

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A. M. OULHADJ - Bouira
Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées
Département de Génie des Procédés



Mémoire

Présenté par :

BOUDJAOUI Amar

Pour l'obtention du diplôme de

MASTER

Filière : GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie de l'Environnement

**Traitement des eaux de rejets industriels du
champ gazier sonatrach - Hassi R'mel par
photo-catalyse hétérogène solaire :
Modélisation par les plans d'expériences**

Soutenu le : 25/09/2023

Devant le jury composé de :

M. AOUDJIT F.	MCA	UAMO, Bouira	Président
Mme. AITALI S.	MCB	UAMO, Bouira	Examinatrice
Mme. HAMMACHE F.	MCB	UAMO, Bouira	Examinatrice
Mme. ZIANI S.	MCA	UAMO, Bouira	Rapporteur

2022/2023

Remerciements

Avant tout, je remercie Dieu le tout puissant qui nous a donné l'envie, le Courage et la force pour réintégrer les études et mener à terme ce travail, qui a été réalisé au sein de l'unité de déshuilage des eaux usées - Direction Régionale SONATRACH - Hassi R'mel, wilaya de LAGHOUAT.

Au terme de ce travail, j'exprime :

Toutes ma reconnaissance à mon encadreur Mme S. Ziani surtout pour sa patience et ces encouragements.

Mes respectueux remerciements aux membres de jury : M. AOUDJIT F., Mme. AIT ALI S. et Mme. HAMMACHE F. qui m'ont fait l'honneur de participer à l'évaluation de ce modeste travail ;

Un grand merci aussi à tout le personnel et le responsable de la station de traitement des eaux huileuses - Hassi R'mel. J'ai eu beaucoup de plaisir à travailler avec chacun d'eux et je leur exprime toute ma gratitude pour l'aide et le respect qu'ils m'ont témoignés ;

Une attention toute particulière aux membres du Département de Génie des Procédés, qui m'ont donné l'occasion de poursuivre mes études.

Merci beaucoup

Dédicaces

Mes dédicaces vont à :

Mon père ;

Ma mère ;

Ma chère épouse ;

Mes enfants ;

Mes frères et sœurs et mes neveux chacun à son nom ;

Ma belle-famille ;

Tous mes amis (es).

AMAR



Table des matières

Remerciements	
Dédicaces	
Liste des matières	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction générale	1
Chapitre I : Contexte d'étude et analyse bibliographique	
I-1- Concept des eaux usées	3
I-2- Les eaux usées industrielles.....	3
I-3- Types de pollution engendrés par les rejets industriels liquides.....	3
I-4- Caractérisation des eaux usées industrielles	4
I-4-1- Paramètres Physiques	4
I-4-2- Paramètres chimiques	5
I-5- Traitements des eaux usées industrielles	7
I-6- Photocatalyse hétérogène : Principes et potentiel.....	9
I-6-1- Principes fondamentaux	9
I-6-2- Mécanisme réactionnel	13
I-6-3- Photocatalyse hétérogène et ses approches de réaction	13
I-6-4- Facteurs influençant la photocatalyse	13
I-7- Procédé photocatalytique solaire à base de TiO ₂	14
I-8- Application de la photocatalyse solaire à base de TiO ₂ pour le traitement d'appoint des eaux usées	16
I-8-1- Rejets de traitement du brut.....	16
I-8-2- Rejets des unités industrielles	17
I-8-3- Station de déshuilage HR centre.....	17

Chapitre II : Matériels et Méthodes

II-1- Station de déshuilage Sonatrach-région centre de HRM	19
II-1-1- Présentation de la station de déshuilage.....	19
II-2- Echantillonnage	20
II-2-1- Points de prélèvement des échantillons	20
II-3- Traitement d'appoint par photocatalyse solaire à base de TiO ₂	21
II-3-1- Réactifs utilisés.....	21
II-3-2- Test de décomposition de la matière organique par photocatalyse solaire	21
II-4- Analyses physico-chimiques	22
II-4-1- Paramètres physiques	22
II-4-2- Paramètres chimiques	23

Chapitre III : Résultats et discussions

III-1- Caractérisation physicochimiques des échantillons d'eau	28
III-1-1- Hydrocarbures totaux (HT).....	28
III-1-2- Carbone organique total (COT)	28
III-1-3- Matières en suspension (MES)	29
III-1-4- Demande chimique en oxygène (DCO).....	30
III-1-5- Demande biochimique en oxygène (DBO5).....	30
III-1-6- Métaux lourds	31
III-1-7- Autres paramètres	32
III-2- Photocatalyse de l'eau déshuillée par irradiation solaire	32
III-2-1- Influence des conditions opératoires	33
III-2-2- Modélisation par le plan composite centré.....	38
Conclusion générale	44
Référence bibliographiques	46
Résumé	48

Liste des Figures

Figure I- 1 Schéma représentatif des principaux procédés d'oxydation avancée	8
Figure I. 2 : Schéma représentatif du principe de la formation de la paire e^-/h^+	10
Figure I. 3 : Principe de la photocatalyse hétérogène	12
Figure I. 4 : Influence du flux photonique sur la cinétique de dégradation photocatalytique	14
Figure I. 5 : Carte d'ensoleillement en Algérie.....	16
Figure II. 1 : Schéma de procédé indiquant les points d'échantillonnage.....	21
Figure II. 2 : Schéma du montage des tests photocatalytiques sous exposition au solaire	22
Figure II. 3 : Thermoréacteur HT 200s et Spectrophotomètre DR1900.	23
Figure II. 4 : Dispositif d'agitation OxiTop box et OxiTop Controller OC100.....	24
Figure II. 5 : TOC Analyzer Formacs HT.....	25
Figure II. 6 : Dispositifs de séparation et de purification.	26
Figure II. 7 : Chromatographe en phase gaz Clarus 580.....	26
Figure II. 8 : Spectromètre d'absorption atomique ZEENIT 700.	27
Figure III. 1 : Evolution de COT en fonction du temps d'irradiation pour différentes concentrations de TiO_2	33
Figure III. 2 : Influence de la masse de TiO_2 sur le taux d'abattement de HT	34
Figure III. 3 : Effet de la masse de TiO_2 sur la turbidité.....	34
Figure III. 4 : Evolution de COT en fonction du temps d'exposition à différents pH	35
Figure III. 5 : Influence de pH des eaux déshuilées sur le taux d'abattement de HT	36
Figure III. 6 : Influence de pH des eaux déshuilées sur la turbidité	36
Figure III. 7 : Variation de COT en fonction du temps d'exposition à différentes températures	37
Figure III. 8 : Comparaison entre les valeurs des réponses prédites et celles données par l'expérience.....	41
Figure III. 9 : Diagramme des résidus	41
Figure III. 10: Courbe de Surface de réponses de la COT dans le plan $x_1 - x_2$	42
Figure III. 11: Courbe de Surface de réponses de la COT dans le plan $x_1 - x_3$	43
Figure III. 12: Courbe de Surface de réponses de la COT dans le plan $x_2 - x_3$	43

Liste des Tableaux

Tableau I.1 : Principaux types de pollution engendrés par les eaux usées industrielles.	8
Tableau I. 2 : Valeurs de la longueur d'onde d'adsorption et de l'énergie de gap de quelques photocatalyseurs	10
Tableau I. 3 : Comparaison des pouvoirs oxydants de divers oxydant chimiques	11
Tableau II. 1 Variation du volume de l'échantillon pour la Détermination de la DBO5 en Fonction de la DCO.....	24
Tableau II. 2 : Réactifs LCK appropriés pour la mesure des différents indicateurs de pollution	27
Tableau III. 1 : Teneur en hydrocarbures totaux dans les échantillons d'eau.....	28
Tableau III. 2: Teneur en carbone organique total dans les échantillons d'eau	29
Tableau III. 3 : Teneur en matières en suspension dans les échantillons d'eau	29
Tableau III. 4: Demande chimique en oxygène dans les échantillons d'eau.....	30
Tableau III. 5: Demande biochimique en oxygène dans les échantillons d'eau	31
Tableau III. 6: Teneur en métaux lourds dans les échantillons d'eau	31
Tableau III. 7: Paramètres physiques des échantillons d'eau analysés	32
Tableau III. 8: Valeurs des paramètres opératoires à différents niveaux	38
Tableau III. 9 : Matrice des expériences correspondant à un modèle de second degré	39
Tableau III. 10: Estimation de coefficients du modèle de second degré par JMP Pro13	40
Tableau III. 11: Analyse de variance (ANOVA).....	42
Tableau III. 12: solution donnée par JMP	43

Liste des abréviations

BC :	Bande de Conduction.
BV :	Bande de Valence.
CI :	Carbone Inorganique.
COT:	Carbone Organique Totale.
CPI :	Corrugated Plate Interceptor.
CRD :	Centre de Recherche et Développement.
CSTF:	Centre de Stockage et de Transfert de Fluides.
CT :	Carbone Totale.
CTH :	Centre de Traitement d'Huile.
DBO5 :	Demande Biochimique en Oxygène en 5 jours.
DCO :	Demande Chimique en Oxygène.
DTD :	Division Technologies et Développement.
FAO :	Food and Agriculture Organization of the United Nations.
FID :	Détecteur a Ionisation de Flamme.
GC :	Gaz Chromatography.
HC :	Hydrocarbure.
[HC] :	Indice des Hydrocarbures.
HR :	Hassi R'mel.
IR :	Infra-Rouge.
ISO :	International Organization for Standardization.
IUPAC :	Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée.
LQ :	limite de quantification.
MES :	Matières En Suspension.
MO :	Matière Organique.
MPP :	Module de traitement de gaz.
NAFTAL :	NAFT ALgérie.
pH_{pzc} :	Potentiel d'Hydrogène de point de Zéro Charge.
POA :	Procédé d'Oxydation Avancé.
SAA :	Spectroscopie d'Absorption Atomique.
SARPI :	Société Algérienne de Réalisation des Projets Industriels.
SONATRACH :	Société National de TRANsport et Canalisation des Hydrocarbures.
SONELGAZ :	Société Nationale de l'ELectricité et du GAZ.
STEP :	Station d'Épuration.
UDES :	Unité de Développement des Equipements Solaires.
UV :	Ultra-Violet.
VL :	Valeur Limite.
CDER :	Centre de développement des énergies renouvelables

L'eau est essentielle à la survie, à la santé et à l'alimentation des humains, et Il est impossible de le considérer comme un produit commercial ordinaire., elle doit être considérée comme un patrimoine universel qui doit être protégé et traité comme une ressource cruciale pour la survie de l'humanité.

Dans la conjoncture mondiale actuelle, la contamination des eaux est classée comme l'un des problèmes environnementaux les plus imposants et redoutables. En raison de son large utilisation dans les différentes activités agricoles, économiques et industrielles, l'eau est considérée comme le réceptacle universel et le vecteur principal de toutes les formes de pollution. A titre d'exemple, les eaux polluées qui sont une composante essentielle du cycle de l'eau, nécessitent une gestion tout au long de leur parcours : de la collecte initiale au traitement après utilisation, en passant par la réutilisation, avant d'être finalement réintroduites dans l'environnement pour reconstituer la source afin de permettre de nouveaux prélèvements d'eau. Il est à noter qu'en Algérie, les eaux usées représentent une des composantes de l'offre globale en eau, au même titre que les eaux superficielles et souterraines, leur volume annuel est estimé entre 700 et 750 millions de m³ par an (ONA - 2015) [1-3]. Ainsi, préserver la pureté de l'eau est d'une importance extrême pour assurer son utilisation efficace et pour maintenir l'équilibre environnemental nécessaire.

Dans le cadre de la protection de ce patrimoine, De nombreuses méthodes ont été exploitées pour éliminer les éléments métalliques et les composés organiques des eaux usées, telles que l'adsorption, l'échange d'ions, la précipitation, etc. Cependant, ces procédures ont des limites, notamment leur incapacité de traitées certains composants et leur génération de déchets secs qui nécessitent un traitement d'appoint. L'utilisation des méthodes d'oxydation avancée (POAs), considérés comme des générateurs faibles de déchet toxique pendant la depollution.

La photocatalyse apparaît comme l'un des POAs les moins onéreux à mettre en place pour la dégradation des composés organiques, la réduction des cations métalliques ou bien le mélange des deux [3]. En outre, comme cette technique est assurée par l'utilisation des irradiations UV, la lumière solaire peut être utilisée en tant que source gratuite des photons UV. Ce processus pourrait s'appliquer avec succès en Algérie, où la durée d'ensoleillement moyenne est d'environ 3000 heures par an [4].

La photocatalyse hétérogène a été démontrée comme étant réalisable dans diverses publications et études, notamment dans la dégradation de certains polluants connus tels que les

colorants ou dans le traitement des eaux synthétiques. Cependant, son application pour réduire la concentration d'hydrocarbures dans une eau réelle est rarement abordée [5].

Le but de ce travail est d'évaluer les performances de la station de déshuilage sonatrach centre en déterminant l'efficacité de son traitement, la contribution à l'estimation de la contamination engendrée par ses déchets, et la faisabilité de l'utilisation du traitement par photocatalyse hétérogène solaire à base de TiO_2 sur les eaux huileuses de cette unité, surtout que Cette approche favorise le développement durable., utilisant le soleil disponible comme source d'énergie renouvelable et inépuisable, et faire partie de l'agenda 2030 lancée par les nations unies

Pour ce faire, le présent mémoire est subdivisé en trois chapitres :

- Le premier chapitre est consacré aux généralités sur les rejets industriels, leur provenance et leur traitement. Il procure quelques notions de base sur la photocatalyse hétérogène et son utilité dans le traitement des eaux usées et donne un aperçu général sur la problématique du sujet ;
- Le second chapitre a pour objectif de présenter le matériel utilisé et les modes opératoires suivies pour la réalisation de cette étude ;
- quant au troisième et dernier chapitre, il est consacré aux résultats des expériences menées et aux discussions.

Une conclusion générale résumant l'ensemble des résultats obtenus et la présentation de quelques perspectives clôture cette étude.

Chapitre I

Contexte d'étude et analyse bibliographique

Chapitre I : Contexte d'étude et analyse bibliographique

Ce chapitre présente dans son contenu un ensemble d'informations sur le sujet traité. Il donne, un aperçu général sur les eaux usées industrielles, leur provenance et leur traitement. Par la suite, il procure quelques notions de base sur la photocatalyse hétérogène et son utilité dans le traitement des eaux usées avant de s'introduire dans la problématique du sujet qui se focalise sur l'épuration d'appoint des eaux usées de cette station.

I.1. Concept des eaux usées

Les eaux qui ont été altérées par l'activité humaine sont appelées eaux usées ou eaux polluées. Il peut s'agir d'eau de ruissellement d'un parc de stationnement ou d'eau polluée d'usines. (après nettoyage des fuites). Ces eaux usées de composition variée, sont saturées en éléments minérale et/ou organiques qui peuvent être en suspension ou en solution et dont certaines peuvent être dangereuses.

I.2. Les eaux industrielles

Les caractéristiques des eaux industrielles varient d'une industrie à l'autre et sont très différentes des eaux usées domestiques, il est possible qu'ils soient à dominante organique. (Résidus des industries agroalimentaires et conserveries, abattoirs ou élevage industriel, laiterie et fromagerie, etc.), à dominante minérale (eaux de lavage de graviers, de carrières, de sidérurgie, de chimie minérale lourde, etc.) ou à dominante mixte (graisses, hydrocarbures, métaux, matières radioactives, etc.). [3].

Dans les pays industrialisés, il faut obtenir des autorisations spéciales pour jeter ces eaux dans les égouts. En effet, il est nécessaire que certaines d'entre elles soient traitées en aval des installations industrielles avant d'être rejetées dans les réseaux de collecte. Ainsi, il existe trois voies d'assainissement pour les rejets industriels : [1] :

- Rejetés directement dans le réseau domestique ;
- Prétraités puis rejetés dans le réseau domestique ;
- Traités in-situ et rejetés dans le milieu naturel, ou réutilisées dans la chaîne de production.

I.3. Types de contamination engendrés par les rejets industriels liquides

Dans la réalité, il est fréquent d'observer simultanément diverses formes de pollution dont les effets se conjuguent. Le Tableau I-1 résume les différentes classes de pollution des eaux.

