réalisent tous l'application de la loi de Bertholet : on ajoute à l'eau un réactif soluble qui, par permutation ou combinaison avec les ions indésirables préexistants. Ce qui forme un composé insoluble ou très peu soluble qui précipite jusqu'à sa limite de solubilité.

L'aboutissement des procédés de précipitations combinées souvent avec une neutralisation des rejets, est toujours une séparation solide-liquide, mettant en œuvre des traitements classiques de décantation, flottation, voire filtration.

Les traitements de précipitation s'appliqueront en particulier aux rejets industriels contenant les composés précipitables par le calcium : sulfite, sulfates, phosphate, fluorure... ; ou bien, les composés précipitables sous forme de sels insolubles de fer ou complexables : sulfure, phosphate, cyanure, sulfocyanure [16].

L'adsorption et l'échange ionique sont aussi des méthodes de traitement secondaire, qu'on va les détaillés dans les parties qui se suites.

I.2.4. Traitement par adsorption

I.2.4.1. Définition de l'adsorption

L'adsorption définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des ions ou des molécules de façon plus ou moins réversible.

Les matériaux utilisés ont une structure poreuse leur procurant une grande surface spécifique. Les éléments indésirables sont alors liés de façon chimique et/ou physique aux pores des adsorbants [14].

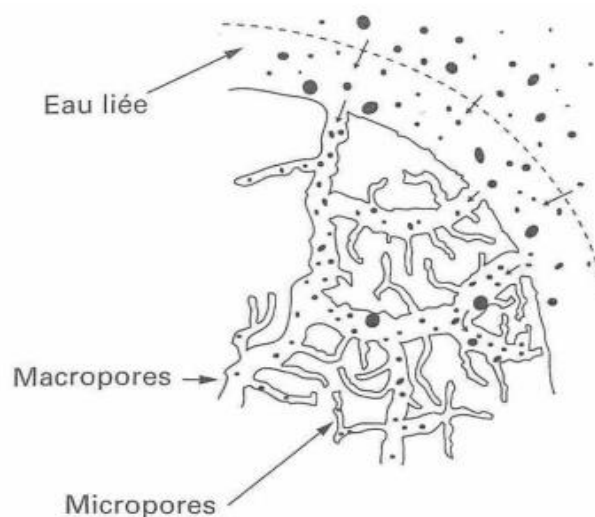


Figure I.7 : morphologie poreuse d'un adsorbant

Une fois l'adsorbant est saturé, il faut le régénérer, c'est-à-dire lui appliquer des traitements chimiques et/ou physiques et/ou thermiques afin de casser les liaisons formées avec les éléments adsorbés et lui restituer la totalité ou une fraction de sa capacité d'adsorption.

La régénération permet sa réutilisation et réduit ainsi les coûts de fonctionnement (liés au remplacement du matériau) [17].

Différents produits naturels (zéolithes, argiles, charbon, etc) ou de synthèse peuvent être utilisés pour le traitement par adsorption. Le charbon actif est l'adsorbant le plus connu pour ses propriétés absorbantes sur plusieurs éléments organiques et minéraux. Le charbon actif est le résultat d'un traitement thermique en atmosphère contrôlée de divers matériaux naturels (houille, lignite, bois...). Ce traitement ne laisse que le squelette carboné des matériaux et la structure microporeuse résultante est idéale pour le traitement de par sa surface interne très grande (500 à 1500 m²/g).

1.2.4.2. Type d'adsorption

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption :

- a. Physisorption*** : C'est un adsorption de type physique, qui se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbat dans une couche à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les forces de Van der Waals.

Ce type d'adsorption se caractérise par la rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase liquide. Il est caractérisé également par une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité [18]. Il a aussi valeurs d'enthalpie d'adsorption se situent souvent autour de 10 kJ/mol [19].

L'adsorption physique consiste essentiellement en la condensation de molécules en ***multicouches*** (Figure I.8) sur la surface du solide favorisée par un abaissement de la température [20].

- b. Chimisorption*** : C'est une adsorption de type chimique en ***monocouche*** (Figure I.8), qui résulte des forces de liaison de nature chimique (nettement supérieures aux forces de Van der Waals) avec mise en commun ou transfert d'électrons; il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant.

La chimisorption se caractérise par : Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide ; Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température ; Une

chaleur dégagée durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction (de 40 à 100 kJ/mol), environ 10 fois supérieure à l'adsorption physique ; La non-réversibilité.

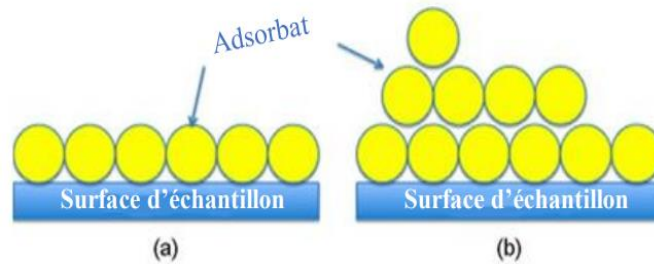


Figure I.8 : L'adsorption (a) chimique, (b) physique

1.2.4.3. Mécanismes d'adsorption

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant telle que : C-à-d ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en plusieurs étapes (Figure I.9) [21]. Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté du sein de la solution à la surface externe des particules

1- - Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide remplissant les pores. En effet, les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.

2- - Diffusion de surface : pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant [22].

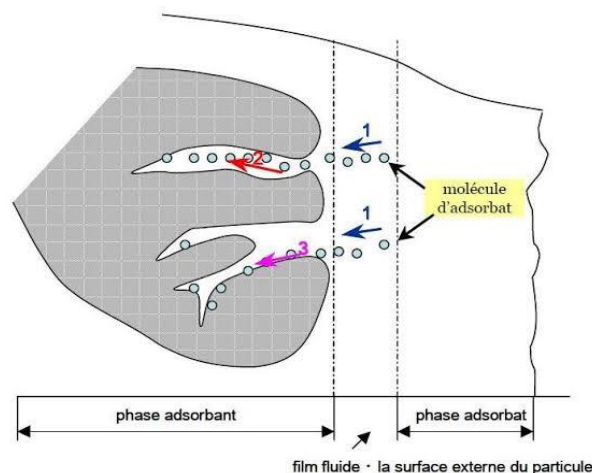


Figure I.9: schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain [22]

1.2.4.4. Structure de l'adsorbant

L'adsorption ne dépend pas uniquement de la nature chimique des deux phases en présence, elle varie également en fonction de la structure de l'adsorbant. Pour tenir compte de ce second paramètre, le terme de surface doit donc être étendu à la totalité de la surface externe géométrique, à laquelle s'ajoute, la surface interne due aux pores, aux cavités ou capillarités accessibles aux molécules gazeuses, pour un solide poreux.

L'interface n'est donc pas plane quand les adsorbants développent une porosité importante. Rappelons que la porosité est le volume des pores (c'est à dire des interstices ou cavités), rapporté au volume total du grain de l'adsorbant. Selon la nature des adsorbants, on parle de solide *macroporeux, mésoporeux ou microporeux*.

Les différents types de pores définis par International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), sont les suivantes:

- les **macropores** dont le rayon est compris entre quelques micromètres et 30 nm. En présence d'une phase gazeuse, ils peuvent être remplis par le processus de condensation capillaire. Il s'agit de la condensation de l'adsorbat recouvrant les parois du capillaire à une pression inférieure à la pression de vapeur saturante du gaz [23].
- les **mésopores** dont le rayon va de 1,5 à 1,6 nm jusqu'à 100 à 200 nm. La condensation capillaire y est également prédominante.
- les **micropores** de rayon inférieur à 1,5 nm. Leur taille devient comparable à celle des molécules adsorbées. Ce sont eux qui ont la part la plus importante du volume poreux total dans des solides microporeux tels que zéolithes ou charbons actifs. L'épaisseur d'une couche monomoléculaire adsorbée dépend de la nature de l'adsorbant, mais elle se situe entre 0,4 et 0,6 nm pour un grand nombre de molécules. Dans ces conditions le nombre de couches sur les parois des micropores ne peut dépasser 2 à 4.

Le diagramme schématique dans la figure suivant représente une monocouche de molécules (de rayon variable) recouvrant la surface rugueuse d'un solide.

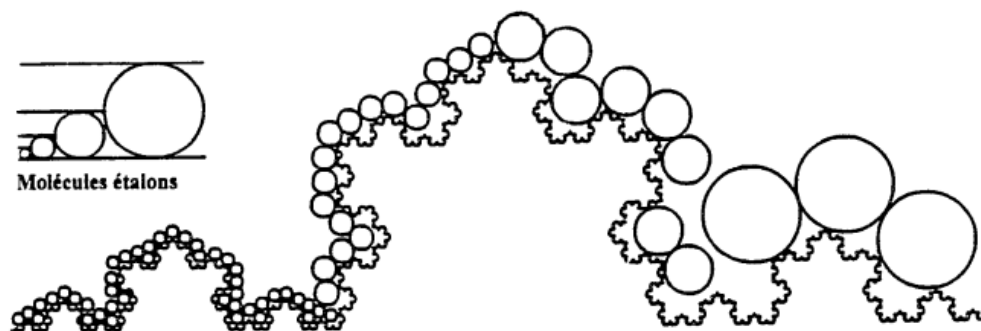


Figure I.10: Monocouche de molécules de rayon variable, recouvrant la surface rugueuse d'un solide

I.2.5. Traitement par échange ionique

I.2.5. 1. Définition et principe

L'échange d'ions est un procédé dans lequel les ions d'une certaine charge contenus dans une solution (ex : cations) sont éliminés de cette solution par adsorption sur un matériau solide (l'échangeur d'ions), pour être remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de même charge émis par le solide. Les ions de charge opposée ne sont pas affectés [24].

Les réactions d'échange d'ions sont réversibles et sélectives : avec R le squelette de la résine



Les réactions d'échange d'ions sont régies par la loi des équilibres chimiques c'est à dire qu'elles se déroulent jusqu'à ce que les concentrations des divers ions atteignent certaines proportions précises [25].

I.2.5.2. Structure des échangeurs

a. Squelette

La plupart des échangeurs de synthèse présente un squelette polymère de type polystyrène (PS), qui a été réticulé avec du divinylbenzène (DVB) pour obtenir un réseau tridimensionnel.

Sans DVB, la polymérisation du styrène conduit à des chaînes linéaires indépendantes. Le DVB permet la réticulation (ou pontage) des chaînes, ce qui apporte à la fois de l'espace entre les chaînes pour la migration des ions et de la rigidité au réseau polymérique. Il existe une relation entre le taux de DVB utilisé pour la polymérisation et les propriétés

mécaniques et d'échange d'une résine. C'est pour cela que cette information est donnée dans les caractéristiques d'une résine sous le nom de taux de DVB ou taux de réticulation ("Cross-linking"). Ce taux est généralement compris entre 4 et 15%. Plus on augmente ce taux, plus le squelette est rigide. Ce squelette est ensuite greffé par un groupe fonctionnel sur le noyau benzénique. C'est ce groupe qui apporte les propriétés d'échange à la résine.

Il est à noter qu'il existe de nombreux autres squelettes comme par exemple : *polyacrylique*, *formophénoliques*, *polyalkylamines*.

b. Groupes fonctionnels

Echangeurs de cations fortement acides

Le groupe fonctionnel est généralement l'acide sulfonique: R-SO₃H. Son acidité est voisine de celle de l'acide sulfurique. Le groupement est fortement dissocié en -SO₃⁻ et se comporte comme un acide fort (d'où son nom). L'ion H⁺ sera facilement échangé contre un autre cation d'une solution de pH 1 à 13.

Echangeurs de cations faiblement acides

Ce sont généralement des échangeurs carboxyliques, de formule générale R-COOH (R étant bien souvent un squelette polyacrylique). Sous forme H⁺, ils sont capables de libérer l'acide carbonique par fixation des cations (Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺ ...) correspondant aux bicarbonates présents dans l'eau. Ils peuvent fixer des anions divalents et/ou trivalents d'une solution de pH 3 à 8.

Echangeurs d'anions fortement basiques

Le groupement fonctionnel est un groupe ammonium quaternaire. Par convention, on distingue deux groupes :

type 1: les groupes benzyltriméthylammonium, les plus fortement basiques. Ces échangeurs sont utilisés pour l'élimination de tous les types d'anions, même ceux d'acides faibles (silice) [25, 26].

type II : les groupes benzyldiméthyl éthanol ammonium, dont la basicité est légèrement plus faible. Ils éliminent bien les anions et présentent l'avantage de se régénérer plus facilement

avec la soude. Ils ont donc une capacité d'échange élevée et un bon rendement de régénération. Cependant, ils sont moins stables.

I.3. L'hydroxyapatite

I.3.1. Structure et caractéristique de l'hydroxyapatite

L'hydroxyapatite (notée HA) appartient à la famille cristallographique des apatites, décrite par la formulation générique $Me_{10}(XO_4)_6Y_2$, où Me représente un cation divalent, XO_4 un groupement anionique trivalent et Y un anion monovalent [27].



Figure I.11 : Hydroxyapatite naturelle de forme solide

Avec sa formule chimique $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, l'hydroxyapatite stœchiométrique a une composition théorique massique de 39,68 % de Ca, 18,45 % de P, et un ratio molaire Ca/P égale à 1,667.

L'HA cristallise selon un système hexagonal avec un groupement spatial de symétrie P63/m. Dans le cas de l'HA stœchiométrique (sans substitution ou lacune), les paramètres cristallographiques de maille a, c et β sont respectivement égaux à 9,418 Å, 6,884 Å et 120°. Le volume de la maille est égal à 528,80 Å³.

La structure apatitique accepte un grand nombre de substituants. Ainsi, les cations bivalents (Me^{2+}) peuvent non seulement être remplacés par des cations bivalents (Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} ...), mais également par des cations monovalents (Na^+ , K^+ ...) ou trivalents (La^{3+} , Ga^{3+} , Eu^{3+}). De même, les anions XO_4^{3-} trivalents peuvent être remplacés par des groupements bivalents (CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} ...), trivalents (AsO_4^{3-} , VO_4^{3-} ...) ou tétravalents (SiO_4^{4-} ...) [28].

Enfin, les groupements Y^- peuvent également être substitués par des ions monovalent (F^- , Cl^-) ou bivalents (CO_3^{2-} , O^{2-} , S^{2-}). Toutefois des mécanismes de compensations de charges

apparaissent lors de substitutions ioniques afin de conserver l'électroneutralité impliquant des modifications structurales et la création de lacunes dans la maille.

La maille cristalline présente deux types de tunnels notés « I » et « II », perpendiculaires au plan (001) (Figure I.12).

Le tunnel de type I de diamètre égal à environ 2,5 Å est occupé par des cations Me (Me I). Dans le cas de l'HA, il s'agit de Ca I . Les sites de ces cations sont au nombre de quatre par maille. Ils sont placés sur les axes ternaires et sont entourés de neuf atomes d'oxygène.

Les tunnels de type II ont pour leur part un diamètre plus grand, compris entre 3 et 3,5 Å. Ils contiennent le reste des cations Me, soit six cations Me II par maille (Ca II dans le cas de l'HA). Ces tunnels présentent une symétrie C₃ et les cations de type II sont localisés en périphérie de celui-ci. Groupés trois par trois aux niveaux $z = \frac{1}{4}$ et $z = \frac{3}{4}$ de la maille, ils forment des triangles équilatéraux décalés de 60° autour de l'axe sénaire hélicoïdal (axe c de la maille hexagonal). Avec une coordinance égale à 7, ils sont entourés de six atomes d'oxygène des groupements tétraédriques XO₄ et du groupement anionique Y.