Tableau I-1 : Principaux types de pollution engendrés par les eaux usées industrielles.

Type de pollution	Nature physico-chimique	Origine
Thermique	Rejets d'eau chaude	Centrales électriques
Radioactive	Rejets radio-isotope	Centrales nucléaires
Chimique	Métaux lourds (Cd, Mg, Pb, Al, As, etc.), insecticides, herbicides, fongicides, agents tensioactifs , pétrole brute et ces dérivés (carburant et autres produits raffinés) nitrates , phosphates, lipides, protides, acides nucléiques	Effluents industriels (papeterie, pétrolière, agroalimentaire) et domestiques, agriculture, transport,
Microbiologique	Bactéries, virus entériques et champignons	Effluents urbains, élevage, Abattoir et secteur agroalimentaire

I.4. Caractérisation des eaux usées industrielles

La pollution industrielle est un problème complexe et délicat à estimer. qui nécessite des mesures et des tests de dosage de divers indicateurs pour caractériser d'une façon globale et pertinente le niveau de la contamination présent dans les rejets. [2,3]. Ces paramètres sont :

I.4.1. Paramètres physiques

- **Température**

La température représente un élément écologique de grande importance au sein d'un environnement donné. Elle exerce une influence significative sur divers aspects, notamment la dissolution des sels, en particulier des gaz, ainsi que sur la dissociation des sels dissous, ce qui influe sur la conductivité électrique. La température est également un paramètre déterminant pour évaluer le pH de l'eau, ce qui permet d'identifier son origine et d'éventuels mélanges. De plus, la température a un impact physiologique sur le métabolisme et la croissance des micro-organismes présents dans l'eau [2,3].

- **Turbidité**

La turbidité est une mesure de la transparence d'un environnement perturbé, caractérisée par la diminution de la transparence d'un liquide en raison de la présence de matières non dissoutes, Dans le contexte des eaux, elle résulte principalement de l'existence de fines particules en suspension, telles que les argiles, les particules de silice et les micro-organismes.

Il est important de souligner qu'une faible proportion de la turbidité peut également être due à la présence de matières colloïdales d'origine organique ou minérale. [2,3].

- **Conductivité**

La conductivité est une mesure de la capacité de l'eau à permettre le passage du courant électrique entre deux électrodes. Étant donné que la plupart des substances dissoutes dans l'eau se présentent sous forme d'ions électriquement chargés, la mesure de la conductivité nous donne une indication de la concentration des sels dissous dans l'eau [7].

- **Matières en suspension (MES)**

Les particules en suspension dans les rejets peuvent être utilisées comme indicateur. qui reflète d'une façon générale, le niveau de contamination d'un déversement. En outre, la compréhension de cette caractéristique offre des informations sur l'efficacité potentielle de certains dispositifs de traitement, tels que les décanteurs, et joue un rôle dans l'estimation de la quantité excessive de boues produites. [7].

I.4.2. Paramètres chimiques

- **pH**

Le pH est un indicateur qui décrit de nombreux équilibres physico-chimiques et qui est influencé par divers facteurs, y compris l'origine de l'eau. Par exemple, les eaux ayant un pH alcalin tendent à abriter une flore aquatique plus abondante et variée que les eaux acides, qui, en raison de leur faible minéralisation, ne favorisent qu'une croissance limitée de la vie aquatique. [7].

- **Demande biologique en oxygène (DBO5)**

Elle fournit une estimation de la quantité de matières organiques biodégradables présentes. Cette estimation est exprimée en milligrammes d'oxygène consommés au cours d'un test spécifique (incubation à 20°C dans l'obscurité pendant 5 jours). Ce test vise à mesurer la capacité de la population bactérienne à dégrader les matières organiques biodégradables par litre d'eau [7].

- **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. Elle est souvent utilisée comme indicateur de la contamination de l'eau par des matières organiques. La relation empirique (Eq. I-1) lie la DBO5, la DCO et la matière organique de l'échantillon (MO) [7] :

$$MO = \frac{2DBO5 + DCO}{3} \quad (\text{I} - 1)$$

Le rapport **DCO/DBO5** permet de juger la biodégradabilité d'un effluent et par conséquent l'intérêt du choix d'un procédé d'épuration biologique, soit :

$$K = \frac{DCO}{DBO5} \quad (\text{I} - 2)$$

1. Si $K \leq 2,5$: Les traitements biologiques peuvent facilement épurer les effluents.;
2. Si $2,5 \leq K \leq 5$: Pour l'épuration, il faut soit un traitement chimique, soit l'ajout de microorganismes spécifiques à l'élément chimique dominant dans l'eau résiduaire.
3. Si $K \geq 5$: Étant donné que les micro-organismes ne peuvent survivre dans une telle eau, l'épuration biologique est impossible et seuls des traitements supplémentaires appropriés peuvent donner des résultats.

- **Carbone organique total (COT)**

La quantité totale de carbone (fixé, volatil, naturel, synthétique, etc.) présente dans les eaux usées industrielles est connue sous le nom de carbone organique total. Il ne mesure pas les composants inorganiques et ne dépend pas de l'état d'oxydation de la matière organique. Comme l'azote et l'hydrogène, qui peuvent être mesurés par la DCO et la DBO. L'évaluation du COT permet de faciliter l'estimation de la demande en oxygène liée aux rejets, et d'établir éventuellement une corrélation avec la DBO5 et la DCO [7].

- **Les polluants microscopiques**

Les micropolluants sont des substances chimiques (métaux lourds et organiques) présentes en très faibles concentrations ($\mu\text{g/L}$ ou ng/g) dans l'environnement, mais qui peuvent avoir des effets néfastes sur la santé humaine, la faune, la flore ou les écosystèmes aquatiques et terrestres [7].

- **Éléments nutritifs**

Les eaux usées industrielles, peuvent contenir divers éléments nutritifs, notamment des nutriments essentiels tels que :

- ❖ Azote (N) : sous forme d'ammonium (NH_4^+) et de nitrates (NO_3^-) ;
- ❖ Phosphore (P) : sous forme de phosphates (PO_4^{3-}) ;
- ❖ Carbone (C) : sous forme de matières organiques dissoutes.

I.5. Traitements des eaux usées industrielles

Le but principal du traitement des eaux industrielles consiste à produire des effluents traités présentant un niveau de qualité approprié et acceptable du point de vue de la préservation de la santé humaine et de l'environnement. Dans cette optique, le traitement des eaux usées le plus adéquat est celui qui garantit de manière fiable des effluents ayant la qualité chimique et microbiologique requise pour une utilisation spécifique, tout en minimisant les coûts et les besoins en termes d'opérations et de maintenance des stations de traitement des eaux usées, quel que soit leur type de traitement, visent à réduire la matière organique, à éliminer les matières en suspension et à éliminer les composants potentiellement toxiques pour les cultures, ainsi que les agents biologiques pathogènes ayant un impact sur la santé publique en général. Les différentes étapes de traitement conventionnelles comprennent [7] :

- ❖ Le traitement préliminaire : implique le retrait des éléments grossiers et des fragments volumineux présents dans l'eau usée brute ;
- ❖ Le traitement primaire : vise à éliminer les matières solides organiques et inorganiques qui peuvent se déposer, les substances flottantes. Les méthodes d'épuration primaire peuvent être principalement le traitement physique, comme la décantation, ou éventuellement physico-chimiques, et génèrent des boues primaires ;
- ❖ Le traitement secondaire : destiné à éliminer les matières organiques dissoutes ainsi que les particules en suspension restantes dans les eaux traitées après le traitement primaire. Les procédés de traitement secondaire, également connus sous le nom de traitement biologique, englobent des procédés biologiques, qu'ils soient naturels ou artificiels, qui utilisent des microorganismes aérobies pour décomposer les matières organiques dissoutes ou finement dispersées. Dans certaines situations, un traitement faisant intervenir des microorganismes anaérobies, comme la digestion anaérobie des boues résiduaires, peut être associé au traitement secondaire ;
- ❖ Le traitement tertiaire et/ou avancé : vise à éliminer des composants particuliers des rejets pollués, comme les substances nutritives et l'autres éléments, qui ne sont pas éliminés par le traitement précédent. Ces traitements supplémentaires sont parfois désignés les techniques avancés et comprennent des processus tels que la coagulation physico-chimique, la filtration sur sable, la chloration, l'ozonation, l'adsorption avec le charbon actif, etc. De plus, la désinfection, généralement réalisée avec du chlore, est utilisée pour la réduction de la présence de composants microbiologiques.

Cette série d'étapes de traitement comprend une gamme de techniques conçues pour éliminer les ions métalliques et les polluants organiques de l'eau, telles que l'adsorption, la coagulation-floculation, la précipitation, la filtration, etc. mais, ces méthodes présentent certaines limites, notamment leurs capacités à débarrasser certains composants et la génération de polluants secondaires qui nécessitent une attention particulière (déplacement de pollution). Pour surmonter ces inconvénients, la mise en œuvre de la méthodologie d'oxydation avancés (POAs) est envisagée, car ils sont réputés pour générer peu de déchets toxiques au cours du traitement. Ces procédés reposent principalement sur la génération in situ des radicaux hydroxyles (OH°) qui possèdent un pouvoir oxydant supérieur à celui des agents oxydants conventionnels tels que : le chlore (Cl_2), le dioxyde de chlore (ClO_2) et l'ozone (O_3). Ils sont bien connus pour leur non sélectivité, ce qui signifie qu'ils peuvent décomposer efficacement les molécules organiques les plus résistantes en composés biologiquement dégradables ou en substances minérales telles que le dioxyde de carbone (CO_2) et l'eau (H_2O). Les procédés d'oxydation avancée (POA) offrent diverses méthodes pour générer ces radicaux hydroxyles, notamment par catalyse, électrochimie et/ou photochimie (Figure I-1). En plus des systèmes UV-peroxyde, UV-ozone et du processus Photo-Fenton, qui ont prouvé leur efficacité dans l'oxydation de composés organiques [9].

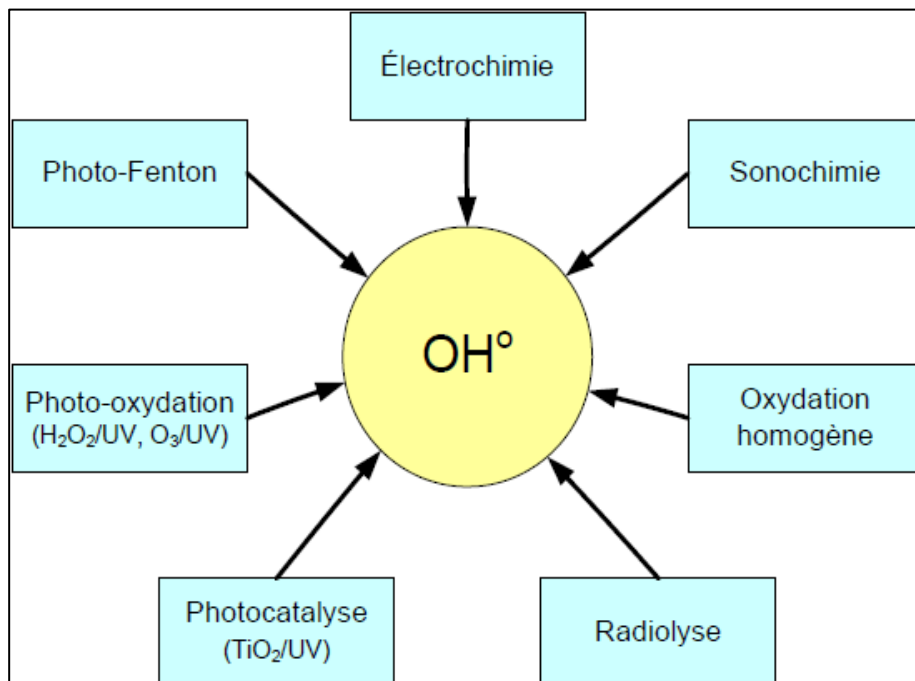


Figure I-1 : Schéma représentatif des principaux procédés d'oxydation avancée [4]

Dans ce qui suit, nous nous focalisons sur la photocatalyse, qui est l'une des méthodes d'oxydation avancée (POA) les plus économiques pour la décomposition de la matière organique, la réduction des ions métalliques, ou même une combinaison des deux méthodes [10]. De plus, cette technique repose sur l'utilisation de rayonnements ultraviolets (UV), ce qui signifie que la lumière solaire peut être exploitée comme une source gratuite de photons UV. Cette approche pourrait être mise en œuvre avec succès en Algérie, où la durée moyenne d'ensoleillement est d'environ 2500 heures par an. [2]

I.6. Photocatalyse hétérogène : Principes et potentiel

I.6.1. Principes fondamentaux

La photocatalyse hétérogène est un procédé d'oxydation avancé qui englobe un large éventail de réactions complexes entre un solide et un fluide (liquide ou gaz). Elle permet la dégradation de nombreux composés non biodégradables, tels que les colorants, les composés aromatiques, les organohalogénés, les composés phénoliques, etc. La photocatalyse hétérogène se produit grâce à l'interaction entre un photocatalyseur, généralement un matériau semi-conducteur (TiO_2 , ZnO , etc.), et la lumière (énergie solaire, ou artificielle). Plus précisément, il s'agit d'une réaction de surface induite par l'absorption de photons, qui sont des particules élémentaires de lumière, par le catalyseur. Elle permet une oxydation jusqu'au stade de minéralisation, de nombreuses matières en contact avec le catalyseur [9,10].

La réaction photocatalytique commence lorsque le photocatalyseur, un matériau semi-conducteur, absorbe des photons. Ces matériaux caractéristiques ont la propriété d'absorber l'énergie lumineuse supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite (énergie de gap optique : E_g) pour exciter des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. Ainsi, l'absorption de photons génère des électrons excités dans la structure cristalline du photocatalyseur, créant ainsi des paires d'électrons (e^-) et de trous (h^+ : espaces vides laissés par les électrons excités). Les électrons excités, ayant acquis une énergie supplémentaire de par leur absorption de photons, sont très réactifs. Ils peuvent interagir avec les molécules de gaz ou de liquide adsorbées à la surface du catalyseur, déclenchant ainsi des réactions chimiques. Les trous, quant à eux, peuvent également réagir avec d'autres espèces chimiques adsorbées à la surface du matériau (Figure I-2) [5,10, 11].

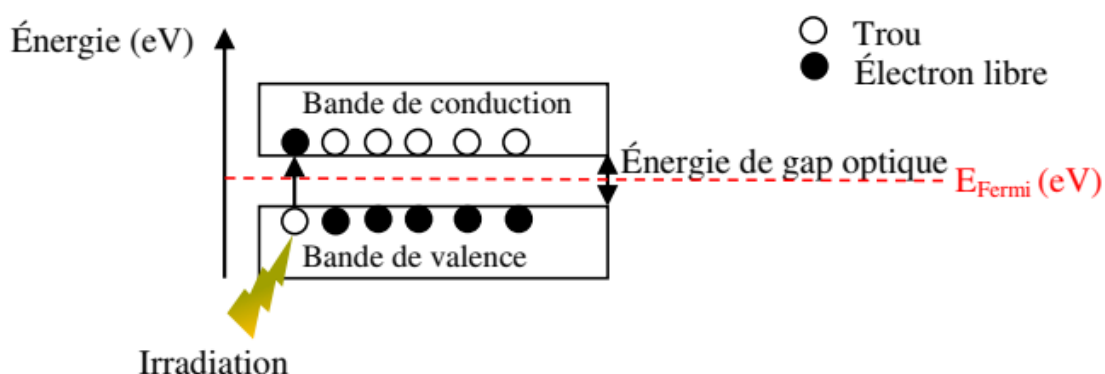


Figure I-2 : Schéma représentatif du principe de la formation de la paire e^-/h^+ [11]

Il existe une grande variété de photocatalyseurs pouvant être utilisés par photocatalyse hétérogène. Le choix d'un photocatalyseur dépend de plusieurs facteurs, notamment sa toxicité, son coût, sa stabilité chimique requise et surtout sa gamme spectrale d'absorption, c'est-à-dire celle correspondant aux photons disponibles pour la photoexcitation et donc potentiellement pour le processus photocatalytique. Le Tableau I-2 répertorie les valeurs de la longueur d'onde d'adsorption et de l'énergie de gap de quelques photocatalyseurs [10, 11].

Tableau I-2 : Valeurs de la longueur d'onde d'adsorption et de l'énergie de gap de quelques photocatalyseurs [02].

Photocatalyseur	$\lambda_{max} (nm)$	$E_g (eV)$
TiO ₂	388	3,2
SnO ₂	318	3,9
ZnO	443	2,8
ZnS	336	3,7
WO ₃	443	2,8
CdS	497	2,5

A titre d'exemple, le TiO₂ est largement utilisé en photocatalyse pour sa stabilité, son coût abordable et son efficacité élevée dans la minéralisation des polluants organiques contrairement aux ZnO, ZnS, Fe₂O₃ et CdS qui, présentent une instabilité lors de l'action photocatalytique. Ainsi, il est important de sélectionner le catalyseur approprié pour garantir une efficacité optimale dans le processus photocatalytique [5,9].

I.6.2. Mécanisme réactionnel

De manière plus explicite, la photocatalyse hétérogène peut être décrite à travers cinq étapes réactionnelles [10, 11] :

1. Transfert des molécules polluantes de la phase fluide vers le photocatalyseur. Avant la dégradation par photochimie, cette étape se produit.
2. Adsorption des molécules polluantes à la surface du photocatalyseur, suivie du déplacement des charges e^- et h^+ photogénérées à la surface du semi-conducteur. Ces charges photogénérées donnent au solide des propriétés oxydoréductrices ;
3. Réactions de surface qui se traduisent par des réactions de réduction ou d'oxydation, responsables de la minéralisation des polluants. Le transfert des électrons vers les molécules à caractère accepteur permet de les réduire, tandis que les trous sont transférés vers les molécules à caractère donneur pour les oxyder. Ces réactions génèrent in situ des espèces radicalaires très oxydantes tels que les radicaux hydroxyles OH° (siège de l'oxydation) ;
4. Désorption ;
5. Migration des produits de la réaction photocatalytique vers le fluide.

L'étape (3) fait la distinction entre la photocatalyse hétérogène et la catalyse hétérogène. où se produisent les réactions photocatalytique. Dans le cas d'une réaction photocatalytique dans un milieu liquide et en présence d'oxygène, les trous réagissent pour produire des radicaux hydroxyles (OH°) à partir d'une simple oxydation de l'eau ou d'ions hydroxyles superficiels (OH^-), suivant les Eq. I-3 et Eq. I-4 :



Ces siège d'oxydation (OH°) sont dotés d'un pouvoir oxydant supérieur à d'autres types d'oxydants connus [02, 15]. Le Tableau I-3 illustre le pouvoir oxydant de quelques radicaux chimiques.

Tableau I-3 : Comparaison des pouvoirs oxydants de divers oxydant chimiques [5]

Oxydant	Pouvoir oxydant, E_0 (V/ENH)
Difluore (F_2)	2,85
Radicaux hydroxyle (OH°)	2,80

Oxygène (O ₂)	2,42
Ozone (O ₃)	2,07
Peroxyde d'hydrogène (H ₂ O ₂)	1,78
Dichlore Cl ₂	1,36

Parallèlement, les électrons piégés par l'oxygène moléculaire (O₂) peuvent former des radicaux superoxydes (O₂^{•-}) permettant d'oxyder la matière organique selon l'Eq. I-5. Cette réaction limite les phénomènes de recombinaison et améliore ainsi l'efficacité du procédé.



Il est à noter que les radicaux générés par ces différentes équations peuvent réagir avec les polluants organiques pour former du CO₂ et de l'H₂O (minéralisation).

De même, les polluants (P) peuvent être oxydés directement par les trous photogénérés et former des radicaux cations P^{•+} (Eq. I-6). Ces derniers peuvent également réagir avec H₂O, O₂ et O₂^{•-} afin d'obtenir des produits d'oxydation responsables de la dégradation du polluant.



Il est important que ces réactions, entre les molécules et les trous ou les électrons, se produisent dans un environnement proche du fait de la faible durée de vie des radicaux (nanoseconde) et de leur forte réactivité. La Figure I-3 illustre l'ensemble de ces étapes et mécanismes.

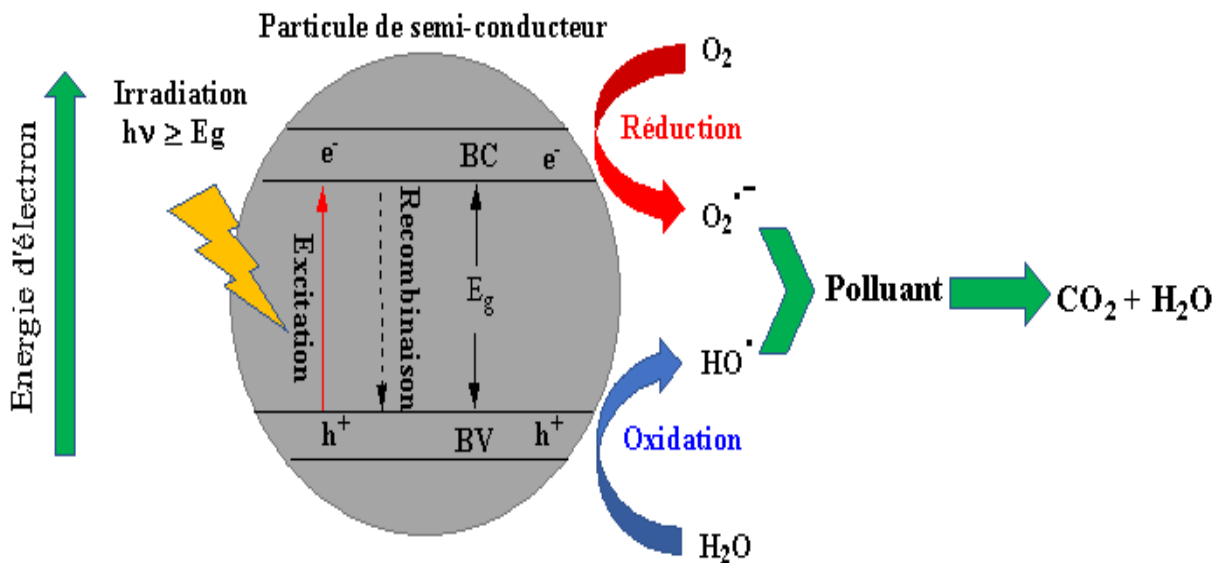


Figure I-3 Le processus de photocatalyse hétérogène [11]

I.6.3. Photocatalyse hétérogène et ses approches de réaction

Le choix d'un catalyseur, soit supporté, soit en suspension, est la première étape du dimensionnement d'un processus photocatalytique. Le développement de catalyseurs supportés résout le défi de la séparation des particules lors du post-traitement, mais il comporte néanmoins une limitation en ce qui concerne le transfert de matière et de rayonnement au sein de l'environnement réactionnel. Quant aux catalyseurs en suspension, ils apportent une distribution homogène des particules dans tout le réacteur. De plus, les particules de petite taille, de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres, développent une surface spécifique importante favorisant le transfert des polluants organiques vers les sites photocatalytiques [5,11].

I.6.4. Facteurs influençant la photocatalyse

Les paramètres réactionnels tels que la concentration du polluant, le pH de la solution, la masse du catalyseur, le flux lumineux, et les autres paramètres réactionnels intrinsèques, tels que la cristallinité, la surface spécifique, l'énergie de gap, influencent l'efficacité de la réaction de photocatalyse. Les grandeurs les plus importants seront mentionnés ci-dessous:

- **Concentration en photocatalyseur**

Diverses recherches ont été entreprises pour examiner comment la concentration du catalyseur affecte le processus de la photodégradation de différents polluants [14]. La quantité (m) du photocatalyseur en solution est directement proportionnelle à la vitesse initiale de la réaction. Elle augmente à mesure que la masse du photocatalyseur augmente jusqu'à ce que sa quantité ne détermine plus la vitesse.

- **Concentration initiale en polluant**

Plusieurs études ont montré que la concentration et la nature des polluants influent considérablement sur la vitesse de dégradation du polluant [11]. Le taux de dégradation diminue lorsque la concentration de polluants augmente, de même pour sa nature. Le nombre de radicaux hydroxyles produite sur la surface du photocatalyseur est trop faible pour décomposer une concentration importante de polluants. De même, une saturation du catalyseur en polluant couplée à la présence des sous-produits générés durant le processus photocatalytique engendre une diminution de la vitesse de réaction due à une cinétique fortement limitée par le processus de photoexcitation.

- **Flux lumineux**

Le transfert de matière à la surface du catalyseur est l'étape limitante du processus photocatalytique. De nombreuses études ont montré que la décomposition photocatalytique est directement proportionnelle au flux lumineux [22, 23], ce qui confirme que l'activation du processus catalytique est photoinduite. La vitesse de réaction (r) varie en fonction de flux lumineux (I), comme le montre la Figure I-4. La loi est linéaire pour des valeurs de I faibles, mais pour des valeurs moyennes, r est en fonction de la racine carrée de I . La vitesse de la réaction est indépendante lorsque les intensités sont importantes, ce qui est dû à l'inhibition de la réaction catalytique causée par le phénomène de recombinaison des paires (e^-/h^+).

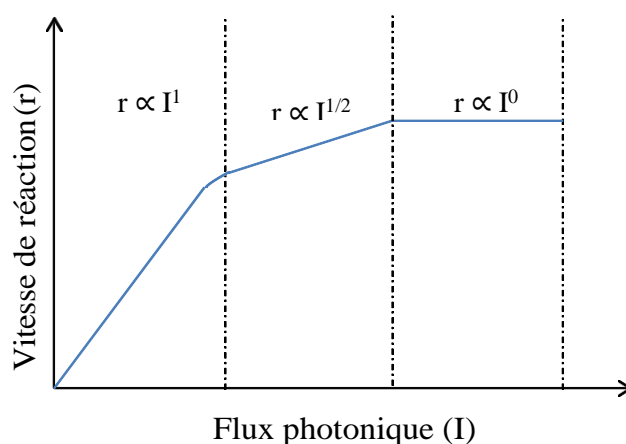


Figure I-4 : Influence du flux photonique sur la cinétique de dégradation [18]

- **pH de la solution**

Le pH de la solution joue un rôle important en photocatalyse, car il définit la charge de la surface du catalyseur ainsi que la taille des agrégats. A l'inverse, lorsque le pH est supérieur au pH point zéro de charge (pH_{PZC}), la surface est chargée négativement. La répulsion électrostatique se produit lorsque la surface du catalyseur et du polluant est à la même charge. En fait, la modification des charges à la surface du photocatalyseur affecte l'adsorption des molécules réactives., qui est une étape cruciale de la réaction photocatalytique [12].

I.7. Procédé photocatalytique solaire à base de TiO_2

La photocatalyse hétérogène utilise la lumière solaire, c'est-à-dire les photons issus du rayonnement solaire. Ce procédé de traitement emploie une source d'énergie abondante et économique pour déclencher des réactions photochimiques. Le meilleur compromis entre l'activité photocatalytique du TiO_2 et celle du solaire est cette photocatalyse solaire combinée au TiO_2 . son inertie chimique et les propriétés du rayonnement solaire. De plus, Le TiO_2 n'est pas

cher et non toxique, ce qui réduit davantage l'impact économique du traitement [5,10,11]. A titre d'exemple, l'étude réalisée par Emmanuel N. Musa, et *al.* De l'université de L'OREGON-USA [13] ont montré que grâce à l'action d'un catalyseur photo actif qui est le TiO₂ polymorphe dérivé de la structure métal-organique (MOF) et à l'énergie solaire abondante de la Terre, l'élimination de l'herbicide (glyphosate (N-phosphonométhyl glycine ou PMG) est un herbicide polaire largement utilisé dans les activités agricoles en raison de sa capacité à contrôler les mauvaises herbes.), de l'eau par la réaction de photodégradation (oxydation) peut être couplée à la production de l'hydrogène (H₂) par la réaction de dégagement d'hydrogène (réduction). Les valeurs de dégagement d'hydrogène enregistrées étaient de 1042 μmol g⁻¹ h⁻¹ pour le P25 et de 453 μmol g⁻¹ h⁻¹ pour le NSTA dérivé de TiO₄H₄, et les rendements de conversion relatifs en pourcentage calculés pour NSTA (l'anatase dopée N,S (NSTA)) montrent la transformation complète de PMG en acide formique à 57 %, glycine à 39 % et AMPA à 4 %.

De retour aux recherches effectuées dans notre pays l'Algérie, réputée pour son climat ensoleillé du fait que la plupart de ses régions reçoivent en moyenne plus de 3000 heures d'ensoleillement par an, avec des pointes plus élevées dans le désert du Sahara (Figure I-5), il ressort de l'étude réalisée par une équipe CDER- Alger.[15] sur l'application des procédés photocatalytiques avec utilisation de TiO₂ et de de l'énergie solaire comme source d'énergie renouvelable, pour la dégradation des effluents industriels avec possibilité de couplage avec d'autres procédés conventionnels , qu'il est possible d'atteindre la conformité avec les normes de rejet (**voir ANNEXE-1**) et de passer de la photocatalyse comme processus chimique à la photocatalyse comme procédé de dépollution complet.

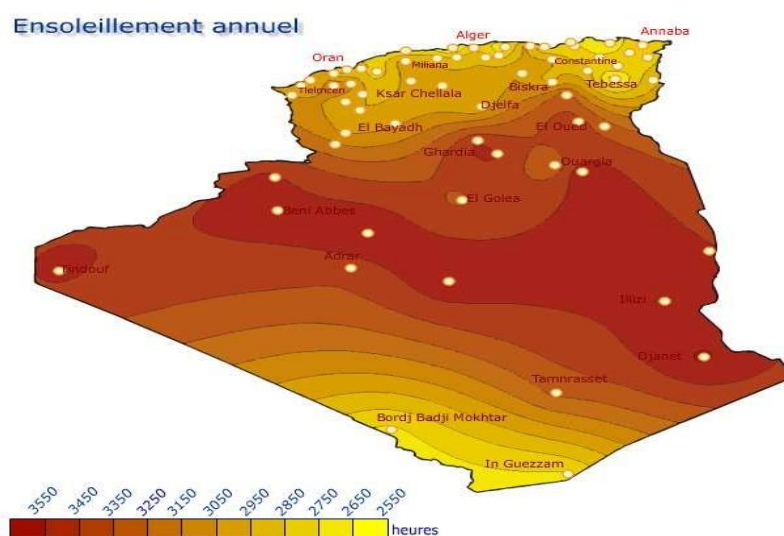


Figure I-5 : Carte d'ensoleillement en Algérie

Source : Le Centre de Développement des Energies Renouvelables (CDER)-2014

De même, le travail effectué par L.Aoudjit et *al.*[14] sur l'application de photocatalyseur $\text{TiO}_2/\text{ZnAL-LDH}$ dérivé d'une structure d'hydroxyde double couches pour la dégradation photocatalytique solaire de colorant azoïque (tartrazine), a montré qu'un taux de minéralisation de 82% a été atteint à un pH naturel de 6 et une teneur en catalyseur de 1 g/L après 120 min d'exposition au soleil et que l'efficacité photocatalytique du catalyseur utilisé s'est avérée inchangée, même après six cycles d'utilisation.

I.8. Application de la photocatalyse solaire- TiO_2 pour le traitement d'appoint des eaux usées

Les eaux usées de l'unité de traitement des eaux usées de Hassi R'mel proviennent de différents modules de production et de traitement de gaz, d'huile et de pétrole. Elles sont récupérées par la suite dans des stations de déshuilage afin de subir une série de traitement avant d'être rejetées dans la nature ou réutilisée au moments des révisions des unités de production.