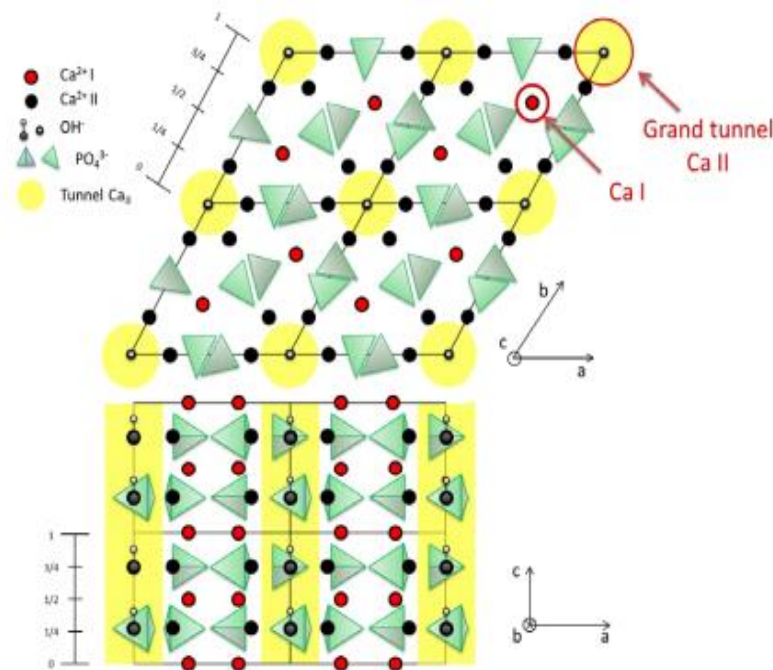


Figure I.12 : Projection de la structure de HA sur les plans (001) et (010)

I.3.2. Méthodes d'obtention de l'hydroxyapatite

L'hydroxyapatite peut être d'origine naturelle ou synthétique

1.3.2.1. Hydroxyapatite naturelle

Il existe deux types de source d'apatites : la source biologique comme l'os, les dents, les coquilles d'œufs, les coquillages. Et la source minérale comme les roches de phosphate tel que le phosphate noir.

1.3.2.1. Hydroxyapatite Synthétique

De nombreuses méthodes de préparation des apatites sont proposées dans la littérature. Toutefois, les différentes synthèses peuvent être classées en deux grandes catégories ; la voie sèche qui fait intervenir des réactions en phase solide qui requiert des températures relativement élevées et des traitements thermiques assez longs. Ce mode de synthèse permet en revanche d'obtenir des poudres stœchiométriques bien cristallisées. Par contre, la voie humide fait intervenir des réactions de précipitation en phase aqueuse [29].

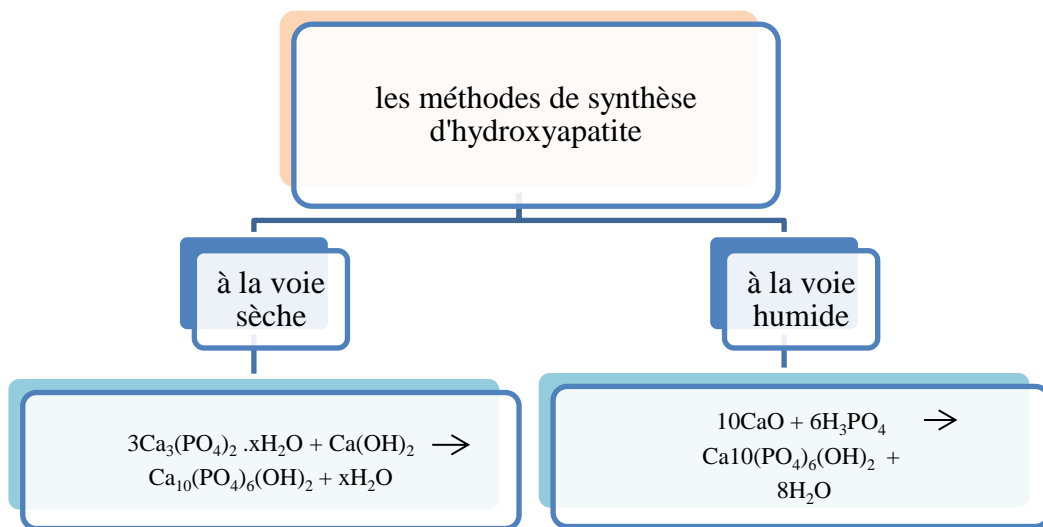


Figure I.13 : Les méthodes de synthèses d'hydroxyapatites

1.3.3. Utilisation de l'hydroxyapatite

1.3.3.1 Domaine biomédical

De nombreux travaux fondamentaux et cliniques ont montré l'intérêt de l'HA dans le domaine de la reconstruction osseuse. Elle présente d'excellentes propriétés de biocompatibilité et de bioactivité. Elle est utilisée comme substituts osseux, dentaires, ou encore dans le recouvrement des prothèses [29].

I.3.3.2 Domaine industriel

L'hydroxyapatite est employée comme catalyseur pour des réactions de déshydrogénation des alcools .Elle constitue la source principale des engrais phosphatés et sert à préparer l'acide phosphorique et différents dérivés phosphatés. A moindre échelle, elle est également utilisée en pharmacie (excipient) et en chromatographie [30].

I.3.3 .3 Domaine environnemental

L'hydroxyapatite est largement utilisée comme adsorbant des molécules organiques et des métaux lourds. Cette propriété est exploitée dans le domaine de la purification des eaux et des sols. Les résultats publiés dans la littérature confirment leur efficacité.

I.4. Les polyacrylamides

I.4.1. Structure et types des polyacrylamides

Le polyacrylamide (**PAM**) se prépare par la polymérisation d'acrylamide (**AM**). Un nombre important de polyacrylamides a été préparé. L'acrylamide peut se polymériser dans certaines conditions, comme l'exposition à l'humidité, sous l'action de la chaleur ou des rayons ultraviolets, des ultrasons et en présence d'initiateurs même sous forme de traces, comme les peroxydes et les persulfates. La réaction est exothermique et peut devenir dangereuse [31,32].

La polymérisation de l'acrylamide conduit à des polymères à haut poids moléculaire, et les méthodes de synthèse ont été examinées.

L'acrylamide possède les propriétés caractéristiques de la fonction amide (hydrolyse, déshydratation, estérification, condensation avec les aldéhydes) et celles du groupement vinylique (réaction d'addition, de polymérisation et de copolymérisation). L'acrylamide peut également réagir dangereusement avec les agents oxydants ou réducteurs, les acides ou les bases. Il se décompose au-dessus de 175°C en donnant naissance à de l'oxyde et du dioxyde de carbone, de l'ammoniac et/ou des oxydes d'azote [33].

L'acrylamide dont la masse molaire est 71,08 g/mol et une densité de 1,122 se présente sous la forme de cristaux blancs pailletés, inodores, qui se subliment lentement à la température

ambiante [34]. L'AM est très soluble dans l'eau (215,5 g / 100 ml à 30°C) et soluble dans de nombreux solvants organiques (acétone, acétate d'éthyle, éthanol...).

I.4.2. Méthodes de polymérisation d'acrylamide

L'acrylamide peut se polymériser en solution, en masse, en émulsion inversée, en suspension et par précipitation selon la réaction dans la figure I.14. Concernant cette polymérisation, deux choix nous sont offerts : La polymérisation par voie anionique ou celle par voie radicalaire.

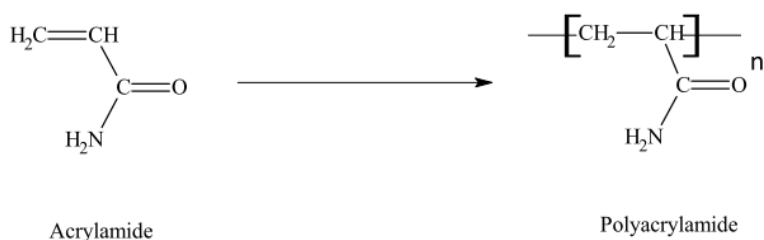


Figure 1.14: Polymérisation de l'acrylamide

I.4.2.1. polymérisation anionique

Cette méthode a pour avantage de donner des chaînes de tailles bien spécifiques et très mono-disperses, mais elle est assez longue et délicate à réaliser.

I.4.2.2. polymérisation radicalaire

Cette réaction est extrêmement simple et donne généralement des chaînes de très grandes masses (3 à 8 millions), pas trop poly disperses ($p \approx 2$). Le polyacrylamide issu de la polymérisation radicalaire de l'acrylamide est un solide amorphe de $T_g \approx 188^\circ\text{C}$. Cette valeur élevée est due à la présence des liaisons hydrogène.

La polymérisation radicalaire de l'acrylamide peut se faire en utilisant plusieurs types d'initiateurs, comme les peroxydes, les persulfates, les composés azoïques, les systèmes redox. Cette réaction montre une forte dépendance de la température, du pH, de la concentration en monomère et du milieu réactionnel [35].

I.4.3. Caractéristique physico-chimique des polyacrylamides

Les PAM peuvent être produites sous forme cationique, anionique ou non ionique. Les PAM non ioniques contiennent uniquement des unités d'AM. Les PAM cationiques sont produits par

copolymérisation de l'acrylamide et du diméthylaminoéthyl acrylates, tandis que les PAM anioniques sont synthétisés par copolymérisation de l'acrylamide et de l'acide acrylique ou par hydrolyse du groupement amide du PAM déjà préparé.

Le pourcentage des copolymères chargés (diméthylaminoéthyl acrylates ou acide acrylique) introduits dans la chaîne du polymère détermine sa densité de charge. Cette densité de charge reflète l'intensité de la charge positive ou négative portée par le PAM, et représente une propriété importante à prendre en compte lors du choix du floculant, en fonction de la matrice à traiter .

En plus de la densité de charge, le poids moléculaire est la seconde propriété à considérer. Le poids moléculaire (M_w) des PAM linéaires commercialisés s'étend de 1 à 30 millions de grammes par mole (g/mol). Un haut poids moléculaire est important pour une bonne efficacité des floculats de PAM puisqu'une seule molécule de polymère peut adsorber plusieurs particules en même temps [36].

Tableau 1.2: Classification des polymères selon leur poids moléculaire (M_w)

Classification	Masse (g/mol)
Faible M_w	$< 10^5$
Moyen M_w	$10^5 - 10^6$
Haut M_w	$1-5 \times 10^6$
Très haut M_w	$>5 \times 10^6$

1.4.4. Les gels polyacrylamide-bis-acrylamide (G-PAM)

1.4.4.1. Définition et structure

Les hydrogels à base de polymères sont des réseaux tridimensionnels hydrophiles qui peuvent absorber de grandes quantités d'eau tout en restant insolubles dans les solutions aqueuses en raison de la réticulation chimique [37] pour réponse des stimuli de l'environnement comme : le pH, la température, la force ionique....[38-42]

La structure d'un hydrogel dépend de son mode préparation. La formation d'un hydrogel peut résulter soit d'une réticulation physique due à un enchevêtrement de liaisons associatives telles

que les liaisons hydrogène, les liaisons de Van der Waals entre les chaînes, soit à une réticulation chimique due à la présence des liaisons chimiques covalentes ou ioniques comme représente la figure I.15 [43-45].

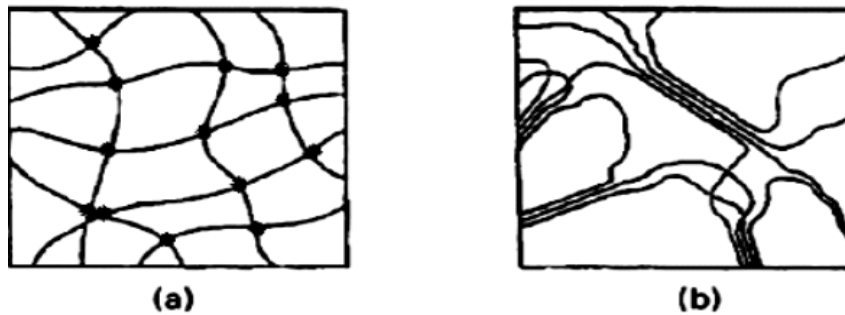


Figure I.15: Les hydrogels (a) chimique (b) physique [46]

La structure et les propriétés des gels dépendent aussi fortement de la charge des segments des chaînes comme représente la figure I.16.

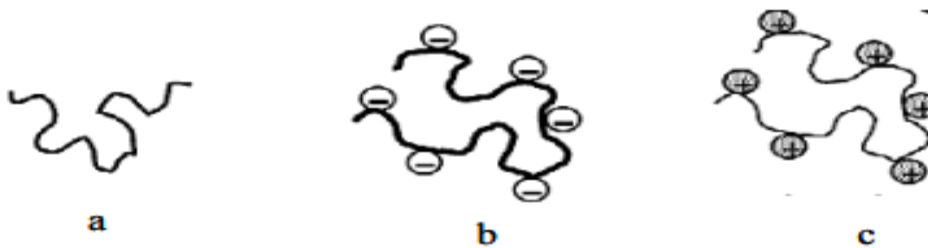


Figure I. 16 : Différents types d'hydrogels : (a) neutre ; (b) anionique ; (c) cationique [47-49]

Nous pouvons diviser les gels en gels neutres qui ne comportent aucune charge ; gels anioniques avec une charge négative ; cationiques avec une charge positive et les gels zwitterioniques qui comportent à la fois les charges négatives et les charges positives.

Les hydrogels peuvent être également classés selon une structure physique caractéristique tels que: les hydrogels amorphes, les hydrogels semi cristallins ou les hydrogels de complexe inter-polymère.

1.4.4.2. Méthodes de réticulation

a. Les hydrogels physiques

Les hydrogels physiques également appelés hydrogels "réversibles" sont formés d'un enchevêtrement de polymères maintenus par des liaisons de type hydrogène ou ionique à titre d'exemple un mélange constitué d'un ion de valence différente et de charge opposée provoque la formation d'un hydrogel par l'interaction de ces deux entités.

Une fois réticulés, les gels physiques laissent apparaître des défauts sous forme de zones hétérogènes au cœur du réseau. En effet ces défauts se manifestent par la présence de chaînes de polymère restant libres dans la matrice ils forment ainsi un réseau transitoire dans le gel formé par des sites de réticulation.

La réticulation physique de gels est engendrée par de nombreux facteurs tels que le pH, la température, la force ionique ou encore la lumière [50]. Le schéma de la figure I.17 montre la formation d'hydrogels physique.

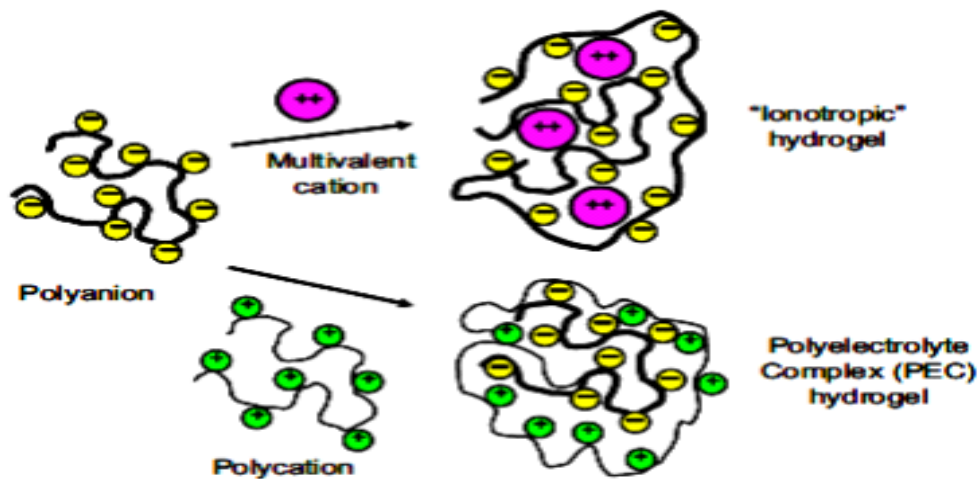


Figure I. 17: La formation d'hydrogels physique [51]

b. Les hydrogels chimiques

Les hydrogels peuvent être "permanents" lorsqu'ils sont réticulés de manière covalente (Figure I.18). Comme les hydrogels physiques, les hydrogels chimiques présentent aussi des inhomogénéités ainsi, il existe des régions dans le réseau où la densité de réticulation est élevée, qu'on appelle des "agglomérats».

Les agglomérats sont répartis parmi les régions de faible densité de réticulation, où l'eau peut s'introduire plus facilement. Ils peuvent également se produire une séparation de phases lors de la formation du gel provoquant ainsi la formation de cavités remplies d'eau. Dans les gels chimiques, les chaînes de polymères libres constituent des défauts à l'intérieur du réseau et ne contribuent pas à l'amélioration des propriétés mécaniques de ces derniers [50].

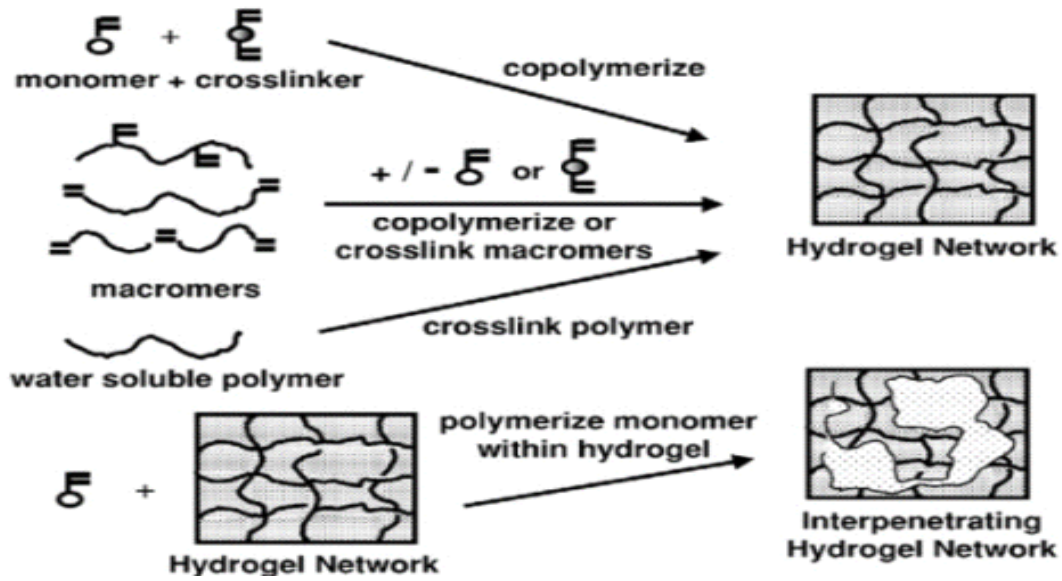


Figure I. 18 : Schéma représentant la formation d'hydrogels chimiques par polymérisation ou réticulation de polymère hydrosoluble [50]

I.4.4.3. Types des hydrogels selon leurs dimensions

Les hydrogels peuvent aussi être classés en fonction de leur taille, selon la nomenclature IUPAC

- les macro-gels dont l'ordre de grandeur est de l'ordre du millimètre ou plus,
- les micro-gels dont la taille varie entre 100 nm et 100 μm ,
- les nano-gels dont la taille varie entre 1 nm et 100 nm.

La figure I.19 présente les trois familles d'hydrogels selon leurs dimensions.

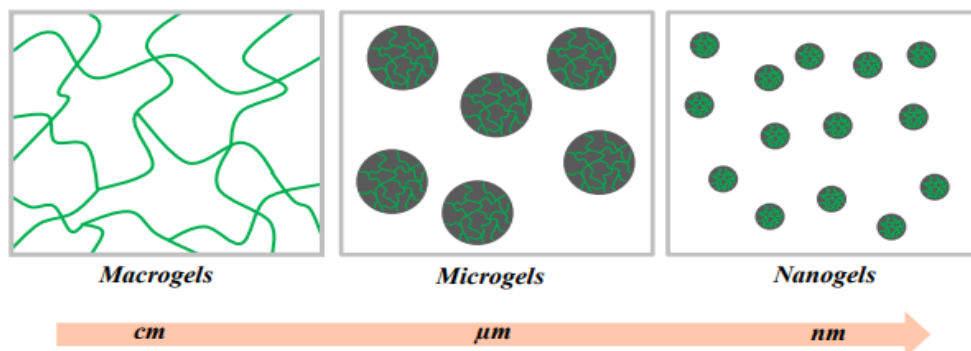


Figure I. 19 : Familles d'hydrogels selon leurs dimensions

CHAPITRE II
MATERIELS ET
METHODES

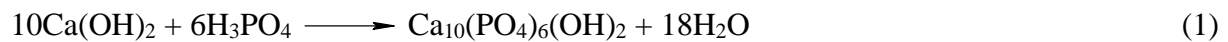
II.1. Préparation des adsorbants

II.1. 1. Préparation de l'hydroxyapatite (HA)

La préparation de l'hydroxyapatite de formule chimique $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ c'est fait par voie humide par précipitation chimique [1-3]. Les quantités des réactifs utilisées citées ci-dessous correspondent aux proportions stœchiométriques de rapport $\text{Ca/P} = 1,67$.

- Une solution d'acide phosphorique H_3PO_4 (0,9 M) est obtenue par dissolution de 12,14 ml de (H_3PO_4 _ 85%) dans 200 mL d'eau ultra-pure.
- Une solution de l'hydroxyde calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a été préparée par dissolution d'une quantité ($m= 22,5\text{g}$) de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dans 500 mL d'eau ultra-pure.

La réaction globale de la précipitation est la suivante :



La précipitation a été réalisée premièrement par la préparation d'une suspension de calcium. Pour cela, la solution de calcium préparée est laissée sous agitation pendant 24 heures à la température ambiante. Ensuite un volume de 200 mL de l'acide phosphorique (0,9 M) a été ajouté à la suspension avec un débit de 2mL/min. Le mélange obtenu est filtré sous vide, séché dans l'étuve pendant 36 heures et à 70°C et broyé en particule fine. Le pH de filtrat est neutre ce qui indique la consommation totale de l'acide phosphorique.



Figure II.1: Poudre de l'HA élaborée

II.1.2. Préparation de l'hydrogel polyacrylamide bis-acrylamide (G-PAM)

La méthode utilisée pour préparer le polymère G-PAM est la polymérisation radicalaire des monomères acrylamide en présence de N,N'-méthylène-bisacrylamide comme réticulant sous

micro-onde. La structure de l'acrylamide (AM) et de N,N'-méthylène-bisacrylamide (MBA), selon le mécanisme représenté dans la figure suivante :

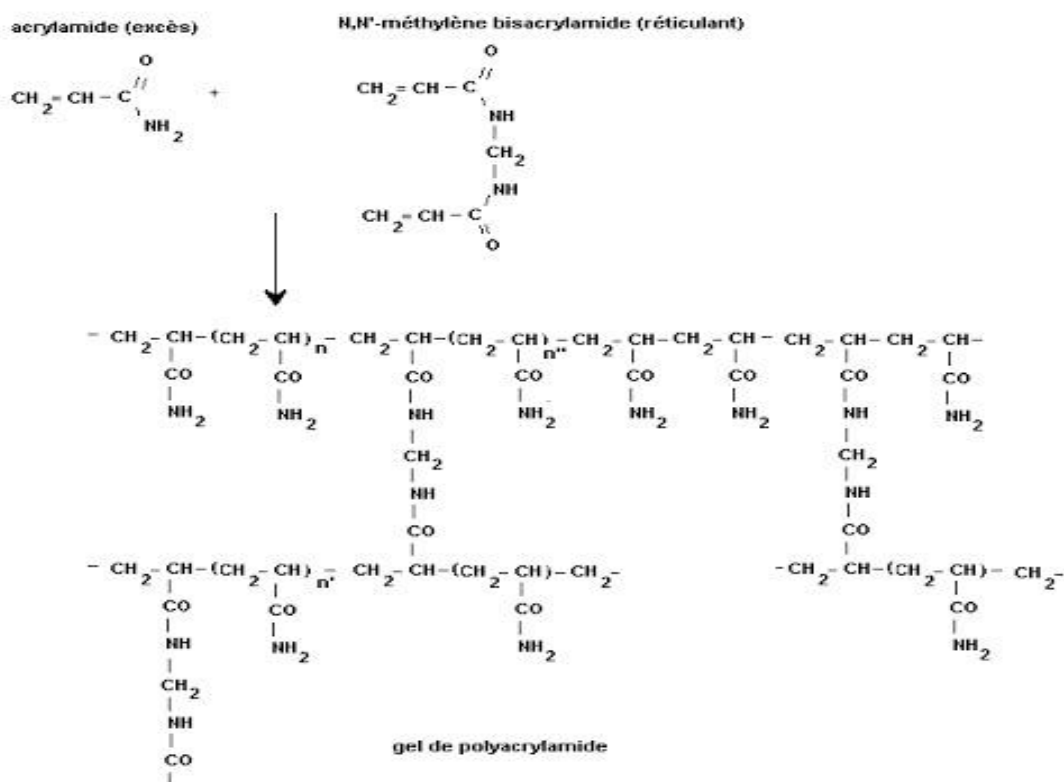


Figure II.2: Formation du G-PAM

Pour atteindre notre objectif, une masse de 5g de l'acrylamide et 0.25g de N,N'-méthylène-bisacrylamide ont été dissous dans 20 mL d'eau ultra-pure, sous agitation pendant 15 minutes avec un léger chauffage. À cette dernière solution une masse de 44mg de l'amorceur persulfate d'ammonium (APS) a été ajoutée.

Le mélange de monomères, de réticulant et de l'amorceur ont été mis sous agitation pendant 5 minutes afin d'homogénéiser l'ensemble des réactifs. Ensuite, la réaction a été lancée sous micro-onde. Le polymère obtenu est sous forme d'un gel, ce dernier est lavé par l'utilisation de couple (solvant/non solvant) qui est (eau/éthanol). Pour cela le G-PAM a été mis dans le minimum d'eau ultra-pure, puis coupé sous forme des petits morceaux et mis dans l'éthanol sous agitation magnétique pour éliminer les monomères qui n'ont pas réagi, ensuite séché dans un dessiccateur. Un mode similaire a été décrit dans d'autre travail [4].



Figure II.3: G-PAM élaboré

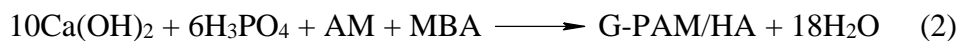
II.1.3 Synthèse des composites G-PAM/HA

Dans un premier temps, deux différentes quantités d'HA ($m = 1\text{g}$ et 3g), une quantité de 44mg de persulfate d'ammonium (APS) et 20 mL d'eau ultra-pure a été ajouté dans deux différents béchers, laissé sous agitation pendant 48 heures à la température ambiante.

Dans un second temps deux d'autres béchers contenant chacun une quantité de 5g d'acrylamide (AM), 0.25g de réticulant (MBA) et 20 mL d'eau ultra-pure, maintenue sous agitation avec un léger chauffage pendant 15 minutes et jusqu'à la solubilisation totale.

Finalemnt, chaque mélange AM–MBA a été ajouté à une solution HA-APS. Le mélange obtenu a été agité pendant 1 heure avant de lancer la réaction sous micro-onde. Les produits obtenus ont été filtrés sous vide et séchés dans l'étuve puis broyés en particules fines.

Les matériaux composites ont été élaborés selon la réaction (2) :



L'aspect visuel des composites G-PAM/HA obtenus en comparant avec le gel G-PAM, on peut remarquer que le gel seul sans HA est plus fragile et cassant par rapport aux composite. Ainsi que le G-PAM apparaît plus cohérent que l'HA seule. On remarque aussi que le composite qui contient 3g de l'HA est plus opaque que l'autre qui contient seulement 1g de l'HA.



Figure II.4 : Composite G-PAM/HA (a): $m_{HA}= 1g$ et (b): $m_{HA}= 3g$

II.2. La procédure d'adsorption « La méthode en batch »

Après avoir rempli chacun des flacons par 100 ml de rejet à traiter (ER), on a ajouté de chaque matériaux (HA ; G-PAM ; G-PAM/HA1 ; G-PAM/HA3) 500 mg. Ensuite, on a placé les flacons dans le multi-agitateur à une vitesse de 220 rpm pendant 4 heures comme le montre la figure II.5.



Figure II.5 : Les flacons dans le multi-agitateur

Après 4 heures, le mélange adsorbant-adsorbant a été séparé à l'aide de centrifugeuse donné par la figure II.6 et le surnageant (liquide) a été analysé par spectrophotomètre UV-Visible (figure II.7) dont les spectres obtenus sont représentés dans la partie résultats et discussions.

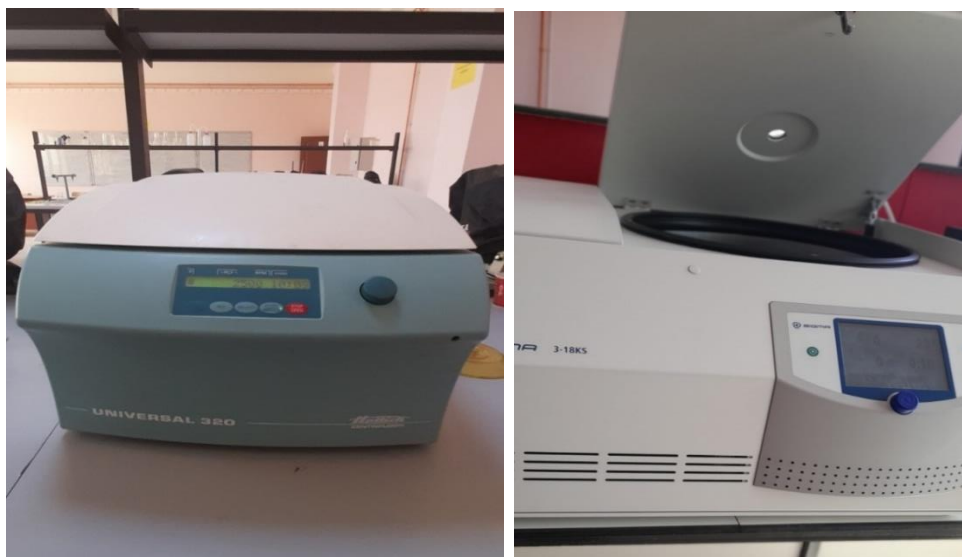


Figure II.6 : Les centrifugeuses utilisées



Figure II.7 : L'appareil UV-Visible utilisé

II.3. Méthodes d'analyse et de caractérisation de l'adsorbant « Phase solide »

II.3.1. L'infra-Rouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectrométrie infrarouge est l'un des outils les plus utilisés pour la caractérisation et l'identification des molécules organiques, c'est une méthode quantitative de caractérisation rapide et sensible de la plupart des molécules existantes. Son utilisation est simple et le coût de son instrumentation en fait un outil accessible à la plupart des laboratoires.

L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier conduit à distinguer les bandes caractéristiques des principales fonctions chimiques d'un matériau à partir de la détection des

modes de vibration des liaisons chimiques. Cette technique repose sur l'absorption par l'échantillon de radiations électromagnétiques infrarouges comprises entre $0,8 \mu\text{m}$ à $1000 \mu\text{m}$ divisé en trois catégories, le proche infrarouge ($0,8 \mu\text{m}$ à $2,5 \mu\text{m}$ soit 12500 cm^{-1} à 4000 cm^{-1}), le moyen infrarouge ($2,5 \mu\text{m}$ à $25 \mu\text{m}$ soit 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1}) et le lointain infrarouge ($25 \mu\text{m}$ à $1000 \mu\text{m}$ soit 400 cm^{-1} à 10 cm^{-1}).

L'échantillon d'un matériau analysé par cette technique est irradié par un faisceau infrarouge subit des vibrations moléculaires et absorbe une partie de l'énergie incidente. Le spectre infrarouge présente donc les bandes d'absorption dont les fréquences sont caractéristiques de la nature chimique du composé [5].

L'appareillage en spectrophotométrie infrarouge est relativement simple. Il nécessite: une source lumineuse, un dispositif permettant de générer les interférences (l'interféromètre), un compartiment échantillon, un détecteur ou capteur photosensible et un système de traitement du signal.

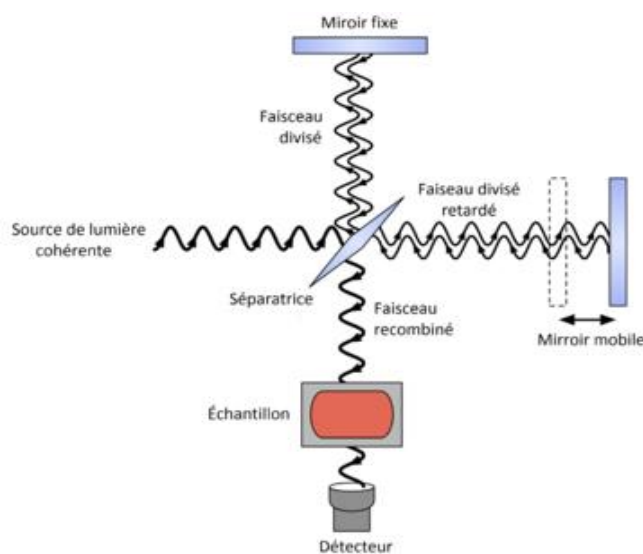


Figure II.8: Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier

Dans un spectromètre infrarouge classique, le rayon de lumière infrarouge produit deux faisceaux. L'un passe à travers l'échantillon et l'autre à travers une référence. Les faisceaux sont ensuite réfléchis en passant par un séparateur et en entrant dans le détecteur, après être passés par un séparateur qui alterne rapidement les faisceaux entrant dans le détecteur. Les deux signaux sont comparés et le spectre ainsi obtenu tracé. L'utilisation d'une référence permet d'éviter les fluctuations de sortie de source qui peuvent affecter les données (comme le vieillissement) et d'éviter les effets de solvant (référence suscitée). Dans les molécules, les liaisons vibrent à une fréquence bien déterminée dépendant des atomes et aussi de

l'environnement. Pour une fréquence donnée, ces liaisons rentrant en résonance permettent la consommation de l'énergie et la diminution de la transmission [6].