I.8.1. Rejets de traitement du brut

Le pétrole brut produit des puits de gisement du champ de Hassi r'mel, entre dans les centre de traitement d'huile via un collecteur où un appoint d'eau est effectué par des pompes. Il est d'abord alimenté le premier ballon de décantation tri-phasique, où la majorité des eaux de gisement sont séparées par différence de densité. Ensuite, il est transféré à l'unité de déshuilage. Par la suite, Le pétrole est expédié vers un autre ballon, où la différence de densité sépare l'huile du gaz. Ce dernier est transmis directement à une pression de 8 bars à la station de compression de gaz. Dans un ballon de séparation à moyenne pression (MP), l'huile contenant des impuretés telles que de l'eau et du gaz subit une deuxième séparation. Une torche MP reçoit une très faible quantité de gaz produit, tandis que l'huile est stockée. Une décantation finale sépare l'eau contaminée, qui est ensuite expédiée vers l'unité de déshuilage par des pompes.

L'huile traitée est recueillie dans le module de traitement MPPO, puis transportée via la station de pompage (SP4) vers la raffinerie d'Arzew. Le gaz est expédié vers une unité de compression subit soit une compression à 112 bars, soit une séparation du condensât potentiel dans un ballon avant de pénétrer dans les trains de compression. Par la suite, Il est expédié via un manifold de sortie dans un pipeline vers l'unité boosting, où il est injecté avec le gaz provenant des puits déjà séparés de l'eau et du condensat au niveau des séparateurs, afin que la totalité du gaz soit comprimé à 120 kg/cm^2 et expédié vers les modules de traitement du gaz. Au niveau de la chaîne de traitement, le condensat est transféré aux modues, 1 et 4 puis stocké au niveau de CSTF, tandis que l'eau huileuse est envoyée à la station de déshuilage.

I.8.2. Rejets des unités industrielles

Ces rejets sont principalement des eaux de lavage contenant des détergents, du gas-oil, des huiles de vidange, de la poussière métallique et des produits chimiques de laboratoire tels que les acides chlorhydrique et sulfurique, la soude caustique, le nitrate d'argent, etc. Concernant les huiles de vidange, il convient de noter qu'au niveau des fosses d'entretien des bases SONATRACH, l'huile est récupérée des puits par la société NAFTAL, qui assure son recyclage [16].

I.7.3. Station de déshuilage HR centre

Il y a trois stations de déshuilage situées à Hassi R'mel, elles se trouvent dans les régions centre, nord et sud. La station de déshuilage centre, construite par SARPI le 26/07/1999, a été opérationnelle le 17/03/2001. Elle a une capacité de traitement de 1500 m³/j. Le rôle de cette station de déshuilage consiste à collecter toutes les eaux industrielles évacuées à partir des modules de traitement de gaz et des centres de traitement d'huile et de les traiter avant de les rejeter dans la nature. Ce traitement, en se conformant aux lois et réglementations de protection de l'environnement, permet la protection des gisements de l'eau souterraine et limiter la propagation des maladies à transmission hydrique et les problèmes pouvant contaminer le milieu récepteur (sol, plantations, population, etc.) [17].

Les eaux usées de l'unité déshuilage centre sont déversées après leur traitement dans des milieux récepteurs (plans d'eau, chotts et sebkhas... etc.) ou réinjectées dans un puits abandonné pour davantage réutilisées. Cependant, dans le cadre des multiples actions mises en œuvre pour la protection de l'environnement, l'application de la photocatalyse solaire à base de TiO₂ comme traitement d'appoint peut présenter une bonne solution qui permettra de réutiliser les eaux épurées, non seulement, dans les domaines industriels mais aussi dans le domaine agricole, voire même municipale si c'est possible.

Chapitre II

Matériels et Méthodes

Chapitre II : Matériels et Méthodes

Ce chapitre regroupe les différents protocoles réalisés et matériels utilisés lors de la préparation de ce mémoire au laboratoire de l'unité de traitement des eaux usées de **Hassi R'mel**. Il est divisé en trois principales sections. La première partie traite de la collecte et de l'échantillonnage des échantillons d'eau huileuse. La deuxième section se concentre sur les analyses effectuées pour caractériser ces échantillons et examiner leur niveau de contamination. Enfin, la dernière section aborde le matériels, les produits chimiques utilisés et les différents protocoles des tests de photocatalyse réalisés sous exposition au rayonnement naturel du soleil.

II.1. Station de déshuilage SONATRACH-région centre de HRM

II.1.1. Présentation de la station de déshuilage

Les rejets liquides des centres de traitement de l'huile et des usines de traitement du gaz se composent principalement d'eaux de gisement salées saturées. Ces eaux contiennent divers éléments, notamment des hydrocarbures, de très faibles quantités de métaux lourds, des produits anti corrosion, des détergents, du gazole, des différentes formes d'huiles usagées, des particules métalliques en suspension, ainsi que des produits chimiques de laboratoire tels que l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, la soude caustique, et autres. Ces eaux huileuses sont par la suite envoyées vers la station de déshuilage pour subir les étapes de traitements ci-dessous [2] :

- **Filière eau**

Cette section est constituée de plusieurs étages de traitement. Ils sont classés comme suit :

- ❖ **Premier étage** : le premier traitement distingué est le traitement physique (décantation) par le bac tampon qui a pour but l'homogénéisation des eaux, la récupération de l'huile surnageante et la favorisation de la décantation des matières en suspension (MES) qui seront raclées par la suite au fond du bac ;
- ❖ **Deuxième étage** : la seconde étape du process est le traitement chimique. Il consiste à éliminer les particules fines qui se comportent comme une suspension colloïdale, par l'addition d'un coagulant et d'un floculant puis par flottation pour la séparation des flocons. Le coagulant utilisé est le polyélectrolyte qui est un polymère soluble dans l'eau. Ce coagulant neutralise les répulsions entre les particules, ce qui permet leur regroupement en flocons. Par ailleurs, le floculant ajouté est la silice activée qui joue le rôle de colle entre les flocons ;

- ❖ **Troisième étage :** Cette étape assure une granulométrie des matériaux inférieure ou égale à 5 microns par filtration et ultrafiltration. L'eau déshuilée est filtrée à l'aide de filtres à plusieurs couches filtrantes en sable de quartz et hydro-anthracite. L'ultrafiltration est effectuée par deux filtres à cartouches pour débarrasser des particules plus petites et des traces d'hydrocarbures.

- **Filière boues**

Les boues qui sont récupérées des multiples niveaux de la station d'épuration. Suivent un chemin qui les transformera de l'état de boues humides en boues sèches. Ces dernières seront par la suite stockées dans une décharge contrôlée. La filière boues est composée principalement d'épaississeur des boues, d'une centrifugeuse et d'une décharge couverte.

II.2. Echantillonnage

L'échantillonnage a été effectué sur les eaux de rejets industriels de la zone centre. Les échantillons des eaux proviennent de :

- ✓ Module zéro du traitement de gaz : débit de $250\text{m}^3/\text{j}$;
- ✓ Module 1 du traitement de gaz : débit de $350\text{m}^3/\text{j}$;
- ✓ Module 4 du traitement de gaz : débit de $250\text{m}^3/\text{j}$;
- ✓ Centre de stockage et de transfert CSTF : débit de $100\text{ m}^3/\text{j}$;
- ✓ Centre de traitement d'huile CTH1 : débit de $450\text{m}^3/\text{j}$;
- ✓ Centre de traitement d'huile CTH3 : débit de $100\text{m}^3/\text{j}$.

II.2.1. Points de prélèvement des échantillons

Les prélèvements ont été effectués à la date du 15 Mars 2023 aux points et aux heures suivants (Figure II-1) :

- ✓ Avant l'entrée à l'unité de déshuilage, au niveau du compartiment CPI S-102 (Corrugated Plate Interceptor), qui est un bassin séparateur équipé d'un ensemble de plaques parallèles inclinées pour faciliter la décantation des particules solides non décantées. Ce prélèvement a été effectué à 8h00 ;
- ✓ Après la sortie de l'unité de déshuilage, au niveau de la sortie du filtre F-102 à charbon. Ce prélèvement a été effectué à 15h00.

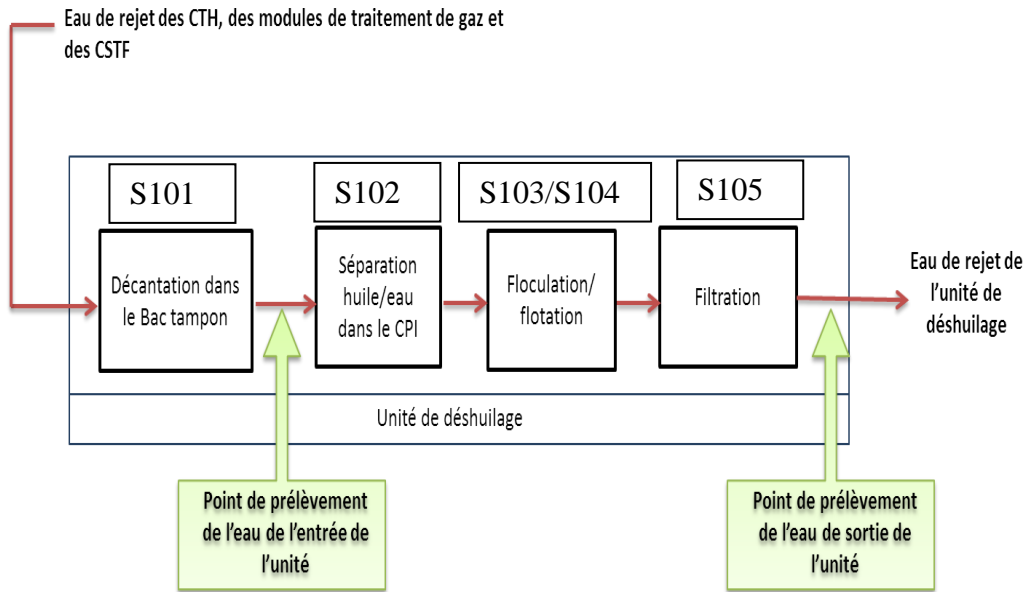


Figure II-1 : Schéma de procédé de l'unité avec les points d'échantillonnage

Les échantillons ont été prélevés manuellement dans des flacons en verre préalablement lavés et rincés, avant prélèvement, avec de l'eau à analyser. Les flacons remplis sont bien fermés, puis recouverts avec du papier aluminium pour assurer une protection contre toute contamination probable. Par la suite, ces échantillons sont transportés de Hassi R'mel au Centre de Recherche et de Développement (CRD - Boumerdes) dans des glacières, ensuite ils sont conservés dans un réfrigérateur à une température de 4°C.

II.3. Traitement d'appoint par photocatalyse solaire à base de TiO₂

II.3.1. Réactifs utilisés

Les réactifs chimiques utilisés pour réaliser cette étude sont le photocatalyseur commercial TiO₂ Degussa P25 qui est doté d'une surface spécifique d'environ 50 m²/g et composé de 80% d'anatase et de 20% de rutile, et des solutions de HNO₃ et NaOH à 1N pour ajuster le pH.

II.3.2. Test de dégradation de la matière organique

Toutes les expériences de photocatalyse et de photolyse effectuées au cours de notre étude, ont été réalisées dans un réacteur batch de 1L (Figure II-2). Pour cela, une masse de TiO₂ est mise en contact avec 500 mL d'eau déshuilée, de pH et de température désirés. L'ensemble ainsi irradié par des photons solaires est soumis à une agitation magnétique fixée pendant 360 min. Le suivi de la dégradation de la matière organique en fonction du temps de contact est accompli en faisant des prélèvements de mélange à des intervalles de temps bien définis. Les échantillons prélevés sont immédiatement filtrés, puis conservés, avant l'analyse, dans des tubes

hermétiquement fermés. Il est important de noter que l'ensoleillement pendant ces tests varie d'une journée à une autre., ce qui peut affecter le temps de l'exposition au soleil, et par suite influencer l'activation du semi- conducteur et donc la vitesse et le taux de la minéralisation.

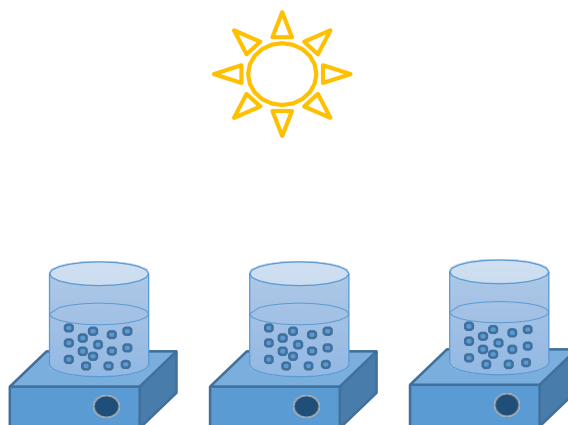


Figure II- 2 : Schéma du montage des tests photocatalytiques sous exposition au soleil

La photocatalyse hétérogène est un procédé qui permet une minéralisation totale de la matière organique en solution, l'estimation du carbone organique totale (COT), nous donne une bonne information sur la minéralisation des hydrocarbures contenant dans les eaux usées de la dite station de traitement.

II.4. Analyses physico-chimiques

II.4.1. Paramètres physiques

- **Température**

La température des échantillons prélevés est mesurée soit à l'aide d'un thermomètre ;

- **pH**

Le potentiel d'hydrogène sert à connaître la nature du milieu (eaux usées) acide, basique ou neutre. Le pH est déterminé à l'aide d'un pH mètre de type Inolab pH7310 ;

- **Conductivité électrique (CE)**

La mesure de la CE des échantillons prélevés est déterminée par utilisation d'un multimètre de marque HACH HQ 40d.

- **Matières en suspension (MES)**

La teneur en MES dans les échantillons prélevés a été déterminée en filtrant 100 mL de chaque échantillon sous vide par papier filtre de diamètre $\Phi = 45\mu\text{m}$ et de masse initiale m_1 . Après filtration, l'ensemble récupéré est séché dans une étuve à 105°C pendant 30 min avant d'être pesé. La teneur en MES dans l'échantillon est calculée en utilisant l'équation suivante :

$$[\text{MES}] = \frac{m_2 - m_1}{V} \times 10^3 \quad (\text{II} - 1)$$

Avec :

m_1 et m_2 : masses du papier filtre initialement et après filtration (g);

V : volume prise de l'échantillon (L).

- **Turbidité**

La turbidité des échantillons prélevés a été déterminée en utilisant un spectrophotomètre de type DR2010.

II.4.2. Paramètres chimiques

- **Demande chimique en oxygène (DCO)**

Une prise d'essai de 0,5 mL d'échantillon d'eau à analyser est introduit dans une cuve d'analyse LCK514 qui contient un mélange d'acide sulfurique, de sulfate de mercure et de bichromate de potassium. Une fois ce mélange est réalisé, il est agité puis porté à une température de 148°C dans un thermoréacteur à DCO (HT 200S) pendant 15 min. Après refroidissement, le contenu de la cuve est analysé spectrophotométrie DR1900 à une longueur d'onde égale 860 nm pour déterminer la DCO (Figure II-3).



Figure II-3 : Thermoréacteur HT 200s et Spectrophotomètre DR1900.

- **Détermination de la Demande Biochimique en Oxygène DBO₅**

La quantité requise pour évaluer la DBO₅ sur un échantillon d'eau dépend de la mesure de la DCO. Le Tableau II-1 présente la quantité d'échantillon à prélever pour déterminer la DBO₅ en fonction de la valeur de la DCO mesurée

Tableau II-1 : Variation du volume de l'échantillon pour la Détermination de la DBO₅ en Fonction de la DCO.

Marge de DCO	Volume de l'échantillon (ml)	Coefficient de conversion
0-40	432	1
0-80	365	2
0-200	250	5
0-400	164	10
0-800	97	20
0-2000	43,5	50
0-4000	22,7	100

La DBO₅ est mesuré par l'introduction de l'échantillon dans un flacon brun de DBO₅ (contenant des nutriments et des micro-organismes nécessaires à la dégradation des composés organiques) avec un barreau aimanté pour agitation. Après un mélange soigneux, la valeur initiale d'oxygène dissous est mesurée à l'aide d'un compteur de DBO₅. Les flacons sont ensuite placés dans un réfrigérateur maintenu à une température constante de 20°C pendant cinq jours. À la fin de cette période, la concentration finale d'oxygène dissous est mesurée à l'aide du compteur OxiTop Controller OC100 (Figure II-4). Pour avoir la valeur exacte de O₂, la valeur indiquée par le compteur est multipliée par le coefficient de conversion reporté dans le Tableau II-1.