Les spectres IRTF obtenus dans ce travail ont été réalisés à l'aide d'un appareil 4200 type JASCO. La résolution utilisée est 4 cm^{-1} dans l'intervalle de 400 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} .



Figure II.9. L'appareil de l'IRTF

II.3.2. La Diffraction des Rayons-X (DRX)

La diffraction des rayons X aux grands angles (DRX) est l'outil le plus puissant pour l'étude structurale de la matière. Elle permet de déceler les atomes qui composent l'échantillon à analyser et leurs proportions. Mais elle ne renseigne pas sur l'organisation et la forme chimique des atomes.

La DRX est une technique qui s'utilise sur la matière cristalline, principalement *les roches, les céramiques, les métaux et certains produits organiques*. La méthode générale consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X produisant dans des tubes appelés tubes de Coolidge ou tubes à cathode chaude, et à suivre l'intensité du rayon X qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace.

Les rayons X, comme toutes les ondes électromagnétiques, provoquent un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau dans les atomes. Ces oscillations induites provoquent une réémission d'ondes électromagnétiques de même fréquence. Ce phénomène est appelé diffusion de Rayleigh. Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées " pics de diffraction ", peuvent être déterminées par la loi de Bragg qui est une loi

empirique qui interprète le processus de la diffraction des radiations sur un cristal et par conséquent déterminer la nature de cristal et ses propriétés cristalline

$$2d \sin(\theta) = n.\lambda$$

d : représente la distance entre deux plans réticulaires

θ : l'angle d'incidence des rayons X entre le faisceau incident et le réseau de plan **n** : ordre de réflexion (nombre entier)

λ : longueur d'onde des rayons X

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique est tombé sur un matériau solide, il est en partie réfléchi par les plans atomiques de certains cristallites. L'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier, ce qui permet de mesurer la diffraction des photons X. Il faut que chaque onde réfléchie soit en phase de sorte à interférer de manière constructive pour ensuite être mesurées par le détecteur, comme il est montré dans la figure (II.10) [7,8].

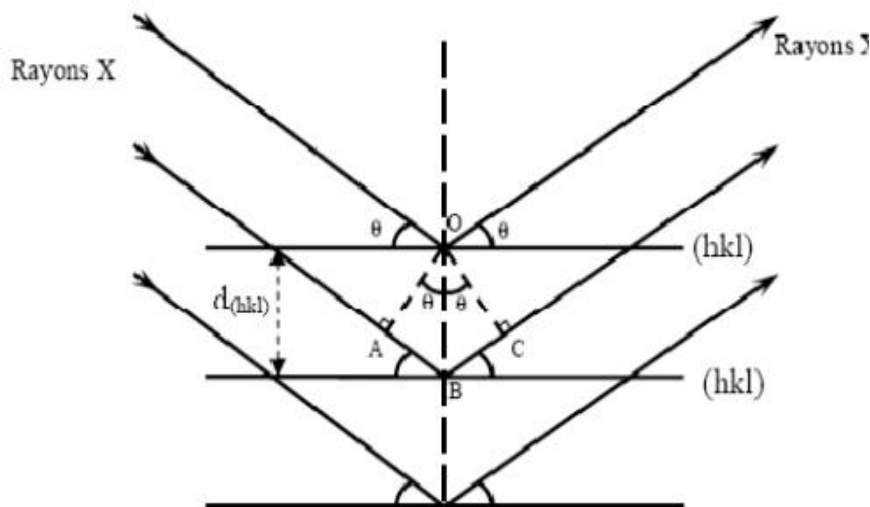


Figure II.10: Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires d'indices (hkl) espacés d'une distance d

L'appareil utilisé pour la caractérisation des matériaux est un diffractomètre type Rigaku ULTIMA IV (Figure II.11) avec l'irradiation Cuka à 1.54 Å, 2 theta (2θ) = 0.02° et l'intervalle d'analyse est de 3° à 70°.



Figure II.11 : L'appareil DRX utilisé

II.3.3. L'Analyse Thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermique différentielle (ATG) est une méthode permettant de déterminer les températures et les quantités de chaleur dégagées correspondant aux modifications du matériau en fonction de la température.

Son principe consiste à mesurer la différence de température entre l'échantillon et une référence thermiquement inerte dans la gamme de température étudiée. Tandis que, la thermogravimétrie (TG) est une méthode permettant de suivre l'évolution de la masse d'un échantillon en fonction de la température de traitement thermique. Cette variation de masse peut être une perte (déshydratation, décomposition, désorption, réduction...) ou un gain (adsorption, carbonatation, oxydation...). Cette technique repose sur les variations de masse d'un matériau soumis soit à une loi de chauffe définie par des paliers de température en fonction du temps soit à une loi déterminée par élévation constante de la vitesse de chauffe, c'est donc une analyse quantitative utilisée pour l'étude des phénomènes physiques, chimiques ou physico-chimiques qui se traduisent sous l'effet de la température et sous atmosphère contrôlée par une variation de poids [9].

L'appareil ATG dispose d'une thermo-balance de grande précision (Figure II.12), d'une canne de mesure portant un creuset où se place l'échantillon de quelques mg dans un four dans lequel circule un gaz de balayage (azote, argon, oxygène, air, etc..), d'un thermocouple pour mesurer la température et d'un ordinateur permettant d'enregistrer les résultats.

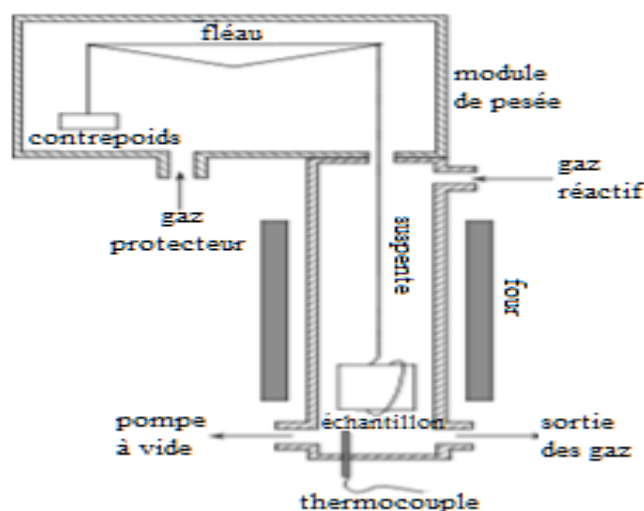


Figure II.12: Représentation schématique d'un ATG

Pour faciliter l'exploitation des résultats l'analyse thermogravimétrique est souvent reportée avec sa dérivée (DTG). L'ATG utilisé dans notre analyse est un appareil TA SDT Q600 muni d'un logiciel TA Instruments Universal Analysis 2000.



Figure II.13 : L'appareil ATG utilisé

II.3.4. Analyse par Fluorescence des Rayons-X (XRF)

La spectrométrie de fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire globale permettant d'identifier et de déterminer la plupart des éléments chimiques qui composent un échantillon. Cette technique peut être utilisée pour des matériaux très variés : *minéraux, céramiques, ciments, métaux, huiles, eau, verres... sous forme solide ou liquide.*

La spectrométrie de fluorescence X (SFX ou XRF en anglais) est une méthode d'analyse élémentaire utilisant une propriété physique de la matière : « La Fluorescence de rayons X ». En effet, lorsqu'un échantillon est bombardé par un rayonnement primaire émis par une source d'excitation énergétique, un ou plusieurs électrons peuvent être éjectés de leurs orbitales atomiques (ou couches électroniques). Ainsi, un électron d'une couche électronique supérieure vient remplacer l'électron éjecté et libère à son tour de l'énergie sous forme de rayons X. Ce rayonnement secondaire constitue le phénomène de « Fluorescence ». (Figure II.14)

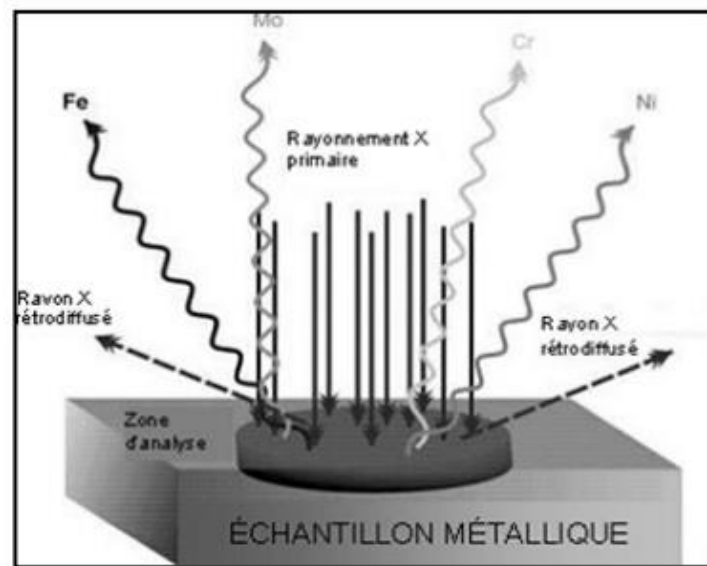


Figure II.14 : Principes de la fluorescence X Tirée de (RNCAN, 2010)

Chaque élément chimique est caractérisé par un spectre de fluorescence X spécifique. L'analyse de ce spectre permet d'identifier les éléments présents dans un échantillon et de déterminer leurs concentrations. L'appareil utilisé dans notre étude est représenté dans la figure II.15, elle donne directement les pourcentages massique de chaque élément.

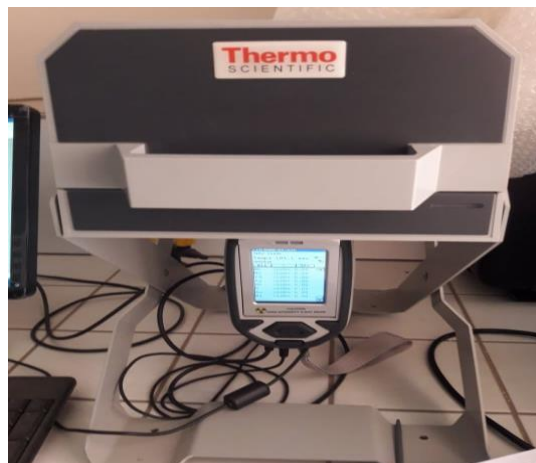


Figure II.15 : Le XRF utilisé

II.3.5. Point de charge nulle (PCN)

Le point de charge nulle est une caractéristique importante pour les surfaces car il représente une estimation de son acido-basicité. Par définition, dans le cas où aucune sorption spécifique ne se produit (pas de complexation de surface) le PCN correspond au pH du milieu pour lequel la charge protonique nette s'annule.

En d'autre terme, il s'agit du pH pour lequel les espèces $[H^+]$ et $[OH^-]$ sont adsorbées en quantité égale (cela ne veut pas forcément dire qu'aucune charge n'est présente en surface). La charge de surface peut être **positive** ($pH > PCN$), **négative** ($pH < PCN$) ou **nulle lorsque** $pH = PCN$. Toutefois, si le PCN est très élevé ou très faible (matériau très basique ou très acide), la charge de surface est respectivement toujours positive ou négative quel que soit le pH de la solution.

Pour suivre cette étude, le pH des solutions de chlorure de sodium (Concentration, Volume) (0,01 M ,50 mL) a été ajusté (Figure II.16) de 2 à 12 par l'ajout des solutions de HCl 0.1M ou de NaOH (0.1M). Ensuite, ces solutions ont été mélangées avec 50 mg d'adsorbants (HA ; G-PAM ; G-PAM/HA1 et G-PAM/HA3) pendant 24 heures d'agitation à 220 rpm (figure II.17).

Les valeurs de pH finaux ont été mesurées et les courbes ΔpH en fonction de pH initial sont représentée dans le chapitre III. L'intersection de chaque courbe avec l'axe des « x » représente le PCN de matériau concerné.



Figure II.16 : Ajustement de pH pour PCN par le pH-mètre



Figure II.17 : Le multi-agitateur utilisé pour nos expériences

II.3.6. Le gonflement des matériaux

L'étude du gonflement des matériaux HA ; G-PAM ; G-PAM/HA1 et G-PAM/HA3 a été faite en milieu acide (pH=3), basique (pH=12) et au PCN de chaque matériaux. Pour cela, le pH de 50 mL de l'eau distillé a été ajusté à valeurs désirées à l'aide de NaOH (0.1M) ou HCl (0.1 M). Ensuite, 500 mg de solide (m_i ; (mg)) a été ajouté. Le mélange est agité dans le multi-agitateur pendant 24 h à une vitesse de 220 rpm. Après 24 heures, le solide est séparé du liquide par filtration et la masse finale (m_f ; (mg)) de chaque matériau après gonflement a été pesée.

Le taux de gonflement (%) de chaque matériau pour chaque pH est calculé à l'aide de la relation suivante : **Gonflement (%) = $[(m_f - m_i) / m_i] \times 100$**

II.4. Méthodes d'analyse et de caractérisation de l'adsorbat « Phase liquide »

II.4.1. La spectroscopie UV-Visible (UV-Vis)

La spectrophotométrie est une technique d'analyse qui repose sur l'absorption de radiations lumineuses par une ou plusieurs espèces chimiques. L'absorption moléculaire dans l'UV-visible du spectre électromagnétique présente un très grand intérêt car elle dépend de la structure électronique de la molécule, qui fournit des informations sur la nature chimique, les caractéristiques optiques des matériaux et les propriétés physico-structurales.

Le domaine des UV s'étend de $\lambda = 10 \text{ nm}$ à $\lambda = 400 \text{ nm}$ et le domaine de la lumière visible de $\lambda = 400 \text{ nm}$ à $\lambda = 800 \text{ nm}$. C'est une méthode quantitative très utilisée permet de réaliser des

dosages grâce à la loi de Beer-Lambert qui n'est cependant valable que sous certaines conditions. Nous citons : la lumière utilisée est monochromatique, la concentration n'est pas trop élevée (pour que les interactions entre molécules soit négligeable), la solution n'est pas fluorescente (pas de réémission de lumière dans toutes les directions), la solution n'est pas trop concentrée en sels incolores, la dilution n'entraîne pas un déplacement de l'équilibre chimique et la solution ne doit être limpide (pas de précipité ou de trouble qui entraîneraient une diffusion de la lumière) [10].

Un appareillage classique de l'UV-Visible comporte 5 éléments principaux comme le montre la figure II.18:

- Une source de rayonnement continu
- Un système de sélection en longueur d'onde ou en fréquence (filtres absorbants, prismes en verre ou en quartz, réseaux plans ou concaves comportant une série de traits rectilignes parallèles équidistants gravés à la surface)
- Un compartiment pour l'échantillon (cuve en verre ou en quartz)
- Un récepteur (transforme la radiation en courant électrique)
- Un appareil de mesure éventuellement précédé d'un amplificateur

L'utilisation d'un spectrophotomètre permet de déterminer les longueurs d'onde des rayonnements électromagnétiques absorbés [11].

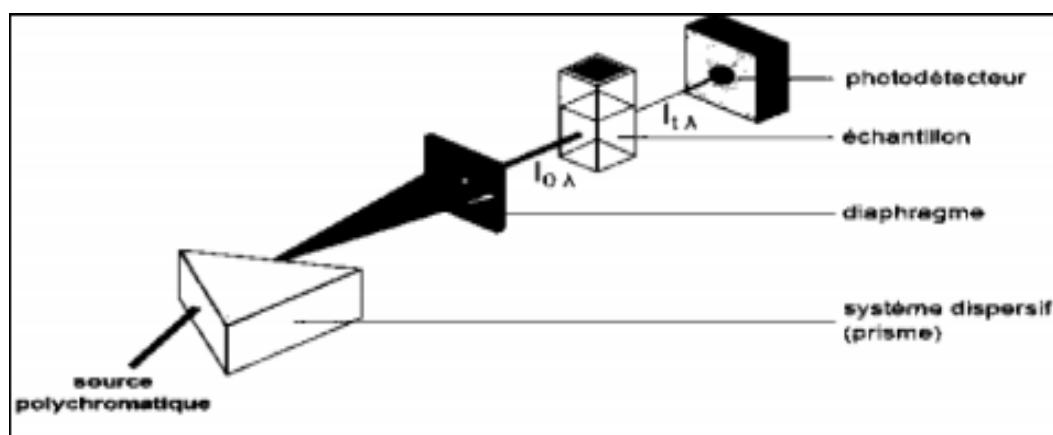


Figure II.18: Schéma représentatif de l'UV visible

Une source polychromatique (émettant dans l'UV ou le visible) est placée devant un prisme. Ce système dispersif va décomposer le rayonnement polychromatique émis par la source. En orientant correctement le système diaphragme-échantillon-photodétecteur, la solution contenue dans la cuve sera irradiée avec un rayonnement quasi monochromatique.

Le photodétecteur permet de mesurer l'intensité de radiation. On mesurant l'intensité I_0 avant le milieu à tester, puis l'intensité I après le milieu à tester (figure II.19). Les applications analytiques de la spectrophotométrie d'absorption moléculaire UV-visible concernent les molécules en solution ; elles peuvent être qualitatives ou (et) quantitatives. Dans les deux cas, elles font appel à la loi de Beer-Lambert suivante [12]:

$$A = \log (I_0/I) = \epsilon LC$$

Avec;

ϵ : le coefficient d'extinction molaire ; c'est une caractéristique de la substance étudiée à une longueur d'onde donnée. Si « C » est la molarité, ϵ doit être en $L.mol^{-1}.cm^{-1}$

A : absorbance ou densité optique

L : épaisseur ou longueur du chemin optique en (cm)

C : est la concentration des espèces absorbantes (mol/L ou mg/L)

I_0, I : intensité du faisceau avant et après la traversée de la cuve

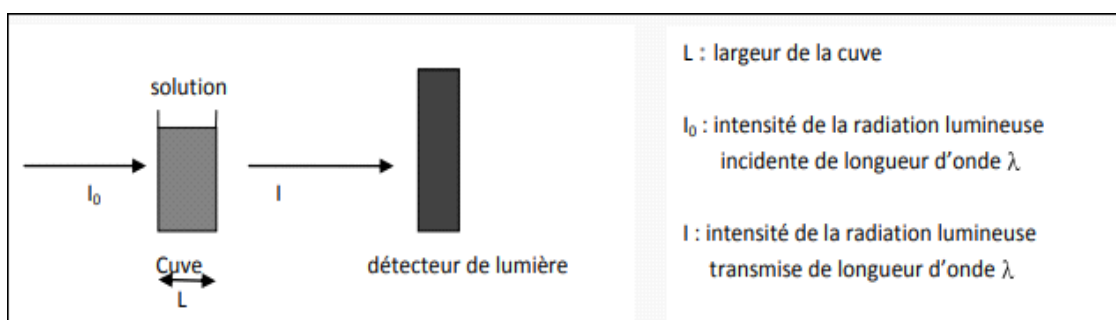


Figure II.19: Schéma de principe d'un échantillon en spectroscopie UV-visible

Le spectre fourni par cette technique présente la variation d'absorbance en fonction de la longueur d'onde exprimée en (nm), Il se présente sous la forme de larges bandes que l'on caractérise par leurs longueurs d'onde au maximum d'absorption (λ_{max}) et leurs coefficients d'absorbance (ϵ_{max}).

II.4.2. La spectroscopie d'absorption atomique (SAA)

C'est l'analyse par l'absorption de radiations d'une certaine longueur d'ondes (UV-Vis), par des atomes libres à l'état fondamental conduisant à un passage d'un de ses électrons externes d'une orbite électronique à une autre et un changement de l'énergie. Cette absorption est spécifique à chaque élément. Une source de rayonnement émet des radiations spécifique correspondant à la différence d'énergie entre l'état fondamental et un état excité de l'échantillon

à analyser. L'analyte doit être transformé en atomes libres à l'état fondamental capables d'absorber une partie de ce rayonnement. Le rayonnement non absorbé passe par un monochromateur jusqu'à un détecteur.

L'absorption est ensuite mesurée, elle dépend directement du nombre de particules à l'état fondamental qui est en fonction linéaire de la concentration de l'analyte. Cependant en pratique, cette relation est difficile à vérifier. La gamme de dosage donnée généralement par le constructeur dépend de la raie utilisée. La courbe d'étalonnage peut être déterminée par la méthode directe pour une matrice simple (un seul élément à doser) ou par la méthode des ajouts dosés si la matrice est complexe ou inconnue.

L'appareil SAA utilisé dans notre travail est représenté dans la figure II.20.



Figure II.20 : La spectroscopie d'absorption atomique

La solution contenant l'élément à doser est aspirée à travers un capillaire et dirigée vers le nébuliseur. Elle est ensuite pulvérisée à très grande vitesse à travers une chambre où s'éliminent les grosses gouttes grâce à une bille brise-jet. La solution ainsi vaporisée est entraînée par le combustible à travers le brûleur à la sortie duquel a lieu la combustion.

Après dissociation thermique dans la flamme, les radiations incidentes qui sont fournies par une lampe à cathode creuse qui émet le spectre de l'élément que l'on veut doser sont absorbées. La mesure de cette absorption permet de déterminer la concentration de l'élément à doser.

II.4.3. Demande chimique en oxygène (DCO)

L'analyse DCO est très importante pour déterminer la qualité d'une eau. Pour effectuer cette analyse pour les quatre matériaux adsorbants, nous avons besoin de matériels suivant :

- kits mesure DCO : LCK 314 15-150 ppm/LCK 114 150-1000 ppm (figure II.21)
- Spectrophotomètre DR 3900 (Figure II.22)
- Aspirateur pipettes 2 ml



Figure. II.21 : kits mesure DCO : LCK 314 15-150 ppm/LCK 114 150-1000 ppm



Figure. II.22 : Programmes spectrophotomètre

Pour atteindre notre objectif, nous avons mélangé le contenu Kit pour avoir une solution homogène. Puis, nous avons ajouté 2 ml d'échantillon avec précaution. La cuve a été fermée puis elle a été placée dans un bloc de chauffage pour être Chauffer dans le digesteur DCO classique pendant 2h à 148-150°C (figure II.23).



Figure II.23 : Le digesteur DCO classique

Lorsque les signaux sonores indiquent la fin du programme de température. Le thermostat refroidit. Dans ce cas nous avons enlevé la cuve chaude et la laisser refroidir à température ambiante dans le support de cuve.

Enfin, nous avons mesuré la valeur de la DCO de l'échantillon dans de la cuve et mesurer avec programmes spectrophotomètre

II.4.4. Mesure de la conductivité

Cette mesure est basée sur le principe du pont de Wheatstone, en utilisant comme appareil de mesure le conductimètre représenté dans la figure II.24.



Figure II.24 : Le conductimètre utilisé

Dans notre étude, nous avons mesuré la conductivité spécifique de ER (effluent de la raffinerie d'Arzew) avant et après contact avec les adsorbants. La valeur obtenue est comparé avec les normes algériennes mentionnées dans la littérature.

Afin d'atteindre notre objectif, nous avons étalonné l'appareil avec une solution de KCl de concentration 0.1 M et qui a une conductivité connue . Ensuite, nous avons Rincé l'électrode après chaque mesure, les lectures se font à une température ambiante.

II.4.5. Mesure de la turbidité

La turbidité est un indice de la présence de particules en suspension dans l'eau. Elle est déterminée à l'aide d'un néphélémètre. Cet appareil mesure la lumière dispersée par les particules en suspension avec un angle de 90° par rapport au faisceau de lumière incident. Les résultats sont exprimés en UTN (unités de turbidité néphélométrique) et sont affichés directement par l'appareil. L'appareil utilisé pour nos mesures est donné par la figure II.25.



Figure II.25 : Le turbidimètre utilisé

CHAPITRE III
RESULTATS ET
DISCUSSIONS

III.1. Caractérisation des matériaux

III.1.1. Caractérisation par Infra Rouge à Transformé de Fourier (IRTF)

Les spectres obtenus sont représentés ci-dessus :

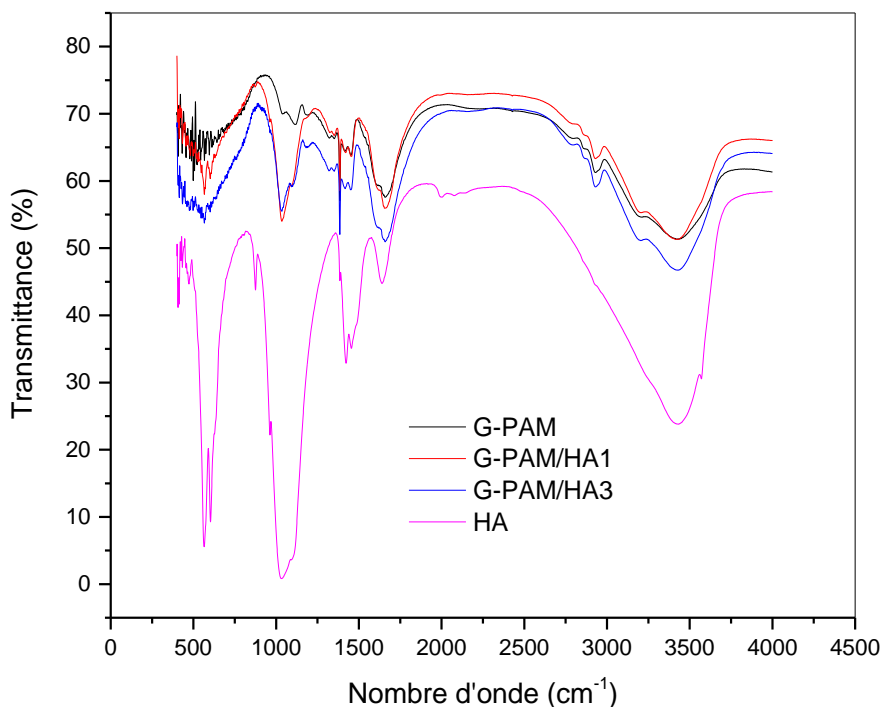


Figure III. 1 : Spectre IRTF des matériaux élaborés. Résolution 4 cm^{-1}

La figure III.1 montre que le spectre IRTF de l'Hydroxyapatite HA est caractérisé par la présence de plusieurs bandes de transmittance notamment la bande large entre 2512 et 3724 cm^{-1} attribuées à l'élongation des liaisons OH dans les molécules d'eau adsorbées. La formation de HA est aussi confirmée par la présence de bande large et intense à 1028 cm^{-1} due à la vibration des groupements phosphates PO_4^{3-} . La bande intense à 573 cm^{-1} confirme aussi la présence des phosphates de la structure hydroxyapatite.

D'autre part, on remarque dans le spectre de l'HA la présence des bandes de carbonates à 1420 et 1464 cm^{-1} ce qui est expliqué par l'alcalinité du milieu dans laquelle l'HA est formé [1-4].

La figure III.1 représente également le spectre IRTF du gel élaboré (G-PAM) ou on observe la présence de différentes bandes caractéristiques notamment la bande large centrée à 3445 cm^{-1} qui correspond à la vibration de la liaison N-H. Les bandes de faible intensité observées à 2924 cm^{-1} ainsi qu'alentour de 1100 cm^{-1} est due au mouvement d'élongation des groupements CH_2 du squelette du polymère PAM. De plus, les bandes à 1394 cm^{-1} et 1454 cm^{-1} sont attribuées à la vibration des liaisons N-H et C=O des groupements amides [5-8].

En comparant ; les spectres des deux composites avec celui de l'HA et du G-PAM, on remarque clairement que les spectres correspondants aux composite ressemblent à celui du gel quoique la quantité importante de l'HA notamment dans le matériau G-PAM/HA3. Ce résultat nous laisse présager que l'HA est incorporé dans les pores du G-PAM et enrobé par ce dernier dans les deux composites.

La présence de l'HA dans les deux matériaux G-PAM/HA1 et G-PAM/HA3 est marquée uniquement par l'intensification de la bande alentour de 1100 cm^{-1} qui existe aussi dans l'HA.

III.1.2. Caractérisation par Diffraction des Rayons X (DRX)

Les diffractogrammes dans la figure III.2 représente les pics de diffraction de HA; G-PAM ; G-PAM/HA1 et G-PAM/HA3. Le diffractogramme de l'HA confirme bien sa formation selon le *PDF card. no. 01-072-9863*.

D'autre part, le diagramme de DRX du G-PAM montre la présence d'un pic très large expliqué par le caractère amorphe du gel élaboré.

Par comparaison entre les diffractogrammes des composites et ceux de l'HA et du G-PAM, nous déduisons que la structure cristalline de l'Hydroxyapatite est bien conservée durant l'étape de la polymérisation des monomères AM. Ce qui est confirmé par la présence du pic intense centré à $33,56^\circ$ dans le cas du composite G-PAM/HA1 et de la majorité des pics propres à l'HA dans le cas de G-PAM/HA3. Pour conclure, la DRX est une méthode fiable pour confirmer la formation des matériaux élaboré

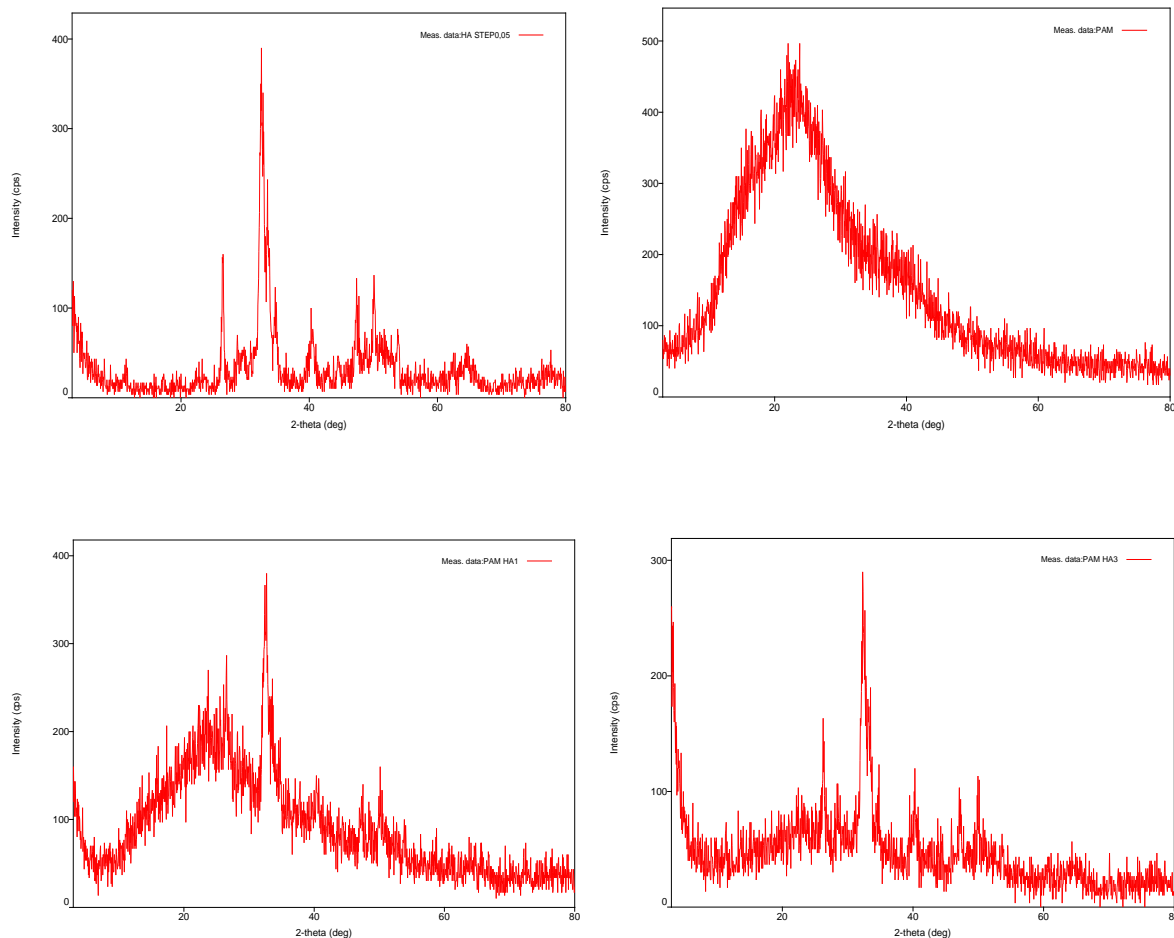


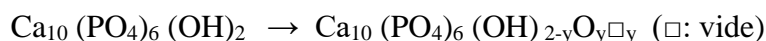
Figure III.2: Diagrammes de diffractions des rayons X de (a) HA, (b) G-PAM, (c) G-PAM/HA1 et (d) G-PAM/HA3 $2\theta = 0.05^\circ$ dans l'intervalle de 3° à 80°

III.1.3. Analyse Thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a été effectuée pour évaluer la stabilité thermique des matériaux élaborés et le contenu de l'HA dans les deux composites. Les résultats obtenus sont donnés par la figure III.3 qui représente le pourcentage massique résiduel entre 50°C à 1000°C avec une vitesse de chauffage de $10^\circ\text{C}/\text{minute}$. La première observation dans la figure est la grande stabilité thermique de l'hydroxyapatite (HA) par rapport aux autres matériaux.