Figure II-4 : Dispositif d'agitation OxiTop box et OxiTop Controller OC100

- **Carbone organique totale (COT)**

La détermination du COT des échantillons d'eau a été effectuée à l'aide d'un analyseur de la marque Analyzer Formacs HT (Figure II-5). Cet appareil emploie une technique thermique sur un support catalytique avec haute température, atteignant 680 °C. Cette méthode permet l'oxydation totale de l'échantillon dans un milieu oxygéné, par l'emploi d'un tube rempli d'un catalyseur (Pt). Le CO₂ généré par cette combustion complète est ensuite détecté grâce à la spectroscopie infrarouge (IR).



Figure II-5: TOC Analyzer Formacs HT.

- **Hydrocarbures totaux HT**

Pour quantifier les HT dans les échantillons d'eau, un protocole analytique a été mis en œuvre selon la norme ISO 9377-2 : extraction par solvant, purification sur cartouche de florisil, concentration et enfin analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme. L'extraction par solvant a été réalisée en mélangeant 1L d'échantillon acidifié à pH = 2 avec 50 ml d'un solvant d'extraction contenant le n-tetracontane, le n-hexane et le n-décane. L'ensemble est agité pendant 30 min puis décanté dans une ampoule à décanter afin de récupérer l'eau qui représente la phase de dessous. La purification, a été réalisée en faisant passer les échantillons d'eau dans une cartouche de purification à base de Florisil (phase stationnaire) qui sera, au fur et à mesure, rincée avec 10 ml de n-hexane (éluant) puis récupérée (Figure II-6). Le florisil a pour particularité d'être polaire, donc il va retenir fortement une partie de l'échantillon (la partie polaire). Les HT sont des composés apolaires et n'auront donc pas d'affinité avec le florisil et seront élués facilement.

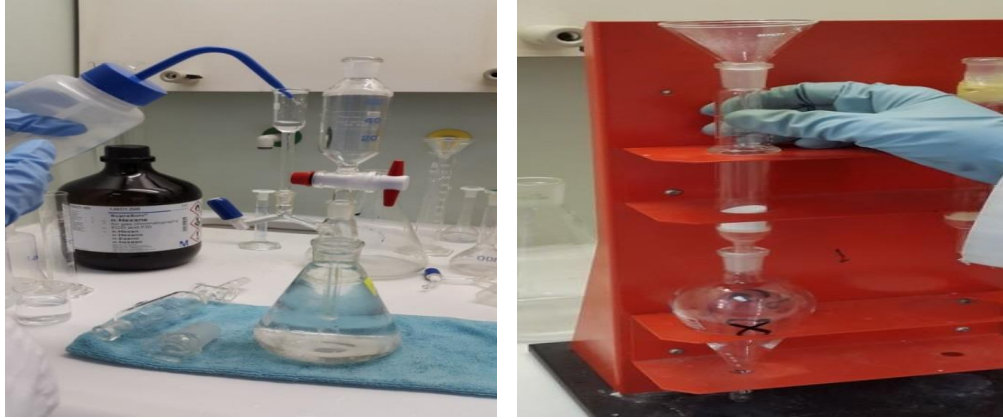


Figure II-6 : Dispositifs de séparation et de purification.

Les extraits obtenus après extraction et purification sont par la suite concentrés par un système d'évaporation sous flux d'azote, puis analysés par chromatographie en phase gazeuse (CPG) de marque Clarus 580 (Figure II-7).



Figure II-7 : Chromatographe en phase gaz Clarus 580.

- **Détermination de la teneur en Chlorures**

La teneur en chlorures dans les échantillons d'eau a été déterminée par titrage de ces derniers avec une solution de nitrate d'argent (AgNO_3) en présence du chromate de potassium (K_2CrO_4). L'apparition de la coloration rouge brique marque la fin de ce titrage. La concentration de chlorures est calculée par l'équation suivante :

$$[\text{CL}^-] = \frac{V \times N \times 35,5 \times 10^3}{\text{PE}} \quad (II - 2)$$

Avec :

N et V : normalité et volume de titrage de la solution de AgNO_3 .

PE : volume prise d'essai

- **Détermination des indicateurs de pollution**

Les valeurs des indicateurs de pollution tels que les phosphates, les nitrates et les nitrites ont été obtenues par utilisation d'un spectrophotomètre colorimètre DR1900, fonctionnant à une longueur d'onde de 860 nm, en utilisant les réactifs fournis par Lange Chemikalien GmbH (LCK). Le Tableau II-3 répertorie les réactifs LCK appropriés pour chaque mesure.

Tableau II-2: Réactifs LCK appropriés pour la mesure des différents indicateurs de pollution

Paramètres	Réactifs LCK
DCO	514
Phosphates	348
Nitrates	341
Nitrites	340
Sulfates	353

- **Métaux lourds**

Pour évaluer la concentration en métaux lourds tels que le fer (Fe), le chrome (Cr) et le cuivre (Cu) dans les échantillons d'eau, ceux-ci ont été préalablement filtrés et ensuite soumis à une analyse par mesure d'absorbance à l'aide d'un Spectromètre à Absorption Atomique ZEENIT 700 (voir Figure II-8). Cette analyse a été effectuée en utilisant des longueurs d'onde spécifiques correspondant à chaque ion métallique en question.



Figure II-8 : Spectromètre d'absorption atomique ZEENIT 700.

Chapitre III

Résultats et discussions

Chapitre III : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Ce chapitre contient une compilation de tous les résultats issus des analyses physico-chimiques effectuées sur les échantillons d'eau. Ces échantillons comprennent l'eau brute prélevée avant son introduction dans l'unité de déshuilage, l'eau prétraitée prélevée après son passage à travers l'unité de déshuilage, ainsi que l'eau prétraitée soumise à un traitement ultérieur par photocatalyse solaire à base de TiO₂. En outre, ce chapitre comprend également une analyse et une interprétation des résultats obtenus.

III.1. Caractérisation physicochimiques des échantillons d'eau

III.1.1. Hydrocarbures totaux (HT)

Les teneurs en hydrocarbures totaux de chaque échantillon d'eau analysé sont répertoriés dans le Tableau III-1.

Tableau III-1 : Teneur en hydrocarbures totaux dans les échantillons d'eau

Essais Echantillon	Teneur en hydrocarbures totaux : HT (mg/L)				
	1	2	3	Moyenne	Norme
Avant déshuilage	480,30	485,14	452,81	472,75	10
Après déshuilage	135,65	144,00	167,71	149,12	
Après photocatalyse	1,7	1,8	2,2	1,9	

Les résultats du Tableau III-1 révèlent que la teneur en hydrocarbures totaux est réduite de 68,45% après le déshuilage des eaux de gisement récupérées des stations de d'épuration d'huile et des usines de gaz de la région centre de Hassi R'mel. Cette importante baisse en teneur de HT est due essentiellement à l'élimination des huiles présentes dans ces eaux par décantation, par coagulation-floculation puis par filtration dans la station de déshuilage. Il est à noter que le traitement photocatalytique des eaux récupérées après déshuilage a poussé davantage l'élimination des hydrocarbures. Un rendement d'élimination égal à 98,67% est enregistré suite à la dégradation de la matière organique en présence du catalyseur TiO₂ et des photons procurés par la lumière solaire qui activent le processus d'oxydation de cette ladite matière. La teneur est conforme à la norme ($1,9 < 10$ mg/l).

III.1.2. Carbone organique total (COT)

Les valeurs des teneurs en carbone organique total de chaque échantillon d'eau analysé, regroupés dans le Tableau III-2, montrent que le déshuilage effectué sur les rejets au niveau de

l'unité de traitement des eaux de la région centre-HRM, permet de réduire la teneur en COT a un taux de 80,41% sont éliminés. Cette importante abaissement enregistré dans le COT est dû essentiellement à l'élimination d'une grande partie de l'huile constitués de carbone organique sous forme d'hydrocarbures (Tableau III-1).

Tableau III-2 : Teneur en carbone organique total dans les échantillons d'eau

Essais Echantillon	Teneur en carbone organique total : COT (mg/L)				
	1	2	3	Moyenne	Norme
Avant déshuilage	740	734	742	738,66	20
Après déshuilage	147,00	142,00	145,10	144,70	
Après photocatalyse	95,25	89,13	89,10	91,16	

Par ailleurs, le traitement des eaux déshuilées par photocatalyse permet encore d'abaisser le COT à une teneur d'environ 91,2 mg/l, soit un rendement d'élimination de 37%. Ce traitement réduit le COT en oxydant et en décomposant les contaminants organiques présents dans l'eau après déshuilage, les transformant en produits moins complexes et moins nocifs. Néanmoins, la teneur en COT dans les échantillons traités dépasse largement la norme imposée : 20mg/l.

III.1.3. Matières en suspension (MES)

Les teneurs en MES déterminées lors des analyses réalisées sur les différents échantillons d'eau sont présentées dans le Tableau III-3. D'après ces résultats, les échantillons avant déshuilage ont une teneur en MES moyenne de 250 mg/L. Cela dépasse largement la norme de 35 mg/L, ce qui suggère une contamination importante par des particules en suspension dans ces échantillons. Après déshuilage, la teneur en MES a légèrement diminué, mais elle reste élevée, avec une moyenne de 240 mg/L et un pourcentage d'élimination de 4%. Le déshuilage permet de séparer les huiles et les graisses ; présentes sous forme de fines gouttelettes en suspension ; de l'eau, ce qui réduit automatiquement la quantité de MES.

Tableau III-3 : Teneur en matières en suspension dans les échantillons d'eau

Essais Echantillon	Matière en suspension : MES (mg/L)				
	1	2	3	Moyenne	Norme
Avant déshuilage	955	964	931	950	35
Après déshuilage	242	237	241	240	
Après photocatalyse	73	65	72	70	

Après le processus de photocatalyse, la teneur en MES a considérablement diminué (70 mg/L, soit un taux de 70,8%), cela est due à l'oxydation et à la dégradation des particules en suspension par les radicaux libres générés par le processus de photocatalyse. Cependant, cette valeur de MES reste encore élevée par rapport à la norme de 35 mg/L. Il pourrait être nécessaire de mettre en œuvre des mesures supplémentaires pour atteindre les niveaux de qualité d'eau souhaités.

III.1.4. Demande chimique en oxygène (DCO)

Les valeurs des résultats d'analyses de DCO sont présentées dans le Tableau III-4. La DCO mesure la quantité d'oxygène requise pour oxyder les composés chimiques présents dans un échantillon d'eau, ce qui est souvent employé comme indicateur de la pollution organique de l'eau.

Tableau III-4 : Demande chimique en oxygène dans les échantillons d'eau

Essais Echantillon	Demande chimique en oxygène : DCO (mg/L)				
	1	2	3	Moyenne	Norme
Avant déshuilage	1535	1580	1607	1574	120
Après déshuilage	890	895	897	894	
Après photocatalyse	722	728	767	739	

Les valeurs de la DCO reportées dans ce tableau révèlent que l'eau initialement présentait une forte charge de pollution organique, avec une DCO bien au-dessus de la norme de 120 mg/L. Après le processus de déshuilage, la DCO a diminué de manière significative, indiquant une réduction de la pollution organique (43,20%), bien que la moyenne reste élevée. Après le processus de photocatalyse, la DCO a continué à diminuer (17,33%), montrant une augmentation supplémentaire de la qualité de l'eau. Les deux traitements n'ont pas été performants car les valeurs de la DCO sont très supérieures à la valeur limite (120 mg/L).

III.1.5. Demande biochimique en oxygène (DBO₅)

Le Tableau III-5 regroupe les valeurs obtenues de l'analyse de DBO₅ des échantillons d'eau. La DBO₅ mesure la quantité d'oxygène requise au micro-organisme pour décomposer la matière organique présente dans un échantillon d'eau sur une période de cinq jours.

Tableau III-5 : Demande biochimique en oxygène dans les échantillons d'eau

Essais Echantillon	Demande biochimique en oxygène : DBO5 (mg/L)				
	1	2	3	Moyenne	Norme
Avant déshuilage	93,40	98,70	94,86	95,65	30
Après déshuilage	85,0	93,14	92,90	90,34	
Après photocatalyse	30,89	35,20	26,91	31	

En résumé, les résultats montrent que l'eau avait une forte pollution en matière organique avant le traitement. Le déshuilage a eu un certain effet, mais c'est le processus de photocatalyse qui a considérablement réduit la DBO5, amenant les valeurs près de la norme avec un rendement de 69,00%. Cela indique qu'une amélioration considérable de la qualité de l'eau grâce à la photocatalyse hétérogène solaire.

III.1.6. Métaux lourds

Les concentrations de métaux lourds de chaque échantillon d'eau analysé, à savoir le fer, le cuivre et le chrome (Tableau III-6), indiquent une réduction significative des niveaux de Fe après le déshuilage et la photocatalyse, respectant les normes établies pour cette substance. Le fer est réduit à 49,80% par déshuilage et à 61,07% par photocatalyse. De plus, il n'y a aucune trace détectable de Cu ou de Cr après le traitement, ce qui est conforme aux normes et indique une élimination efficace de ces métaux lourds.

Tableau III-6 : Teneur en métaux lourds dans les échantillons d'eau

Essais Echantillon	Teneur en métaux lourds (mg/L)			
	Fe	Cu	Cr	Norme
Avant déshuilage	19,70	00,001	00,007	3
Après déshuilage	09,89	-	-	
Après photocatalyse	03,85	-	-	

Il est à noter que les métaux lourds peuvent être présents sous forme de complexes avec les huiles et graisses des eaux huileuses. Lorsque ces contaminants organiques sont éliminés avec succès (déshuilage), les métaux lourds associés à ces composés peuvent également être éliminés, ce qui entraîne une réduction de leur concentration. De même, il est possible que les réactions chimiques catalytiques procurées lors de la photocatalyse convertissent davantage ces métaux lourds en formes moins solubles ou plus facilement séparables, chose qui entraîne leur

réduction supplémentaire de leur concentration dans les échantillons.

III.1.7 Autres paramètres

L'ensemble des valeurs des paramètres physiques de chaque échantillon d'eau analysé est regroupé sur le Tableau III-7.

Tableau III-7 : Paramètres physiques des échantillons d'eau analysés.

Paramètres		Echantillons d'eau			
Physiques	Unité	Avant déshuilage	Après déshuilage	Après photocatalyse	Norme
Odeur	-	Forte	Faible	Très faible	Inodore
Couleur	-	Orange	Jaune orangé	Jaune très clair	Incolore
pH	-	05,70	05,75	05,76	6,5-8,5
Température	°C	21,00	20,50	20,90	30,00
Conductivité	ms/cm	02,52	02,20	03,43	02,00
Turbidité	NTU	50,00	29,00	07,00	10,00
Chlorures	mg/L	1038	562,30	745,93	500,00
Nitrate	mg/L	43,8	25,68	<22,00	50,00
Nitrite	mg/L	00,478	00,167	00,129	01,00
Phosphate	mg/L	<01,50	<01,50	<01,50	02,00

Les données de ce tableau indiquent les valeurs des paramètres physiques de l'eau après chaque étape de traitement (déshuilage et photocatalyse) par rapport à l'état initial, ainsi que leur conformité par rapport aux normes établies. En général, les traitements ont amélioré la qualité de l'eau en réduisant la turbidité, en abaissant la concentration de certains ions (chlorures, nitrate, nitrite) et en ajustant le pH et la conductivité pour se conformer aux normes. De plus, l'odeur et la couleur de l'eau ont été significativement normalisées.

III.2. Photocatalyse de l'eau déshuillée par irradiation solaire

Dans l'objectif d'améliorer la qualité des eaux de la station de déshuilage centre de Hassi R'mel pour produire des eaux de rejets qui permettent de sauvegarder et de préserver les ressources en eau, j'ai étudié l'effet de certains paramètres opératoires tels que la température, le pH et la masse du catalyseur sur la photocatalyse de l'eau déshuillée par irradiation solaire à base de TiO₂ en utilisant les plans de surfaces de réponse fondés sur le plan composite centré.