Dans le thermogramme qui correspond à l'HA, la perte de masse jusqu'à 300°C est expliquée par la déshydratation des cristallites qui sert à éliminer toutes molécules d'eau normalement retenues dans la structure que ce soit adsorbé ou confiné entre les grains.

A des hautes températures, la perte de masse est expliquée par la déshydratation structurale de l'HA selon la réaction rapporté par Johnson et al 1991 [9].



D'autre part, le comportement thermique du gel polyacrylamide est divisé en trois principales parties. La première partie est avant 200°C. Cette partie est caractérisée par une perte de masse de 12% due à la désorption de toutes molécules adsorbé ou piégé dans le réseau polymérique. Les molécules adsorbées sont des molécules de solvant utilisé dans l'étape de la synthèse et/ou l'étape du lavage (eau/éthanol).

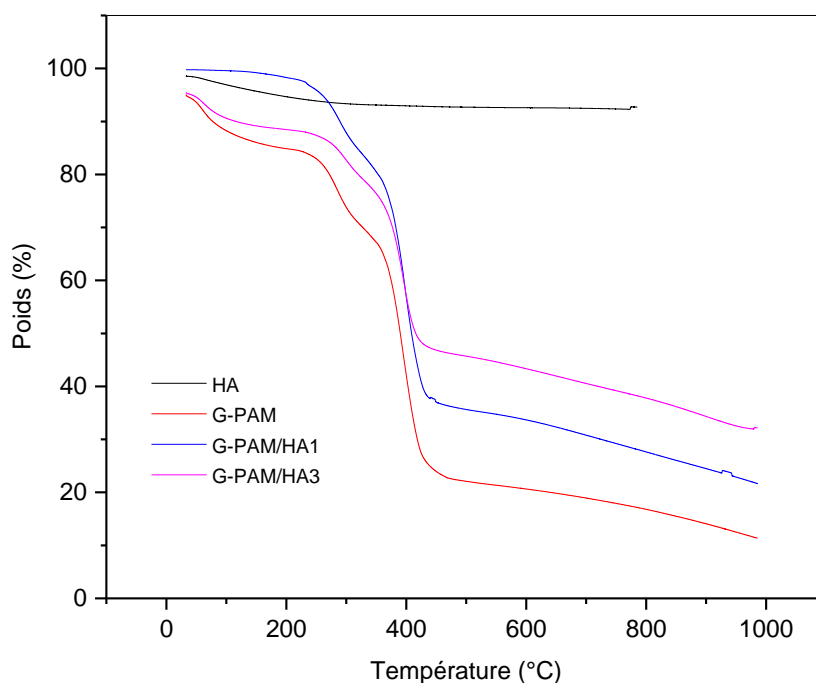


Figure III.3 : Thermogramme ATG des matériaux. Vitesse du chauffage 10°C/min

La deuxième partie de thermogramme du G-PAM est la partie de la dégradation qui se fait principalement 232,15 et 478,93 °C avec une perte de masse de 62,21 %. La dernière partie de thermogramme est accompagnée aussi par une perte de masse due à la dégradation du squelette carbonée et la formation des instaurations. La dégradation des PAM génère des différentes espèces y inclus les cyanure d'hydrogène et les nitriles, NH₃, H₂O, CO₂, CO [10, 11].

Par comparaison, nous remarquons que le comportement thermique des deux composites est similaire à celui du gel, ce qui nous permis de quantifier le pourcentage final de l'hydroxyapatite dans chaque composite à l'aide de la perte de masse rapide enregistrée de 246,1 °C à 451,03 °C (perte de masse est 49,48 %) et de 264,1 °C à 439,26 °C (perte de masse de 39,44 %) pour respectivement G-PAM/HA1 et G-PAM/HA3. Le pourcentage final de G-PAM et HA dans chaque composite est donné par le tableau suivant :

Tableau III.1 : Composition finale des deux composites

	G-PAM (%)	HA (%)
G-PAM/HA1	89,28	10,72
G-PAM/HA3	63,4	36,6

III.1.4. Détermination du point de charge nulle (PCN)

On définit le pH de charge nulle (PCN), le pH pour lequel la charge nette de la surface des adsorbants est nulle [12]. La figure III 4 montre les courbes PCN $\Delta pH = f(pH_{initial})$ pour les quartes adsorbants.

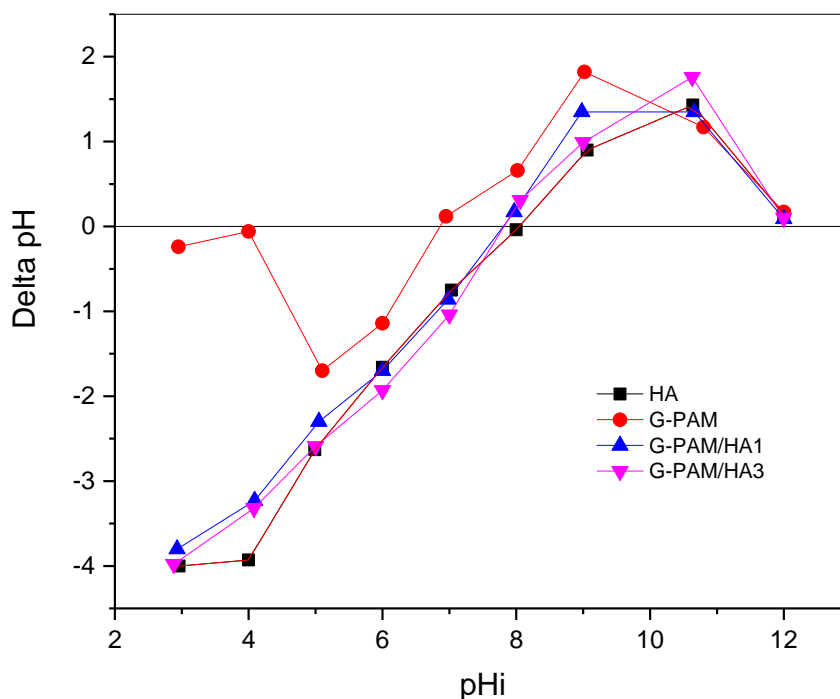


Figure III.4 : Détermination du PCN pour les quatre matériaux. [NaCl]=0.1 mol/L ; V=50 mL ; m= 50 mg

L'intersection de la courbe avec l'axe qui passe par le zéro donne le point du pH de charge nulle. Les PCN obtenus sont regroupé dans le tableau III.2.

Tableau III.2 : PCN des matériaux

Matériau	PCN
HA	8,14
PAM	6,88
G-PAM/HA1	7,56
G-PAM/HA3	7,84

Ce résultat signifie que pour des pH inférieurs au PCN, la surface des matériaux subit une protonation et devient chargée positivement. A pH supérieur au PCN, la charge de surface devient négative ce qui autorise la fixation d'espèces positives due à la déprotonation des groupements fonctionnels de chaque matériau. Nous représenté l'exemple de l'hydroxyapatite dans la figure suivante :

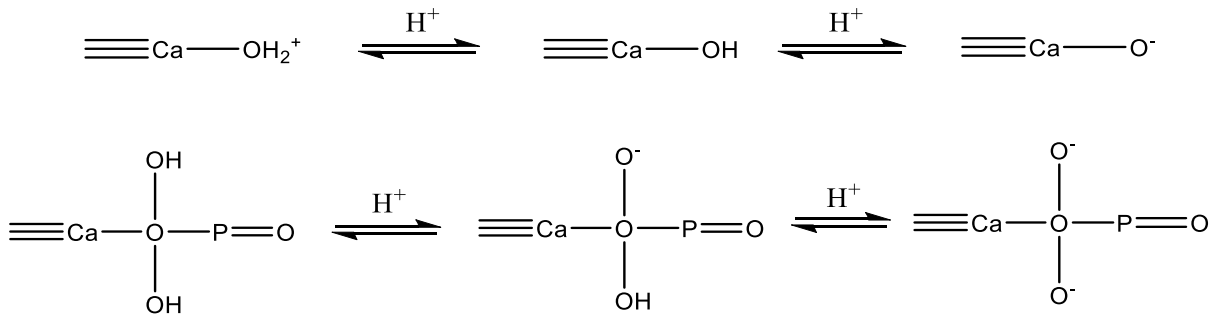


Figure III.5: Protonation-déprotonation des groupements de la surface de l'HA

III.1.5. Etude de gonflement des matériaux

L'étude du gonflement des matériaux HA ; G-PAM ; G-PAM/HA1 et G-PAM/HA3 a été faite en milieu acide (pH=3), basique (pH=12) et au PCN de chaque matériaux. Le résultat obtenu est illustré dans la figure III.6. A partir de cette figure, nous déduisons que le milieu basique donne le meilleur taux de gonflement pour les trois matériaux G-PAM, G-PAM/HA1 et G-PAM/HA3.

De plus, le taux de gonflement diminue avec l'augmentation de la quantité de l'HA ce qui confirme que l'HA est incorporé dans les pores du réseau. Un comportement similaire a été observé par d'autres chercheurs [13-16].

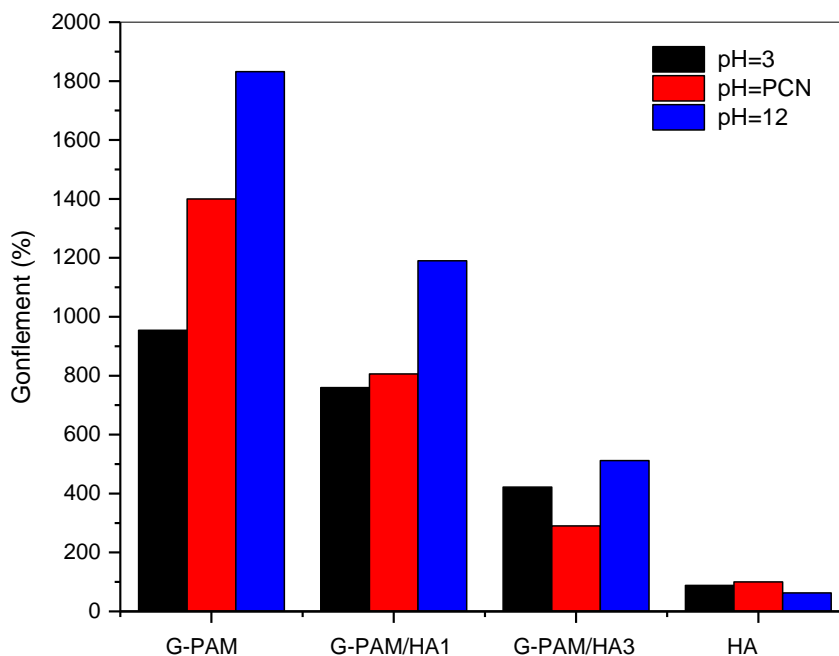


Figure III.6 : Le gonflement des matériaux à différents pH. $m=500$ mg, $V_{H_2O}=50$ mL

Notre résultat confirme que le gel élaboré est un super absorbant de l'eau, il retient une très grande quantité des molécules H_2O . La figure III.7 représente l'aspect visuel du G-PAM gonfler dans les trois pH (3 ; PCN et 12).



Figure III.7 : Aspect visuel du G-PAM gonflé à pH=3 ; pH= PCN et pH=12.

III.2. Adsorption de l'effluent de la raffinerie d'Arzew (ER) par les matériaux élaborés

III.2.1. Spectre UV-Visible de l'ER

La figure III.8 représente le spectre UV-Visible de la phase aqueuse du rejet de la raffinerie d'Arzew (ER).

La figure montre la présence d'une bande d'absorption dans le domaine UV centré à 295 nm avec une intensité de $A=0,53$. La comparaison de ce spectre avec le rejet en sortie vers la mer (RSVM) montre la diminution significative de la bande d'absorption qui est centré à 305 nm avec $A=0,04$. Ce résultat prouve l'efficacité de la méthode de traitement utilisée dans la zone de traitement de la raffinerie.

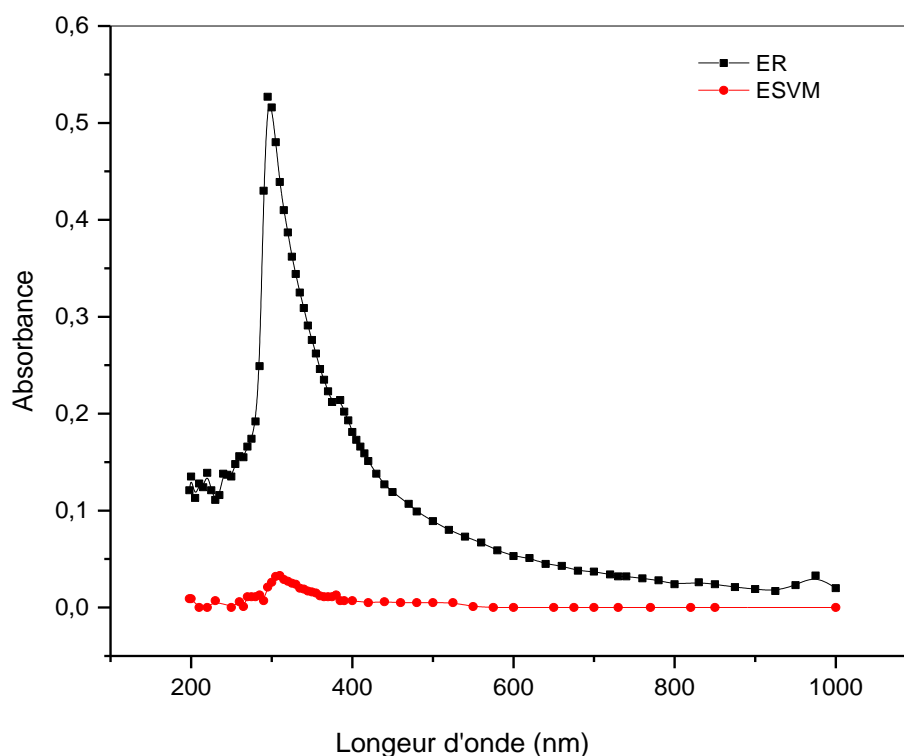


Figure III.8 : Spectre d'absorption UV-Visible de l'ER et RSVM

La bande observée dans l'ER est due à la présence de différentes molécules spécialement le benzène et les composés naphthéniques [17-19]. De plus, la bande très faible marquée à 410 nm est due à la présence des molécules porphyrine métallique.