III.2.1. Influence des conditions opératoires

- **Effet de la masse du catalyseur et du temps**

Cette expérimentation consistée à préparer diverses échantillons d'eau déshuilée contenant des concentrations de TiO_2 en suspension de 0,5 ; 1 et 2 g/L. La figure III-1 présente l'évolution du COT de ces échantillons en fonction du temps d'irradiation a $\text{pH}=6,5$ et une température de la solution d'environ 40°C avec agitation constante.

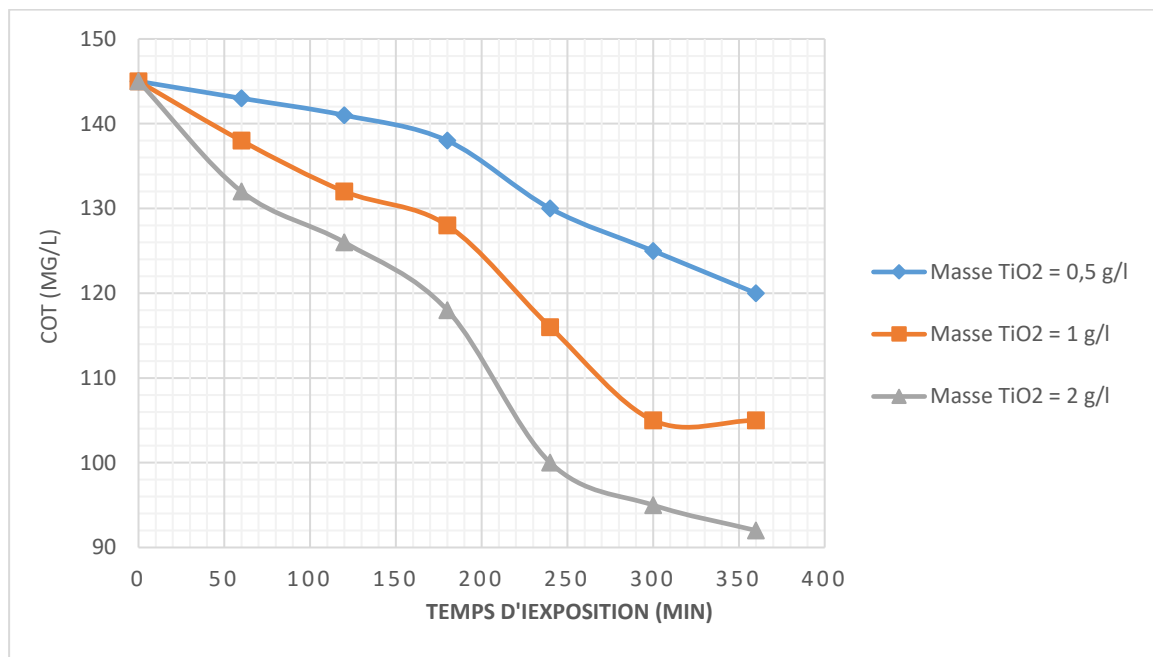


Figure III-1 : Evolution de COT en fonction du temps d'exposition pour différentes masses de TiO_2 . Conditions : $\text{pH}=6,4$ - $T^\circ=40^\circ\text{C}$

L'observation de cette Figure III-1, qui illustre la variation du carbone organique total en fonction du temps d'exposition, pour valeurs de concentrations (0,5 ; 1 ; 2 g/L) révèle une évolution très lente vis-à-vis du temps et une diminution du COT avec l'augmentation de la quantité de TiO_2 jusqu'à atteindre des concentrations de 120, 105 et 92 mg/L respectivement. Cette diminution correspond à une dégradation de 17,06%, 27,43% et 36,42%, respectivement. En effet, La dégradation photocatalytique est un procédé dans lequel la valeur de la masse du catalyseur augmente la surface de contact, ce qui augmente par conséquent l'absorption des photons. Il est à noter que l'emploi de 2 g/L de dioxyde de titane n'apporte aucune amélioration substantielle par rapport à l'utilisation de 1 g/L.

Par ailleurs les deux Figures III-2 et III-3 illustrent l'effet de la masse de TiO_2 sur l'abattement des HT et la turbidité respectivement à pH et température de la solution d'eau

déshuilée

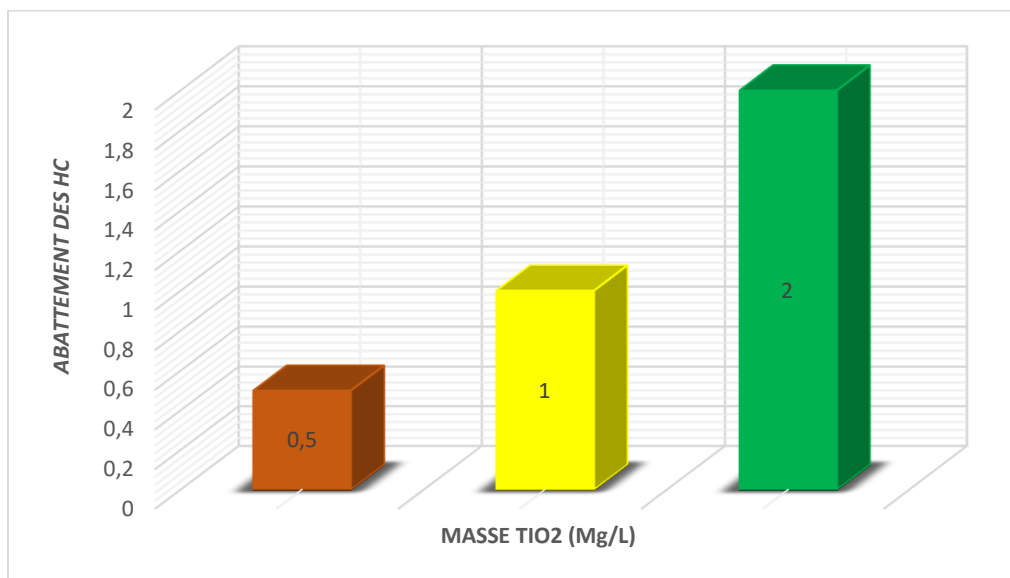


Figure III-2 : Influence de la masse de TiO₂ sur l'abattement de HT.

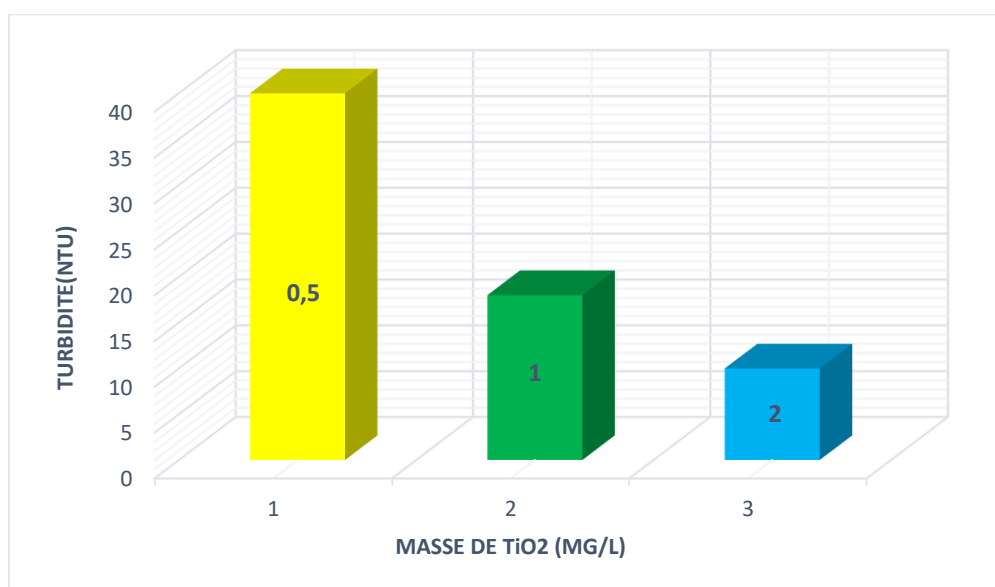


Figure III-3 : Effet de la masse de TiO₂ sur la turbidité.

L'examen de ces résultats met en évidence que la dégradation augmente proportionnellement à l'augmentation de la masse du photocatalyseur, ce qui est dû à probablement à la surface de contact élevée qui induit une bonne absorption des rayons solaires, par conséquent, entraîne une dégradation plus efficace de la matière organique. Cependant, il est à noter que l'abattement de HT en utilisant 1 g de TiO₂ est pratiquement presque équivalent à celui obtenu avec 2 g.

De même, il est observé que la turbidité diminue lorsque la masse du catalyseur est augmentée. En effet, l'augmentation de la masse du photocatalyseur crée une importante surface

de contact avec les particules en suspension ou les contaminants dans la solution, ce qui permet leur adsorption de manière plus efficace des, contribuant ainsi à la réduction de la turbidité. tout en présentant des valeurs similaires à 1g et 2g du photocatalyseur. De plus, la diminution de HT de la solution, engendre automatiquement une amélioration de la turbidité.

- **Effet de pH**

Après avoir réalisé une expérience sur l'impact de la variation de pH sur la décomposition photocatalytique des matières organiques contenus dans les 'eaux déshuilées, dans d'un intervalle de pH varie de 3,5 à 9, les courbes représentatives ont été obtenues, comme illustré dans la Figure III-4. Cette expérience a été menée en utilisant une masse de 2 gramme de dioxyde de titane dans un litre de solution d'eau déshuilée et ayant une durée d'irradiation solaire de 6 heures.

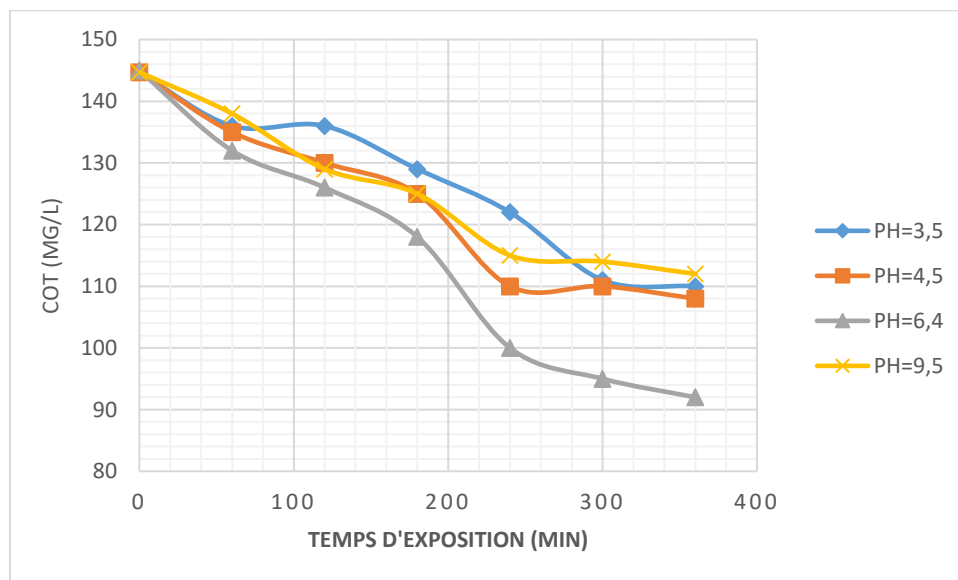


Figure III-4 : Evolution de COT en fonction du temps d'exposition à différents pH

. Conditions : Masse $TiO_2=2g$ - $T^\circ=40^\circ C$

Selon les graphiques présentés dans la Figure III-4, il est observé que la dégradation optimale se produit à un pH neutre. En effet, la concentration de COT à baisser de 144,7 g/l à 92 mg/l, ce qui représente une décomposition importante des matières organiques sur une période de 6 heures. Cette efficacité diminue lorsque l'on s'éloigne vers des valeurs de pH trop alcalines ou trop acides. Les fluctuations du pH à la surface peuvent avoir un impact significatif sur le processus d'adsorption des composés. Dans ce contexte, les composés organiques, sont principalement neutres et ont tendance à se lier plus facilement à une surface neutre. En effet, à un pH de 6.4, le pH égal au pH_{PZC} du photocatalyseur, ce qui le maintien dans une forme

neutre.

Les Figures III-5 et III-6 montrent l'effet de pH sur l'abattement des HT et la turbidité respectivement pour une masse de catalyseur de 1g et à température de la solution d'eau déshuilée.

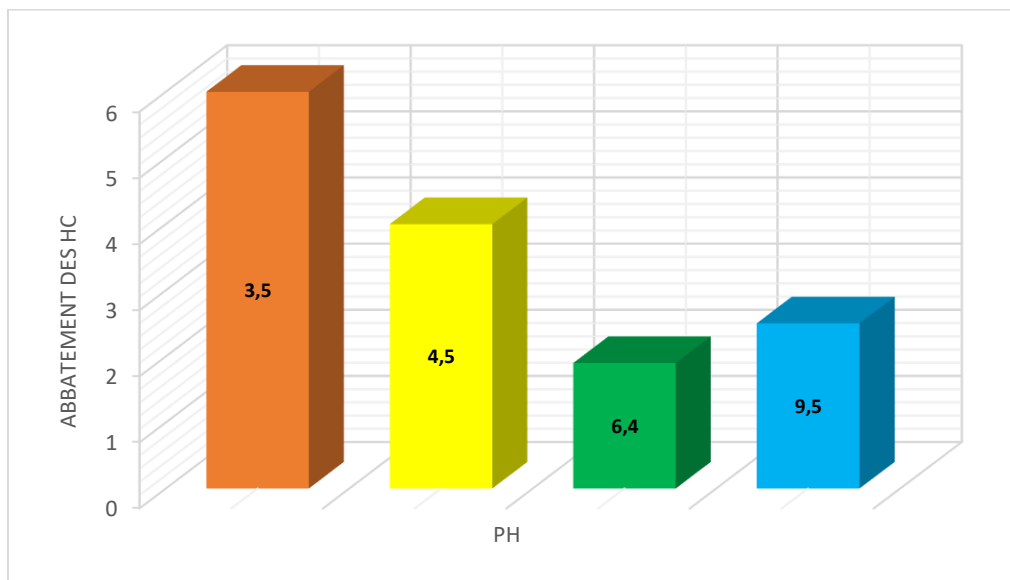


Figure III-5 : Influence de pH des eaux déshuilées sur l'abattement de HT

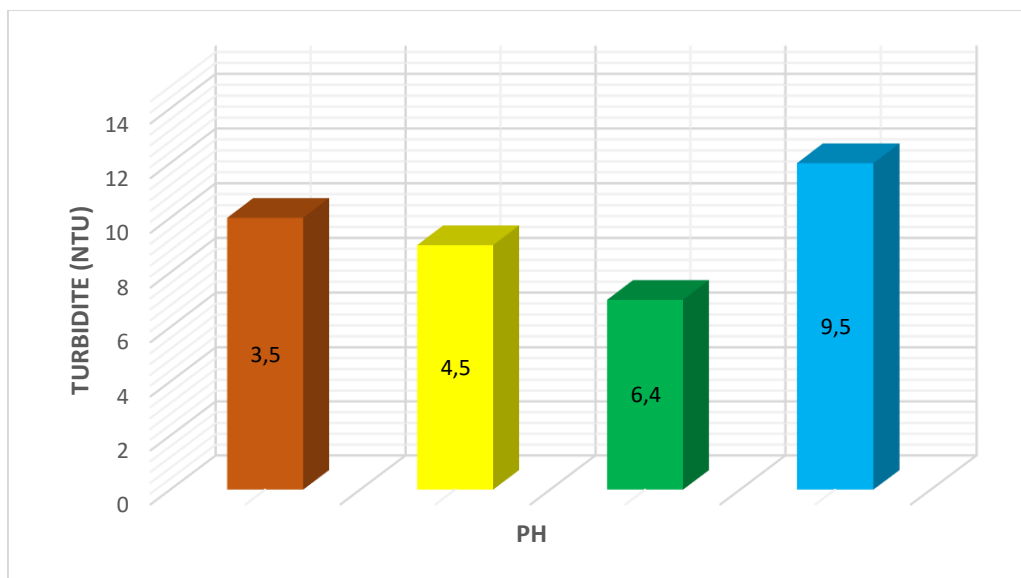


Figure III-6 : Influence de pH des eaux déshuilées sur la turbidité.