III.2.2. Spectre UV-Visible de l'ER après traitement par adsorption sur les matériaux élaborés

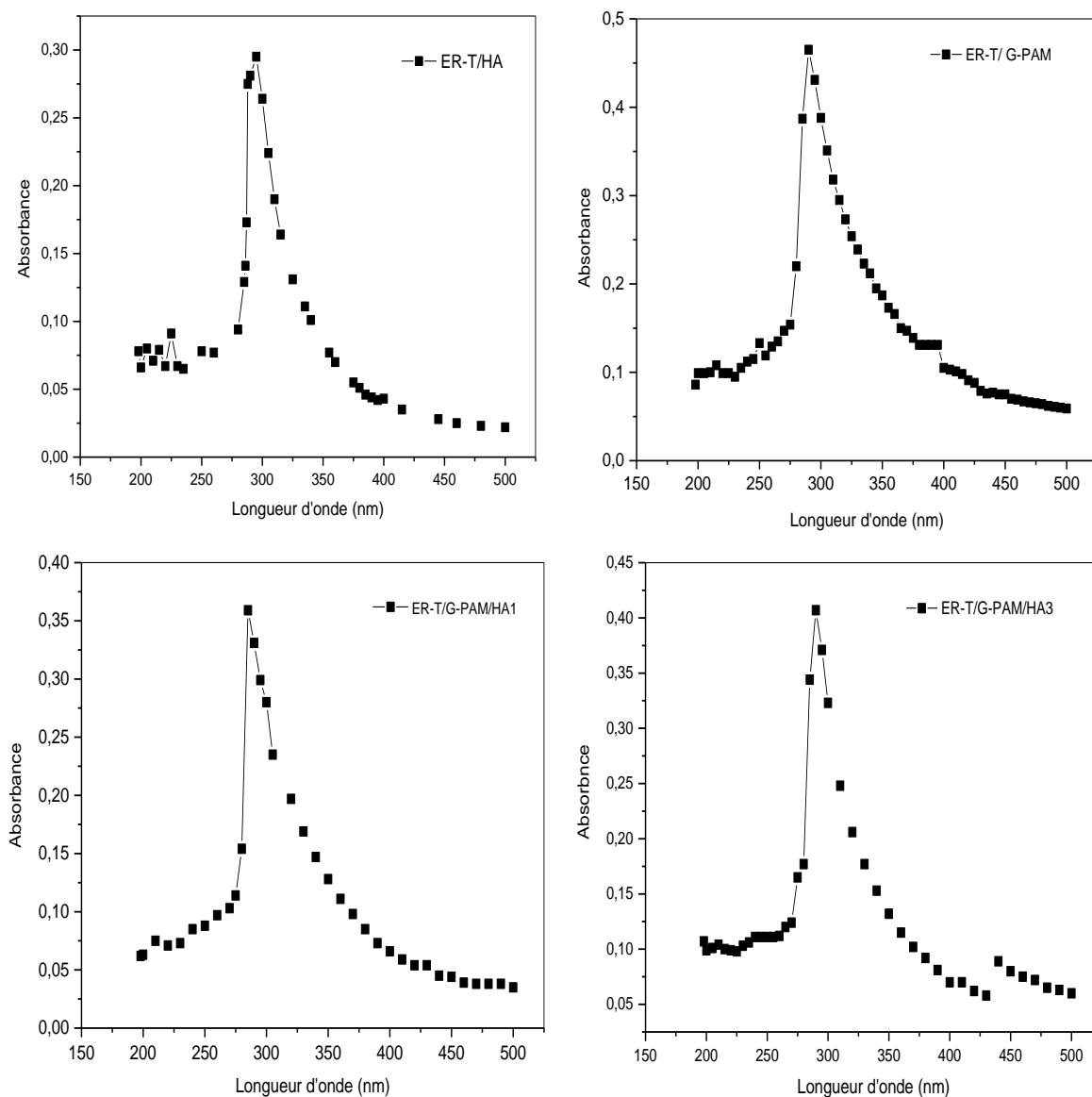


Figure III.9 : Le spectre UV-Visible de la phase aqueuse de l'ER après contact avec : HA (ER-T/HA) ; G-PAM (ER-T/G-PAM) ; G-PAM/HA1 (ER-T/G-PAM/HA1) ; G-PAM/HA3 (ER-T/G-PAM/HA3) pendant 4 h. $m(\text{adrorbant})=500 \text{ mg}$; $V(\text{ER})=100 \text{ mL}$; $T=T_{\text{amb}}$

A partir des spectres UV de l'effluent de la raffinerie (ER) après avoir mis en contact avec une masse bien définie des matériaux élaborés nous pouvons dire que ces derniers ont le pouvoir de minimiser l'intensité de la bande d'absorbance. Ce résultat nous encourage prochainement de

faire une étude plus détaillée dans laquelle nous irons étudier l'effet des conditions expérimentaux notamment l'effet des trois paramètres : masse de matériau ; temps de contact et la température.

Les longueurs d'onde maximales avec leur intensité de l'ER après traitement ainsi que l'intensité de la longueur d'onde à 295 nm et le pourcentage de sa réduction sont tous regroupé dans le tableau ci-dessous :

Tableau III.3 : Caractéristiques du spectre UV de l'ER non traité (*ER-NT*) et de l'ER traité (*ER-T*)

	λ_{max}	A (λ_{max})	A (295 nm)	% de traitement
ER-NT	295	0,530	0,530	/
ER-T/HA	295	0,295	0,295	44,34
ER-T/G-PAM	290	0,461	0,430	18,87
ER-T/G-PAM/HA1	285	0,350	0,299	43,59
ER-T/G-PAM/HA3	290	0,408	0,371	30

Les résultats correspondent aux pourcentages du traitement de l'ER par rapport à 295 nm sont représentés dans la figure III.10

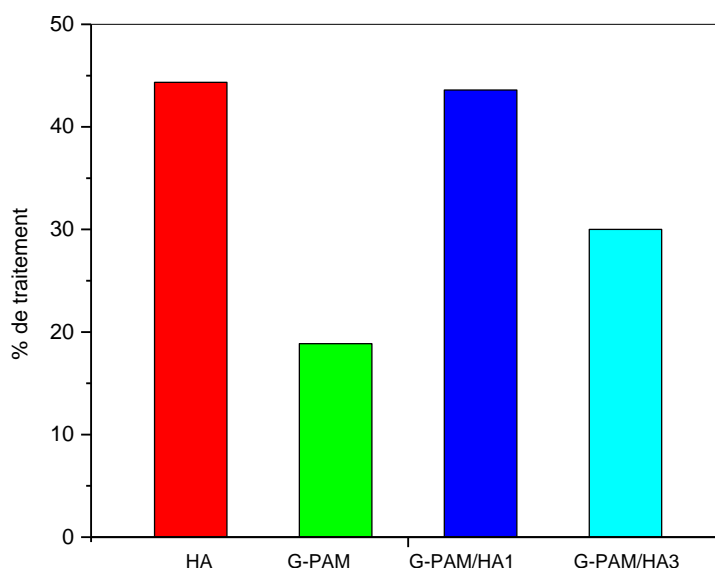


Figure III.10 : % de traitement de l'ER par les matériaux adsorbants

A partir des % de traitement, on voit que les pourcentages atteints sont aussi important et peut aller jusqu'à 45%. Nous pouvons aussi confirmer les meilleurs adsorbants vis-à-vis l'interaction avec la structure organique complexe de l'effluent sont respectivement : l'HA et le composite G-PAM/HA1. Par contre le % le plus faible est obtenu avec le G-PAM.

Le pouvoir adsorbant du G-PAM/HA1 nous surprenne car ce matériau contient peu d'HA par rapport à l'autre composite G-PAM/HA3. Ce qui assigne que le matériau à une morphologie et porosité à l'échelle microscopique qui lui permet d'interagir avec les molécules existant dans l'ER.

Remarque importante

Comme remarque nous devons signaler que le rejet de la raffinerie contient une grande teneur en matière organique. Nous nous séparé les deux phases organique et aqueuse par décantation. La phase qui nous fait objet d'étude c'est la phase aqueuse.

Donc, après le prétraitement effectué par décantation et filtration (figure III. 11), nous avons trouvé que *1 litre de la phase aqueuse (couleur jaunâtre claire) est combiné avec 211 mL de la phase organique et 0.126 g de résidu* (matière solide en suspension de couleur marron foncé à noir).



Figure III. 11 : Séparation de la phase aqueuse et organique de l'effluent

III.2.3. Analyse par Spectroscopie d’Absorption Atomique (SAA) de l’ER après traitement par adsorption sur les matériaux élaborés

L’ER-Traité a été analysé par SAA pour les métaux dont les lampes sont disponibles. Les concentrations obtenues en mg/L sont représentés dans le tableau III.4. Les résultats sont comparés aux normes algériennes. On remarque que la quantité est inférieure à la valeur limite des normes et donc ces ER traités ne représentent pas un risque pour l’environnement vis-à-vis la concentration des métaux mentionnée.

Un résultat important est achevé par cette technique. Nous avons mentionnée dans le tableau que les concentration des métaux dans l’ER non traité sont les plus faibles quoique l’analyse soit répétée plusieurs fois.

Tableau III.4 : Résultats de l’analyse SAA

[mg/L]	ER	RSVM	ER-T/HA	ER-T/G-PAM	ER-T/G-PAM/HA1	ER-T/G-PAM/HA3	Norme
Cd	/	/	/	/	/	/	0,2
Cr	0,045	0,039	0.092	0,043	0,032	0,072	
Ni	/	/	/	/	/	/	
Cu	0,004	0,036	0.052	0,054	0,026	0,032	0,5
Fe	0,02	0,019	0.102	0,139	0,110	0,139	5
Co	0,042	0,063	0.06	0,064	0,051	0,055	

Ce résultat peut être expliqué par la complexation des métaux qui existent dans l’ER avec d’autres espèces comme les porphyrines métalliques déjà détecté par UV ou sont sous forme des hydroxydes ce qui rend sa détection par SAA impossible. Le matériau qui nous donne les plus faibles concentrations en métaux et donc le meilleur résultat est le G-PAM/HA1. Le pouvoir de l’hydroxyapatite et ses dérivées à retenir les métaux en milieux aqueux a été prouvé dans de nombreuses études [20-25].

III.3. Analyse des adsorbants après rétention

III.3.1. Analyse par XRF

Cette étude a été établie en analysant les adsorbant avant et après contact avec l'ER par fluorescence des rayons-X (XRF). Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.5.

Tout d'abord, il faut mentionner que nous avons analysé le résidu récupéré par filtration (chapitre II matériel et méthode). L'analyse montre que ce dernier contient un pourcentage très élevée de Fer ; Calcium ; Soufre et Silicium. Donc, l'étape de filtration déjà utilisé est une étape préliminaire nécessaire.

À partir du tableau on remarque également que la teneur en métaux augmente significativement dans les quatre adsorbants après adsorption de l'ER. Ce qui prouve son efficacité pour l'élimination des métaux comme exemple : Fe ; Cu ; Si ; Cr ; W ; Cl ; Cr ; Pb. .. (*Tableau III.5, page 72*).

III.3.2. Analyse des adsorbants par IRTF après rétention de l'ER

La figure III.12 (*page 73*) représente les spectres IRTF de chaque adsorbant après rétention de l'ER comparer à son spectre avant rétention et aussi comparé au spectre de résidu (masse solide récupéré lors de la séparation de phase aqueuse et phase organique de l'effluent de la raffinerie).

La figure montre clairement une diminution de l'intensité des bandes caractéristiques pour chaque matériau adsorbant après adsorption due à l'interaction entre les groupements caractéristiques des matériaux (notamment amides et phosphates) et les molécules existants dans ER. Ceci diminue les vibrations des liaisons ce qui affaiblie l'absorbance dans l'IR.

Tableau III.5 : Tableau récapitulatif des résultats XRF pour le résidu et les matériaux élaboré avant et après contact avec l'ER. D'autres éléments avec un % massique très faible ne sont pas mentionnés dans ce tableau.

Elément (%)	Résidu	HA		G-PAM		G-PAM/HA1		G-PAM/HA3	
		avant	après	avant	après	avant	après	avant	après
Bal	66,20	28,19	12,56	95,54	94,64	72,62	79,64	66,39	57,6
Fe	11,79	0,058	0,24	0,031	0,258	0,024	0,096	0,013	0,146
Ca	8,98	55,45	69,85	0,489	1,69	20,68	18,02	25,29	33,33
Si	4,93	/	/	0,974	1,28	/	/	0,255	0,706
S	3,15	0,075	0,578	1,56	1,15	0,658	0,696	0,328	0,365
Zn	1,19	/	0,04	/	/	/	0,001	/	0,002
Al	0,894	/	0,294	/	/	/	0,098	0,068	0,187
K	0,884	/	0,002	/	/	/	/	/	0,021
P	0,375	15,82	16,03	/	0,07	5,4	1,10	7,53	7,37
Pb	0,304	/	0,003	/	0,002	/	/	/	/
Cu	0,561	/	0,009	/	/	/	/	/	0,004
Ti	0,260	/	/	/	/	/	/	/	0,03
Cl	0,223	0,043	0,115	0,195	0,419	0,091	0,112	/	0,07
As	0,089	/	/	/	0,001	/	0,003	/	0,001
W	/	/	0,069	/	/	/	0,007	/	0,02
Cr	0,05	/	0,009	/	0,04	/	0,004	/	0,008

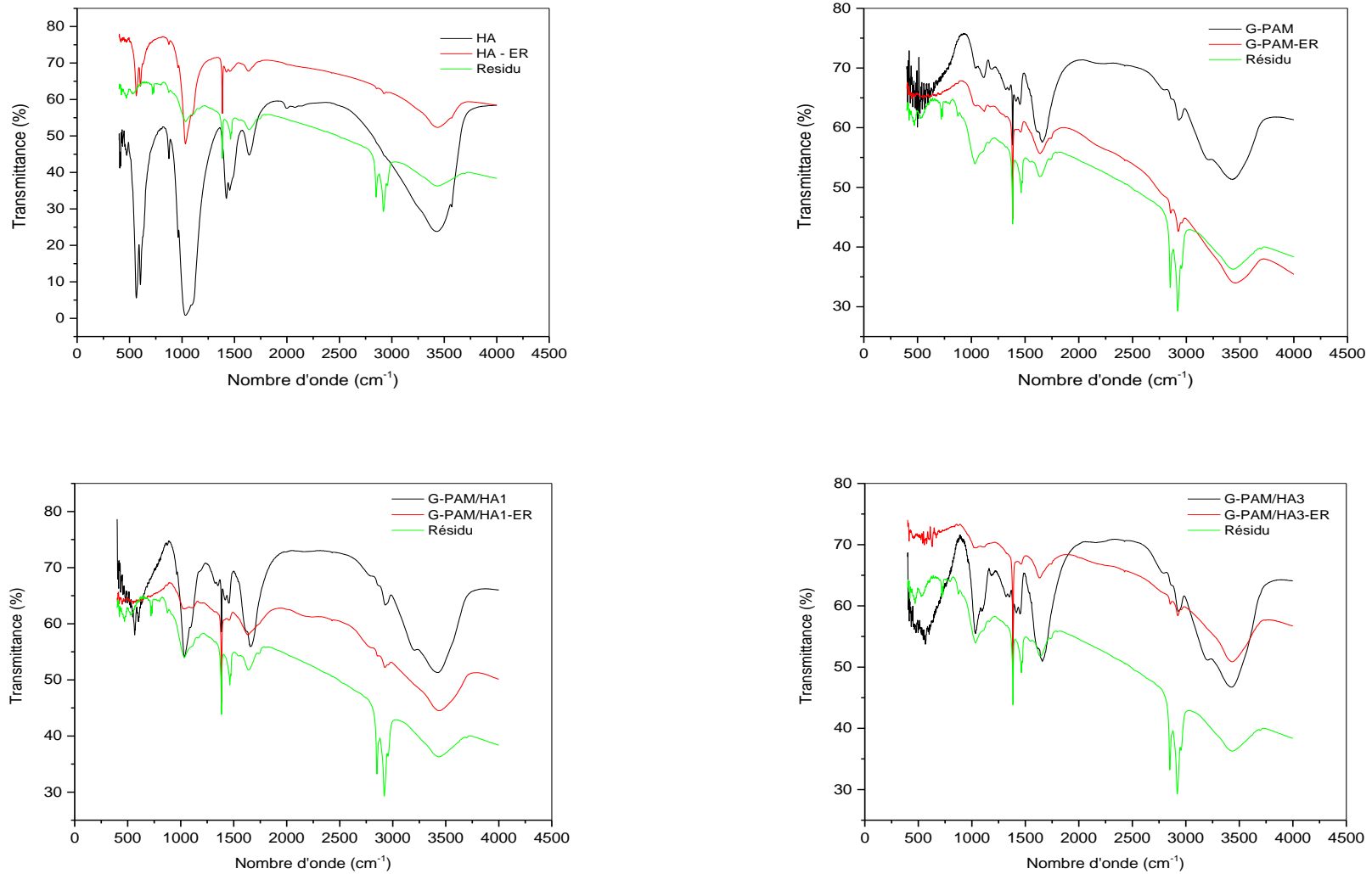


Figure III.12 : Spectre IRTF pour les adsorbants avant et après traitement comparé au spectre de résidu (solide récupéré de l'ER par filtration)

III.4. Analyse par pH-mètre ; conductimètre ; turbidimètre et la DCO de l'ER avant et après traitement

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.6. Par comparaison avec les normes algériennes des rejets sortie vers la mer, on déduit que le pH et la conductivité conforme aux normes algériennes. Et il y a aucun risque de l'ERT coté pH et conductivité. De plus, les ERT ont une turbidité très faible donc nous pouvons présager que les valeurs obtenus n'ont aucun risque pour l'eau de la mer.

Par contre la valeur de la DCO confirme avec la norme algérienne seulement dans le cas de l'utilisation de l'hydroxyapatite comme adsorbant. Donc, si on fait une simple comparaison entre les adsorbants, nous pouvons dire que l'hydroxyapatite est le meilleur adsorbant représenté dans cette étude.

Tableau III.6 : Les caractéristiques physico-chimique (pH, Conductivité, Turbidité) de Rejet Non Traité (RNT) ; Rejet Sortie vers la Mer (RSM) et Rejet Traité (RT)

	pH	Conductivité (ms/cm)	Turbidité (FTU)	DCO (mg/L)
ER	6,47	0,461	7,86	138
ESVM	6,91	0,462	2,45	28,6
ER-T/HA	7,3	0,442	9,65	56
ER-T/G-PAM	7,55	0,539	4,75	159
ER-T/G-PAM/HA1	6,95	0,567	5,82	176
ER-T/G-PAM/HA3	7,2	0,613	3,86	174
Norme	5,5 -8,5	<2	/	<100

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de présent travail s'inscrit dans le cadre de traitement des effluents d'une raffinerie par adsorbant HA /PAM.

La méthode utilisé de synthèse des matériaux HA; G-PAM ; G-PAM/HA1 et G-PAM/HA3 est efficace. On a confirmé par l'Infra Rouge et par diffraction des Rayons X que les matériaux élaborés ont été bien formés. L'étude de gonflement montre que les matériaux G-PAM, G-PAM/HA1 et G-PAM/HA3 sont des super adsorbants.

Dans La deuxième étape de notre travail, On a fait l'adsorption de rejets de raffinerie d'Arzew par le matériau élaboré précédemment. D'après le résultat obtenu par spectroscopie UV-Visible de l'ER nous pouvons dire que ces matériaux élaborés ont le pouvoir de minimiser l'intensité de la bande d'absorbance. Et on a confirmé ça par l'intensité de la longueur d'onde à 295 nm.

On voit que les % de traitement atteints peut aller jusqu'à 45% pour l'adsorbant HA. Par contre le % le plus faible est obtenu avec le G-PAM.

À partir des résultats de XRF on remarque également que la teneur en métaux augmente significativement dans les quatre adsorbants après adsorption de l'ER. Ce qui prouve son efficacité pour l'élimination des métaux.

L'étude à montrer que les matériaux élaborés sont efficace pour le traitement spécialement l'hydroxyapatite HA. Qui conforme aux normes algériennes de rejets sortie vers la mer du pH ; conductivité et la DCO.

Dans cette étude on a montré l'avenir des matériaux adsorbant à base polymère PAM et hydroxyapatite pour le traitement des effluents pétroliers et les recherches dans le cadre de ce travail ne s'arrête pas là. Dans le futur proche, nous pouvons développer par plusieurs paramètres tel que l'effet du pH, la température, l'effet du masse, du temps pour optimiser et trouver les meilleurs conditions qui peuvent servir à obtenir des taux de traitement au-delà de 80% et des paramètres conformes aux normes algériennes.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

INTRODUCTION GENERALE

- [1] S. A. Murawski, M. Grosel, C. Smith, T. Sutton, K. M. Halanych, R. F. Shaw, C.A. Wilson. *Oceanography*, 34 (2021)136–151
- [2] A. Kumar, J. S. Singh; Petroleum Wastewater; In book: *Microalgae in Waste Water Remediation* (2021)
- [3] M. H. Dzafan Othman, Z. S. Tai, J. Usman, J. I. Nurul, A. R. Mukhlis, J. Juhana. *Water pollution and remediation: organic pollutants*, 54 (2020) 353-385
- [4] M. Kerman, M. R Mosaddeghi. *13 th Iranian Soil Science Congress* (2014)
- [5] E. A. Tatarintsev, I. V Dolbnya, E. A. Bukharova, L. N Olshanskaya, N. A Politaeva; *Earth and Environmental Science* 288 (2019) 012030
- [6] C. Zhao, J. Zhou, Y. Yan, L. Yang, G. Xing, H. Li, P. Wu, M. Wang, H. Zheng. *Application of coagulation/flocculation in oily wastewater treatment: A review; Science of the total environment*, 765 (2021) 142795
- [7] I. S. Al-Husaini, A. R. Mohd Yusof, W. Lau, M. Al-Abri, *Nanofiber Membranes for Medical, Environmental, and Energy applications Nanofiber Membranes for Oily Wastewater Treatment* (2019), 1ST edition, p16
- [8] Shabnam Taghipour, Bitra Ayati ; Chapter: 5, Publisher: NOVA science publishers, INC. (2019)
- [9] O.A. Fadali, E.E. Ebrahiem, T.E. Farrag, M.S. Mahmoud, A. El-Gamil, *Minia Journal of Engineering and Technology*, (MJET) 32 (2013) 88-101
- [10] B. Wang, Y. Shui, H. Ren, M. He; *Environ Technology*, 38 (2017) 456-466

CHAPITRE I

- [1] Y. You, H. Zhao, F .George, *Surfactant-enhanced adsorption of organic compounds by layered double hydroxides, Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects* 205 (2002) 161-172
- [2] Wauquier, Jean-Pierre. *Raffinage du pétrole (Le). Tome 1. Pétrole brut. Produits pétroliers. Schémas de fabrication. Editions Technip1., (1998)*
- [3] *Raffineries de pétrole et de gaz* 70 (2003) 230-231
- [4] <https://www.energy.gov.dz/?rubrique=produitspetroliers#:~:text=Nouvelle%20raffinerie%20C3%A0%20Hassi-Messaoud,%2C6%20Millions%20Tonnes%2Fan>
- [5] B. el tebib, *traitement d'un effluent de raffinerie de pétrole (ERP)* 110 (2019)

- [6] K. Aggari, I. Kouider Daouadji, Etude comparative de traitement des effluents liquides entre les deux STEP l'Unité 1800 et l'Unité 27 au niveau de la raffinerie d'Arzew RA1Z, 200 (2016) 56-57
- [7] M.Meddak ; L'eau dans la production de carburants Production pétrolière et raffinage Final draft submitted (2010)
- [8] F. Malek ; Suivi et évaluation des performances des deux unités de traitement des effluents liquides de la raffinerie d'Arzew 98 (2016).
- [9] N. Mouaz ; Caractérisation physico-chimiques et bactériologiques de l'eau de l'oued de Cheliff (2017)
- [10] Les données de l'IBGE ; L'eau à Bruxelles qualité physico chimique et chimique des eaux de surface (2005)
- [11] A. Botta ; L. Bellon ; Pollution de l'eau et santé humaine 214 (2001).
- [12] A. MIZI traitement des eaux de rejet d'une raffinerie region de Bejaia et valorisation de déchets oléicoles (2006)
- [13] A. Bouziane ; Choix d'une méthode de traitement des eaux usées de l'industrie pétrolière cas station de déshuilage HBK Ouargla (2017)25-26
- [14] F. Dehane ; A. Benna ; Traitement des eaux usées industrielles de l'unité de production sofat de tissemsilt (2018)64-65
- [15] <https://www.senat.fr/rap/102-215-2/102-215-269.html>
- [16] https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/environnement_securiteth5/gestion-de-l-eau-par-les-industriels-42447210/traitements-physico-chimiques-de-la-pollution-soluble-g1271/traitements-d-oxydo-reduction-g1271niv1003.html
- [17] Etude sur les coûts de la réduction des rejets de substances toxiques – Fiches Traitements 2017
- [18] N.Sedira ; Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyau de dattes (2013)
- [19] A. Bouaziz, Biosorption du nickel par la biomasse Pleurotusmutilus. Ecole Nationale polytechnique, Algérie (2009)
- [20] S. Leghlam. ; Faculté des Sciences et Technologies(2019)
- [21] N.Kafi, Traitement des eaux usées de Touggourt par l'argile de Bildet Omar (2013)
- [22] K. H. Boutadara, L. Ben Ali, S. Kalloum; Université Ahmed Draia-ADRAR, (2017)
- [23] M.Chazel ; Analyse des processus d'adsorption à l'interface solide-gaz par l'étude du phénomène de polarisation. Dis. Montpellier 2, 1994.

- [24] L. Vetto ; Agence Nationale pour le Récupération et l'Élimination des Déchets. Les déchets des industries du traitement de surface. (1988)
- [25] M. Metan; Control and treatment technologies for the metal finishing industry, Ion exchange, Summary report, EPA 625/8-81-007, (1981), 46p.
- [26] I. Monzie ; Échange d'ions pour la production d'eau très pure: étude des limitations cinétiques par la méthode des micro-colonnes: extension à l'électrodéionisation. Diss. Institute National Polytechnique de Lorraine (2003)
- [27] S. Bender, A. Leonid; Crystals 7.5(2017)127.
- [28] D. Arcos, R. Carvajal, M. Vallet-Regí, The effect of the silicon incorporation on the hydroxyapatite structure. 6(9), (2004) 987–994
- [29] A. Antonakos, A., Liarokapis, E., Leventouri, T; Micro-Raman and FTIR studies of synthetic and natural apatites. Biomaterials. 28(19) (2007) 343–354.
- [30] B. Mihai ; Mise en forme d'apatites nanocristallines: céramiques et ciments. Thèse de doctorat(2005)
- [31] A. Carlos, S. de Souzaa, A. Paula, V. Colombo, R.M. Souto, C. M. Silva-Boghossian, J.M. Granjeiro, G. A. Gutemberg, A.M. Rossi, M. Helena, M. R. Leão , Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 87 (2011)310– 318.
- [32] M. Zittouni ; Optimisation de la polymérisation adiabatique de l'acrylamide basique et comportement en solution aqueuse des copolymères (2016)
- [33] M. J .Caulfield, GG. Qiao, Some Aspects of the Properties and Degradation of Polyacrylamides 102 (2002) 3067-3083
- [34] P. De. Armond, A Di. Goregorio; Analytical and Bioanalytical Chemistry 405, (2013) 4159-4166
- [35] X. Yi, W. Shi, S. Yu, Y. Wang, N. Sun, L. Jin, S. Wang; Isotherm and kinetic behavior of adsorption of anion polyacrylamide (APAM) from aqueous solution using two kinds of PVDF 189 (2011) 495-501
- [36] AJ. Harford, AC .Hogan, DR .Jones, van Dam RA; Ecotoxicological assessment of a polyelectrolyte flocculant. Water Research 45 (2011) 393-402
- [37] N. Tarasova, A. Zanin, E. Krivoborodov, I. Toropygin, E. Pascal, Y. Mezhev, Polymers 13 (2021) 1806-1814
- [38] S. Bajpai, K. Singh, polymers. 66 (2006) 431-440
- [39] F. Xu, W. J Yang, K. G Neoh, E. T Kang, G. D Fu, Biomaterials, 27 (2006) ,2787-2797
- [40] B. Singh, G. S Chauhan, S. Kumar, N. Chauhan. Carbohydrate polymers. 67 (2007) 190-200

- [41] H.Ju, S . Kim, Y. Lee. *polymer*,42, (2001) 6851-6857
- [42] T.Delen. pH thermo reversible yhdrogels, synthesis and characterization of poly (Nisopropylacrilamide-malcic acid).copolymeric hydrogels,reactive and functional polymers,69, (2004) 303-310
- [43] S. Dumitriu. Hydrogels based on polysaccharides, polysaccharides in medical application,New York:Marcel Dekker Inc, (1996) 125-242
- [44] M. Lowman, A. Peppas, *Macromolecules*,30, (1997) 4959-4965
- [45] M. Lowman N.Peppas. Hydrogels Encyclopedia of controlled drug delivery Mathiowitz E, editor Wiley New York, NY, (1999) 397-418
- [46] Y. Ogushi, S. Sakai Kawakami, *J. Bioscience and Bioengineering*, 104 (2007) 30-33
- [47] A. Peppas, A.Khare, *Advanced drug delivery reviews*, 11, (1993) 1-35
- [48] C. Huang, F.; *Huang*, Y. S.; Lai,: *Polymer*,47 (2006) 7060-7069
- [49] M. Byrne, *Advanced Drug Delivery Reviews* 54 (2002) 149-161
- [50] A. S. Hoffman, *Adv, Drug Deliv. Rev* 64 (2012) 18-23
- [51] R. Saunders, B. Vincent; *Advances in Colloid and Interface Science*; 80 (1999) 1-25

CHAPITRE II

- [1] H. Mahroug; thèse de doctorat en chimie; Université Abou Bekr Belkaid TLEMEN (2019)
- [2] A. Mansri, H. Mahroug, F. Dergal; *Turkish Journal of Chemistry*; 43 (2019) 213-228
- [3] H. Mahroug, A. Mansri, F. Dergal; *Roumanian journal of chemistry*; 64 (2019) 277-286
- [4] D. Baybas, U. Ulusoy, *Journal of Solid State Chemistry*, 194 (2012) 1-8
- [5] M. Peltre, J. Guignard, H. Pezerat; *J. Chim. Phy*; 76 (1979) 104-106
- [6] H.H. R. Schor, E.L. Teixeira; *J. Chem. Ed*; 71 (1994) 771-774
- [7] R. Das, M. Eaqub Ali, S. Hamid; *Rev. adv. Mater. Sci*; 38 (2014) 95-109
- [8] E. Mahdi, M. Hamdi, M. MeorYusoff, P. Wilfred; *Adv. Mater. Res*; 620 (2013) 179-185
- [9] A. Fouzia, D. Karim, M. Laurent, D. Hassen;Plate-forme microscopique de l'Université de Picardie Jules Verne; (2008)
- [10] R. Meyer, C. Denier; *Phys. Bull*; 784 (1996) 895-908
- [11] A. S. Bernard, S. Clède, M. Emond, H. Morrin-Soyer, J. Quérard; *Techniques expérimentales en Chimie*, 2 ème édition, Broché (2014)
- [12] W. Mantele, E. Deni;*Spectrochimica Acta*; 173 (2017) 965-968

CHAPITRE III

- [1] H. Mahroug, A. Mansri, F. Dergal; Rev. Roum. Chim; 64 (2019) 277-286.
- [2] A. Mansri, H. Mahroug, F. Dergal; Turkish J. Chem; 43 (2019) 582-593.
- [3] F. Miculescu, A. Maidaniuc, M. Miculescu, N. D. Batalu, R. C. Ciocoiu, Ş. I. Voicu, G. E. Stan, V. K. Thakur; ACS Omega; 3 (2018) 1338-1349.
- [4] M. A. Giardin, M. A. Fanovich; Ceramics International; 36 (2010) 1961-1969.
- [5] A.M. Dumitrescu, G. Lisa, A.R. Iordan, F. Tudorache, I. Petrila, A.I. Borhan, M.N. Palamaru, C. Mihailescu, L. Leontie, C. Munteanu ; Materials Chemistry and Physics ; Volume 156, 15 April 2015, Pages 170-179
- [6] C. Xiao, Y. Lu, Z. Jing, L. Zhang, J. Appl. Polym. Sci. 83 (2002) 949–955.
- [7] N. Kayaman, E.E.G. Hamurcu, N. Uyanik, M.B. Baysal, Macromol. Chem. Phys. 200 (1999) 231–238.
- [8] D. Baybas, U. Ulusoy, Journal of Solid State Chemistry, 194 (2012) 1-8
- [9] M. Johnsson, C.F. Richardson, J.D. Sallis, G.H. Nancollas, Calcified. Tissue. Int, 49 (1991) 134-137
- [10] W. M. Leung, D. E. Axelson, Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry, 25 (1987) 1825-1846
- [11] Cahier de notes documentaires-hygiène et sécurité du travail- N°174, 1^{ère} trimestre (1999)
- [12] C. Despas, thèse doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy (1998)
- [13] Z. Li, W. Mi, H. Wang, Y. Su, C. He; Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 123 (2014) 959-964
- [14] A. K. Bajpai; H. Bundela ; Journal of composite materials; 44 (2010)
- [15] H. Bundela; A. K Bajpai – eXPRESS Polymer Letters, 2 (2008) 201–213
- [16] S. H. Jang, Y. G. Jeong, B. G. Min, W. S. Lyoo, S. Cheol Lee; Journal of Hazardous Materials 159 (2008) 294–299
- [17] E. Banda-Cruz, S. Iván Padrón-Ortega, N. V. Gallardo-Rivas, J. L. Rivera-Armenta, U. Páramo-García, N. P. Díaz Zavala, A. M. Mendoza-Martínez, 34 (2016) 732-738
- [18] A. El-Bassoussi, S. El Sayed, M. El Ahmed, J. Basta, E. Attia. Pet. Sci. Technol. 28 (2010) 430–444
- [19] T. Yokota, F. Scriven, D. Montgomery, O. Strausz, Fuel 65 (1986) 1142–1149
- [20] D. A.El-Nagar, S. A.Massoud ; S. H.Ismail; Arabian Journal of Chemistry; **13** (2020) 7695-7706

- [21] S. L. Iconaru, M. Motelica-Heino, R. Guegan, M. Beuran, A. Costescu, D. Predoi ;
Materials (Basel) 11(2018) 2204
- [22] D. Núñez, J. Ander Serrano, A. Mancisidor, E. Elgueta, K. Varaprasad, P.
Oyarzún, R. Cáceres, W. Ide, B. L. Rivas, RSC, Adv., 9 (2019) 22883
- [23] O. Gibert ; C. Valderrama ; M. Martínez ; R. Mari Darbra Josep Oliva Moncunill, V.
Martí ; *Water*, 13(2021), 1493
- [24] A. Ramdani; A. Kadeche; M. Adjdir; Z. Taleb; D. Ikhoul; S. Taleb; A. Deratani ; *Water
Practice and Technology*, 15 (2020) 130–141
- [25] K. Ulucan-Altuntas, H. Ibrahim Uzun, C. Bulent Ustundag, E. Debik; *Materials Research
Express*, 6 (2020)