Selon ces illustrations, il est clairement démontré que la variation du pH joue un rôle crucial dans la réaction de décomposition, et les valeurs les plus favorables sont observés à un

pH de 6,4, où le taux de décomposition atteint 75,86%. En améliorant la dégradation des hydrocarbures la turbidité diminue.

- **Effet de la température**

La température est un facteur significatif car elle influe sur les caractéristiques d'adsorption/désorption, et par conséquent, elle peut indirectement affecter les performances de la photocatalyse. De plus, il est important de noter que pendant les périodes estivales, les eaux usées dans les bacs de décantation atteignent des températures élevées. En prenant en compte ce fait, dans cette expérience, la concentration de carbone organique total a été surveillée en fonction du temps d'exposition au soleil, en faisant varier la température de l'eau (20, 30, 40, 50 et 60 °C) sur une période de 6 heures. Les résultats sont illustrés dans la Figure III-7.

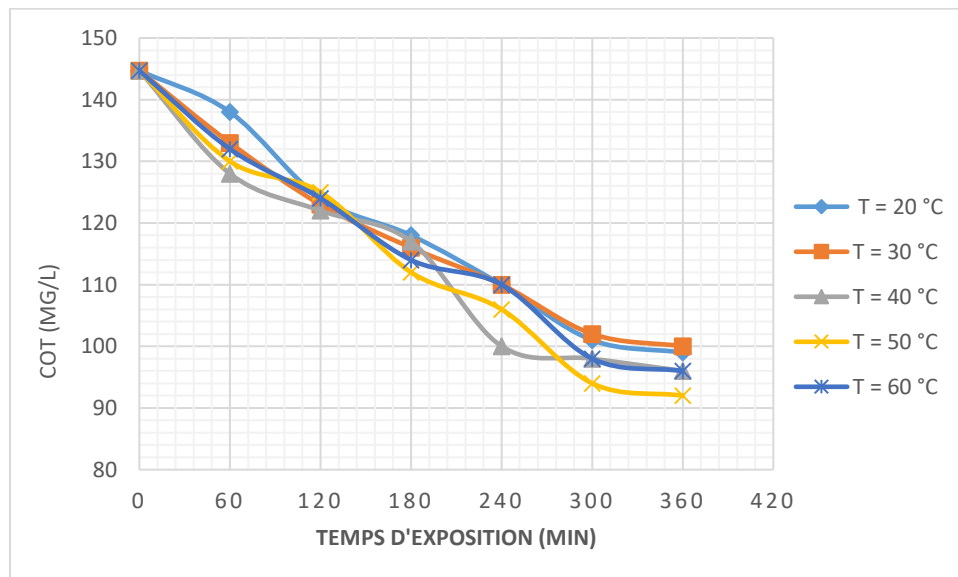


Figure III-7 : Variation de COT en fonction du temps d'exposition à différentes températures
Conditions : Masse TiO_2 = 2g - pH=6,4

Il est à noter que la vitesse de minéralisation des échantillons d'eau déshuilée et les taux de décomposition de la matière organique sont peu sensibles aux variations de la température. L'évolution de COT demeure pratiquement constante, quelle que soit la température. En effet, le processus de photocatalyse est relativement insensible à la température dans une certaine plage, car il dépend principalement de l'interaction des photons lumineux avec le photocatalyseur (TiO_2), et moins de l'énergie thermique.

III.2.2. Modélisation par le plan composite centré

Dans cette partie de l'étude, des plans de surfaces de réponses basés sur un plan

composite centré ont été utilisés pour définir l'efficacité de la photocatalyse hétérogène appliquée comme traitement d'appoint sur les eaux déshuilées de sonatrach de Hassi R'mel et pour optimiser ainsi les conditions opérationnelles, notamment la masse du photocatalyseur TiO_2 (x_1), le pH de l'eau déshuilée (x_2) et la température (x_3). L'efficacité de la photocatalyse hétérogène appliquée est traduite par la dégradation de COT qui représente la réponse du modèle mathématique adapté. Les valeurs des paramètres expérimentaux variés au cours des expériences sont répertoriées dans le III-8.

Tableau III-8 : Valeurs des paramètres opératoires à différents niveaux.

Variables réelles	Variables centrées Réduites	Niveau bas		Point central	Niveau haut	
		$\varpi = -1,68$	-1	0	+1	$\varpi = +1,68$
z1: Masse de TiO_2(g/L)	x_1	0,5	0,8	1,25	1,7	2
z2: PH de la solution	x_2	3,5	4,72	6,5	8,28	9,5
z3: Temperature (C°)	x_3	20	28,10	40	51,9	60

L'équation du modèle de second degré avec interaction, pour trois paramètres opératoires, associée au plan composite centré orthogonal s'écrit sous la forme :

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_{12} + b_{13}x_{13} + b_{23}x_{23} + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 \quad (\text{III} - 1)$$

Le modèle de second degré est élaboré en réalisant les essais du plan factoriel complet à deux niveaux ($2^{k=3}$), les essais au centre du domaine d'étude et des expériences complémentaires en étoile ($2k$). La matrice des expériences conçue pour réaliser ce plan composite est présentée dans le Tableau III-9.

Les coefficients b_i de l'équation de régression (III-1) ainsi que toutes les analyses statistiques nécessaires pour valider le modèle postulé ont été calculés en utilisant le logiciel de calcul JMP Pro13.

Tableau III-9 : Matrice des expériences correspondant à un modèle de second degré.

N°	Valeurs réelles			Valeurs réduites			Réponse
	Z ₁ (MasseTiO ₂)	Z ₂ (pH)	Z ₃ (T°)	x ₁	x ₂	x ₃	y (COT) mg/L
1	0,8	4,72	28,10	-1	-1	-1	105,5
2	1,7	4,72	28,10	+1	-1	-1	106,5
3	0,8	8,28	28,10	-1	+1	-1	105,5
4	1,7	8,28	28,10	+1	+1	-1	95,8
5	0,8	4,72	51,9	-1	-1	+1	107,3
6	1,7	4,72	51,9	+1	-1	+1	108,8
7	0,8	8,28	51,9	-1	+1	+1	95,8
8	1,7	8,28	51,9	+1	+1	+1	107,3
9	1,25	6,5	40	0	0	0	92
10	1,25	6,5	40	0	0	0	92
11	1,25	6,5	40	0	0	0	92
12	1,25	6,5	40	0	0	0	92
13	1,25	6,5	40	0	0	0	92
14	1,25	6,5	40	0	0	0	92
15	1,25	6,5	40	0	0	0	92
16	1,25	6,5	40	0	0	0	92
17	1,25	6,5	40	0	0	0	92
18	1,25	6,5	40	0	0	0	92
19	1,25	6,5	40	0	0	0	92
20	1,25	6,5	40	0	0	0	92
21	0,5	6,5	40	-1,68	0	0	108,1
22	2	6,5	40	+1,68	0	0	108,8
23	1,25	3,5	40	0	-1,68	0	108,1
24	1,25	9,5	40	0	+1,68	0	106,5
25	1,25	6,5	20	0	0	-1,68	107,3
26	1,25	6,5	60	0	0	+1,68	106,5

- **Calcul des coefficients du modèle**

La signification des coefficients est évaluée à l'aide du test de Student. Un coefficient est considéré comme significatif s'il diffère de manière significative de zéro avec un niveau de confiance de 95%. En d'autres termes, un coefficient est considéré comme significatif s'il présente une p-valeur inférieure à 0,05. Dans le cas contraire, le coefficient n'influe pas de manière significative sur la variation de la réponse et est exclu de l'équation de régression. Les résultats de ce calcul sont rassemblés dans le Tableau III-10.

Tableau III-10 : Estimation de coefficients du modèle de second degré par JMP Pro13

Terme	Estimation	Erreur standard	t ratio	Prob. > t
Constante	92,044574	0,412413	223,19	<,0001*
X1	0,401325	0,386962	1,04	0,3151
X2	-0,878576	0,386962	-2,27	0,0373*
X3	0,3339001	0,386962	0,86	0,4010
X1*X2	-0,0875	0,505367	-0,17	0,8647
X1*X3	0,9125	0,505367	1,81	0,0898
X2*X3	-0,2875	0,505367	-0,57	0,5773
X1*X1	5,2790352	0,349872	15,09	<,0001*
X2*X2	4,8715805	0,349872	13,92	<,0001*
X3*X3	4,7298572	0,349872	13,52	<,0001*

A partir des résultats de ce tableau, l'équation de ce modèle s'écrit donc :

$$\hat{y} = 92,04 - 0,87 x_2 + 5,27 x_1 x_1 + 4,87 x_2 x_2 + 4,72 x_3 x_3 \quad (III - 2)$$

L'adéquation du modèle corrigé a été évaluée graphiquement en utilisant la droite $y_i = f(\hat{y}_i)$ et le diagramme de distribution des résidus. Le tracé des valeurs de COT mesurées expérimentalement (y_i) en fonction de celles données par le modèle mathématique (\hat{y}_i) (Figures III-8) révèle une cohérence parfaite qui traduit l'absence de toutes erreurs systématiques ($R^2 = 0,98$). Cependant, le diagramme (Figure III-9) ne laisse apparaître aucune relation entre les valeurs \hat{y} et les résidus (ε), car les points semblent disposés aléatoirement. Ce résultat traduit l'absence d'informations dans les résidus, donc toute l'information est expliquée par le modèle de régression choisi.

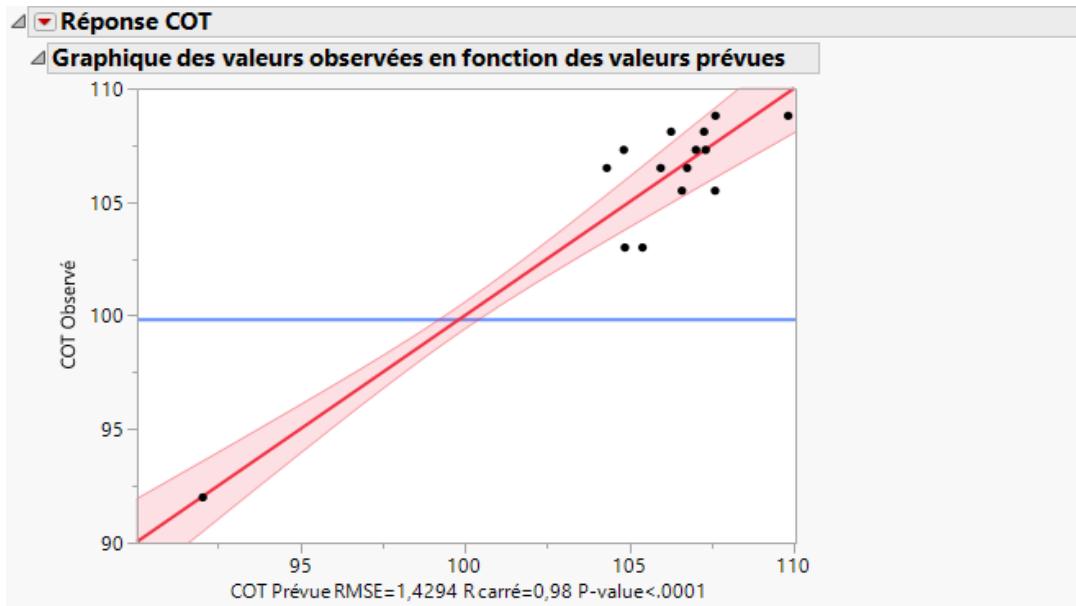


Figure III-8 : Comparaison entre les valeurs des réponses prédites et celles données par l'expérience

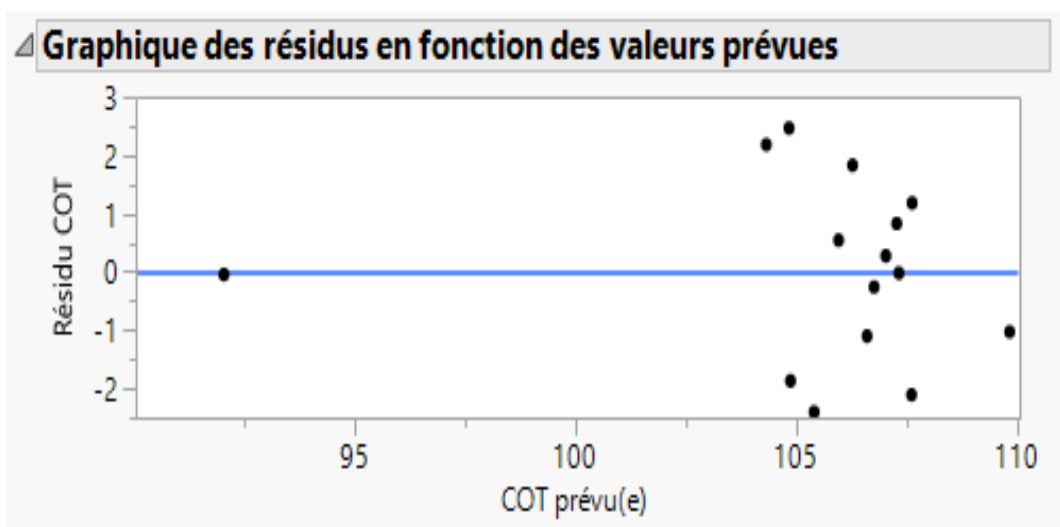


Figure III-9 : Diagramme des résidus

- **Analyse de la variance (ANOVA)**

L'analyse de la variance (ANOVA) est utilisée pour confirmer ou réfuter la validité du modèle élaboré par le biais du test de Fischer, qui permet de vérifier la régression de l'équation et d'évaluer tout écart éventuel. L'ANOVA du modèle élaboré est donnée dans le Tableau III-11.

Tableau III-11 : Analyse de variance (ANOVA)

Source	Degrés de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F
Modèle	9	1385,9740	153,997	75,3719
Résidus	16	32,6906	2,043	Prob. > F
Total corrigé	25	1418,6646		<,0001*

Les résultats de l'analyse ANOVA confirment que le modèle de second degré obtenu simule parfaitement le procédé de la photocatalyse hétérogène solaire.

- **Optimisation des paramètres opératoires**

L'utilisation du modèle de second degré précédemment établi (Eq. III-2) pour l'étude de la variation de COT en fonction du temps d'irradiation de l'échantillon d'eau déshuilée au cours de sa photocatalyse, permet d'accéder à la combinaison des trois paramètres opératoires conduisant à la meilleure réponse désirée. Cette recherche d'optimum se fait par une résolution graphique en utilisant le tracé des courbes de surface de réponse et d'iso-réponse.

La surface de réponses obtenue en traçant le COT dans le plan : $x_1 - x_2$: Masse de TiO_2 -pH de la solution, est représentée sur la Figure III-10. Le tracé est réalisé à l'aide du logiciel JMP.

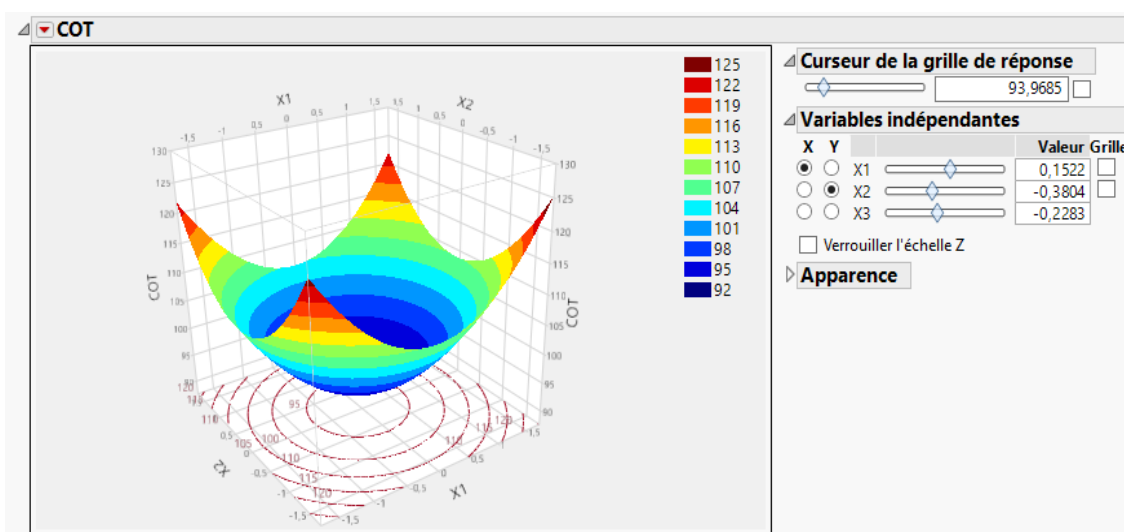


Figure III-10 : Courbe de Surface de réponses de la COT dans le plan $x_1 - x_2$: Masse de TiO_2 - PH de la solution, pour $x_3 = -0,23$

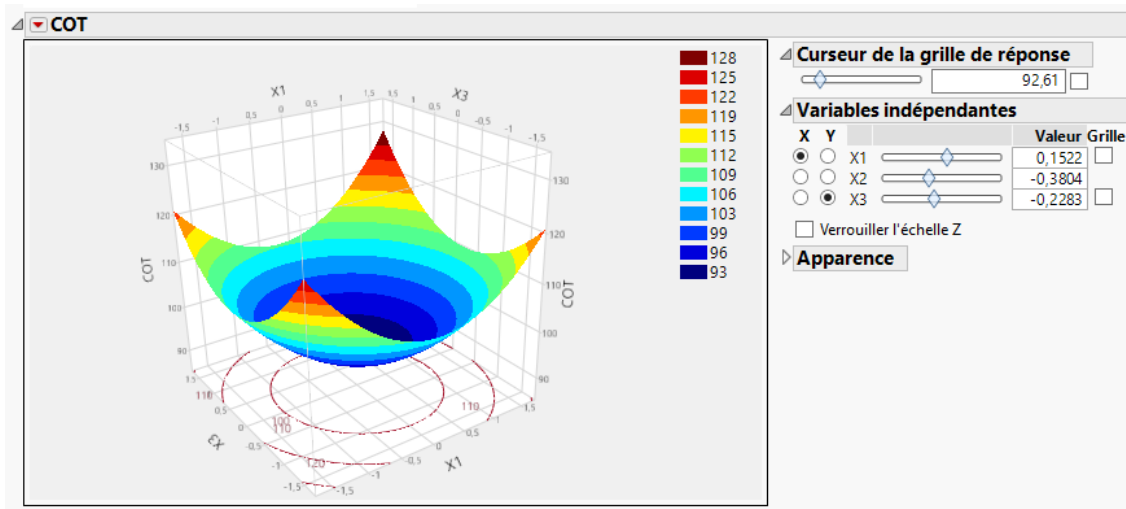


Figure III-11 : Courbe de Surface de réponses de la COT dans le plan $x_1 - x_3$: Masse de TiO_2 – Température, pour $x_2 = -0,38$

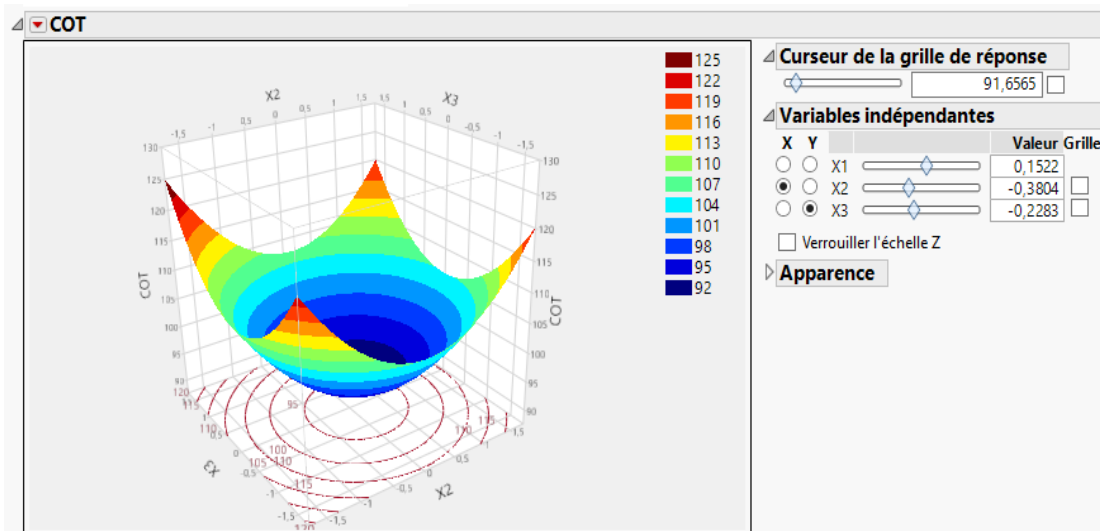


Figure III-12 : Courbe de Surface de réponses de la COT dans le plan $x_2 - x_3$: PH de la solution – Température, pour $x_1 = 0,15$

Il ressort de ces surfaces de réponse qu'un COT d'environ 92 mg/L peut être atteint en combinant les trois facteurs étudiés à leur valeur au centre : $m_{TiO_2} = 1,23$ mg ; pH = 6,65 et T= 39,65°C, comme illustrée sur le tableau III-12

Tableau III-12 : solution donnée par JMP

Variable	Valeur critique codées X_j	Valeur réels Z_j
X1 – masse de TiO_2	-0,034746	1,234
X2 - pH	0,0889988	6,654
X3 - T°	-0,029241	39,654

Conclusion générale

Ce mémoire de master a été réalisé au sein de l'unité de déshuilage de SONATRACH, direction régionale de Hassi R'mel, dans le but de concevoir un traitement complémentaire pour les eaux déshuilées en utilisant la photocatalyse hétérogène solaire.

La première partie de cette étude a révélé les performances de traitement de cette unité en comparant les caractéristiques des eaux : tel que, la teneur en HC, la DCO, le DBO5, les MES, et autres indicateurs de pollution, avant et après leur traitement. La plupart des caractéristiques sont conformes aux normes.

Dans la deuxième partie, une étude réalisée par la méthodologie des plans d'expériences basée sur le plan composite centré (PCC) et les surfaces de réponse (SR), afin de concevoir un modèle mathématique de deuxième degré, qui traduit l'évolution de la teneur en carbone organique total (COT) en fonction des paramètres opératoires étudiés (facteurs), à savoir : la masse du catalyseur TiO_2 (x_1), le pH de l'eau (x_2) et sa température (x_3), nous a donné la possibilité de cerner la plage optimale de variation de ces derniers. De façon générale, et dans le domaine d'étude choisi, le bon fonctionnement de processus photocatalytique pour une meilleure teneur (COT de ≈ 92 mg/l) est enregistré pour :

- ✓ une masse de TiO_2 de 1,234 g/l ; soit $x_1 = -0,034$;
- ✓ un PH de 6,657 ; soit $x_2 = 0,088$;
- ✓ une température de décomposition de 39,65 °C ; soit $x_3 = -0,029$.

Au final de cette étude, il est possible de proposer les recommandations suivantes :

- ✓ utilisation d'autres types de photocatalyseurs afin de comparer le rendement de la photo-dégradation ;
- ✓ Ajouter des récepteurs électroniques. (H_2O_2 , O_2) pour l'amélioration du traitement en évitant la recombinaison des paires électrons/trous formés pendant l'excitation de TiO_2 et par la suite amélioration de rendement de dépollution ;
- ✓ La fixation du photocatalyseur sur des supports. Cette technique permet d'éviter la difficulté liée à la filtration et la réutilisation du photocatalyseur plusieurs fois (la régénération) ;
- ✓ Couplage de la production d'hydrogène vert avec la Dégradation des polluants sur une structure métal-organique dérivée Le dioxyde de titane connue sous le nom MOF. (Two Birds, One Stone)

Bibliographie

- [1]. BAUMONT S., CAMARD J.P., LEFRANC A et FRANCONI A., 2004. Réutilisation des eaux usées épurées : risques sanitaires et faisabilité en Île-de-France. Rapport ORS (Observatoire régional de santé d'Ile-de-France), France.
- [2]. GOMELLA C et GUERREE H., 1978. Le traitement des eaux publiques, industrielles et privées. Edition Eyrolles. Paris.
- [3]. CHERFAOUI.M. 2016.,. Traitement des eaux des rejets industriels. Institut Algérien de Pétrole.
- [4]. Manuel opératoire de la station de déshuilage Hassi R'mel centre. Document N° 14014-S100-P10-MA00001.
- [5]. Document fourni par le service environnement. Direction AUI-Division Technologie et Développement -Boumerdès.
- [6]. SIMON J. C. et al., 2008. Evaluation de l'efficacité de l'oxydation avancée par photocatalyse hétérogène UV/TiO₂ sur un effluent industriel contaminé par des composés organiques non biodégradables (colorants). Revue Scientifique des ISILF n°22.
- [7]. <http://www.sundous.com/Energie.html> (Consulté en Mars 2023).
- [8]. CAZOIR D., 2011, Traitement d'eaux huileuses par photocatalyse hétérogène: application à la dépollution des eaux de cales. Université Claude Bernard - Lyon I,
- [9]. L'environnement à Hassi R'mel, document de l'entreprise fournie par la station de déshuilage Hassi R'mel centre.
- [10]. Politique HSE à SONATRACH. Service environnement. Direction AUI-Division Technologie et Développement - Boumerdes.
- [11]. Document fournie par la station de déshuilage Hassi R'mel centre.
- [12]. Ngakou Sadeu Christian et al, (2017). Optimisation of Activated Carbon Preparation by Chemical Activation of Ayous Sawdust, Cucurbitaceae Peelings and Hen Egg Shells Using Response Surface Methodology. Wolfgang Linert, Institute of Applied Synthetic Chemistry Vienna University of Technology Getreidemarkt, Austria.
- [13]. Emmanuel. N. Musa, et al (2023). Two Birds, One Stone: Coupling Hydrogen Production with Herbicide Degradation over Metal–Organic Framework-Derived Titanium Dioxide, ACS Catal. 2023, 13, 3710–3722
- [14]. L.Aoudjit, et al (2023) Application of TiO₂/ZnAl-Layered Double Hydroxide Photocatalysts, for the Solar Photocatalytic Degradation of Food Dye, <https://link.springer.com/article/10.1134/S0036024423040040>, consulté en juin 2023
- [15]. R. DJOUDER, (2014), Projet : Application des procédés photocatalytiques pour la dégradation des effluents industriels : Etude de possibilité de couplage à d'autres procédés conventionnels, Centre de Développement des Energies Renouvelables, ALGRE.
- [16]. FAO. 2002., The use of treated waste water (tww) in forest plantations in the near east region Near east forestry commission (fifteenth session), 5 pages

- [17]. RODIER J., LEGUBE B., MERLET N et coll., 2009. L'Analyse de l'eau. 9ème édition. Edition DUNOD, Paris
- [18]. Herrmann, J.-M. (1999). Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today* 53, 115–129.
- [19]. BOUAFIA S., AIT-AMAR H. LE TRAITEMENT DES EAUX PAR PHOTOCATALYSE SOLAIRE. Centre de Développement des Energies Renouvelables, Le Journal de l'Eau et de l'Environnement. Alger, Algérie.
- [20]. FAO, AQUASTAT, (Consulté en Mars-2023). www.fao.org/nr/water/aquastat/water_use/index.stm
- [21]. ZAVISKA F., DROGUI P., MERCIER.G ET BLAIS JF., 2009. Procédés l'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: application à la dégradation des polluants réfractaires.
- [22]. OHTANI B. 2008. Preparing articles on photocatalysis - Beyond the illusions, misconceptions, and speculation. *Chemistry Letters*.
- [23]. GOETZ V., et al. Génie des Réactions Photocatalytiques pour la Dépollution de l'Eau par Voie Solaire. Laboratoire Procédés Matériaux et Energie Solaire, France.
- [24]. ALOUI A., 2010. Etude de la photodécomposition de colorant industriel par le TiO₂ en solution aqueuse. Mémoire de Magistère. Université Mentouri de Constantine
- [25]. AARTHI T., MADRAS G., 2008. Photocatalytic reduction of metals in presence of combustion synthesized nano-TiO₂. *Catal. Commun.*, 9630-634.
- [26]. SEN Z., 2008. *Solar Energy Fundamentals and Modeling Techniques*. Springer Verlag, London. UK.
- [27]. HIMRI Y., et al., 2009. Review and use of the Algerian renewable energy for sustainable development. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 13.
- [28]. MALATO S., et al., 2009. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catal. Today*, 147.
- [29]. HERRMANN J.M. Juillet 2007. La photocatalyse hétérogène. La Catalyse en France : une venture. Université Claude Bernard Lyon. France.
- [30]. AURELIE., R. 2017. Synthèse et caractérisation de nanoparticules catalytiques pour une application en photocatalyse solaire. Autre. Université de Perpignan, France.
- [31]. AISSANI T., AIT CHIKH S., 2015. Étude cinétique de la dégradation de la Sulfaméthazine par le procédé photocatalytique (UV/TiO₂, UV/ZnO) et faisabilité du couplage de ce procédé au traitement biologique. Mémoire de master, UNIV. BEJAIA

Annexe n°1

Valeurs limites des paramètres de rejets Des effluents liquides industriels selon le journal officiel du décret exécutif N° 06-141 du 19 avril 2006.

Paramètre	Unité	Valeur limite
Température	°C	30
pH	-	6.5 - 8.5
MES	mg/l	35
Azote Kjeldhal	mg/l	30
Phosphates total	mg/l	10
DCO	mg/l	120
DBO5	mg/l	35
Aluminium	mg/l	3
Substances toxiques bioaccumulables	mg/l	0.005
Cyanures	mg/l	0.1
Fluor et composés	mg/l	15
Indice de phénols	mg/l	0.3
Hydrocarbures totaux	mg/l	10
Huiles et graisses	mg/l	20
Cadmium	mg/l	0.2
Cuivre total	mg/l	0.5
Mercure total	mg/l	0.01
Plomb total	mg/l	0.5
Chrome total	mg/l	0.5
Etain total	mg/l	2
Manganèse	mg/l	1
Nickel total	mg/l	0.5
Zinc total	mg/l	3
Fer	mg/l	3
Composés organiques chlorés	mg/l	5

Résumé

Ce travail, a traité dans sa première partie l'évaluation de la performance de l'unité de déshuilage de Hassi R'mel en analysant les niveaux de pollution de l'eau en amont et en aval de l'unité. Les analyses des eaux de rejet de la station de déshuilage ont montré que l'efficacité de traitement est démontrée par l'abattement de COT à des valeurs respectant la norme nationale. Dans sa deuxième partie, ce travail s'intéresse à l'étude de la faisabilité d'une méthode alternative à proposer dans le cadre de développement durable utilisant la dépollution des eaux de ladite station par photocatalyse hétérogène en exploitant le rayonnement solaire comme source d'énergie renouvelable, disponible et inépuisable. Les expériences portées sur la dégradation des polluants organique sous irradiation solaire en présence de TiO_2 ont permis de mettre en évidence le performance photocatalytique de TiO_2 utilisé. La variation d'autres paramètres influençant la photocatalyse a conduit à l'optimisation des conditions de traitement par utilisation de la méthodologie des plans d'expériences basé sur le plan composite centré.

Mots clés : station de déshuilage, plans de surface de réponse, plan composite centré, photocatalyse hétérogène ; photocatalyseur TiO_2 .

Abstract

This work dealt in its first part with the evaluation of the performance of the Hassi R'mel de-oiling unit by analyzing the levels of water pollution upstream and downstream of the unit. Analyses of the discharge water from the de-oiling station showed that the treatment efficiency is demonstrated by the reduction of TOC to values respecting the national standard. In its second part, this work focuses on the study of the feasibility of an alternative method to be proposed within the framework of sustainable development using the depollution of water from said station by heterogeneous photocatalysis by exploiting solar radiation as a source of energy. renewable, available and inexhaustible energy. The experiments carried out on the degradation of organic pollutants under solar irradiation in the presence of TiO_2 made it possible to demonstrate the photocatalytic performance of the TiO_2 used. The variation of other parameters influencing photocatalysis led to the optimization of the treatment conditions by using the experimental design methodology based on the centered composite design.

Key words: de-oiling station, response surface planes, centered composite plane, heterogeneous photocatalysis; TiO_2 photocatalysis.