



جامعة بجاية
Tasdawit n'Bgayet
Université de Béjaïa



جامعة بجاية
Tasdawit n'Bgayet
Université de Béjaïa

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABDERRAHMANE MIRA-BEJAIA
FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT GENIE DES PROCEDES

Mémoire

Présenté par
TALANTIKITE MALIKA

En vue de l'obtention du diplôme de master II en Génie des Procèdes
Option : Génie Chimique

THEME

**Analyse physico-chimique et contrôle de la
composition des eaux de purge traitées par flottation**

Soutenu le : 28/06/2012

Membres de jury

M^r MOUSSACEB Karim
M^{me} SENHADJI Ounissa
M^{me} BOUARICHE Zakia

Promoteurs

M^{me} BELKACEMI Hayat
M^r HEDDAD Said

Co-Promotrice

M^{elle} CHEBBI Salima

Promotion 2012

Remerciements

Il m'est particulièrement agréable d'exprimer ici ma reconnaissance envers tous ceux qui ont rendu possible ce travail.

Je remercie Dieu pour le courage, la patience et la santé qui m'ont aidé tout au long de mon parcours.

Mes vifs remerciements vont à M^{me} BELKACEMI, M^r HEDDAD, M^{elle} CHEBBI qui ont bien voulu prendre la responsabilité de diriger mon travail,

Pour cela, je les assure de ma sincère gratitude et de mon respect le plus profond.

Je tiens à remercier tous les membres de jury pour avoir accepté de juger mon travail

Toute ma gratitude et mes remerciements vont au personnel, Ingénieurs et techniciens du laboratoire LTMGP, des laboratoires d'analyse de MEB et de l'infrarouge et de DRX, affiliés au Département de Génie des Procédés de l'université de Béjaia.

Je tiens à remercier tous ceux qui m'ont aidé à élaborer ce travail de près ou de loin.

DEDICACE

Je dédie ce modeste travail

A mes parents, ma sœur Soundouss , mes

frères Housseem et Massif

A toute ma famille

A mes amis

A Mes enseignants et à mes camarades

Liste des abréviations

LTMGP : Laboratoire de Technologie des Matériaux et Génie des Procèdes.

°F : degrés Fahrenheit.

°C : degrés Celsius.

C_X : concentration de l'élément X.

d : densité.

λ : longueur d'onde.

v : fréquence.

HAP : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques.

EDTA : acide éthylène diamine tétracétique.

API: American Petroleum Institut.

US-EPA: US Environmental Protection Agency.

TSS: Total Suspended Solids.

TDS: Total Dissolved Solids.

OCDE : l'Organisation de Coopération et de Développement Economiques.

PNUE : Programme des Nations Unies pour l'environnement.

pH : potentiel d'hydrogène.

HDZ : 1,5-diphénylthiocarbazone.

Tw 80 : Tween 80.

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
Tableau I.1	Usages possibles selon les options de gestion	05
Tableau I.2	Activité cancérogène de quelques HAP	08
Tableau I.3	Liste des 16 HAP classés prioritaires par l'US-EPA	09
Tableau I.4	Liste des HAP considérés par l'Organisation Mondiale de la Santé	09
Tableau I.5	Les propriétés chimiques du chrome	13
Tableau I.6	Les différents composés communs du chrome	14
Tableau I.7	Les différentes propriétés chimiques du plomb	17
Tableau I.8	Certains composés communs du plomb	18
Tableau I.9	les propriétés chimiques du baryum	21
Tableau III.1	Les valeurs des concentrations en fonction du TA et du TAC	50
Tableau III.2	Valeurs typiques de DCO	55
Tableau III.3	Préparation des étalons pour la courbe d'étalonnage du chrome	58
Tableau III.4	Préparation des étalons pour la courbe d'étalonnage du plomb	60
Tableau III.5	Préparation des étalons pour la courbe d'étalonnage du lithium	61
Tableau III.6	Préparation des étalons pour la courbe d'étalonnage du baryum	61
Tableau III.6.	Préparation des étalons pour la courbe d'étalonnage du naphtalène	62
Tableau IV.1	Paramètres physicochimiques de l'eau de purge	68

Liste des figures

Figure	Titre	Page
Figure I.1	Carte du réseau transport par canalisation	01
Figure II.1	Fixation des particules hydrophobes aux bulles d'air	24
Figure II.2	Mode d'action d'un collecteur	27
Figure II.3	Mode d'action d'un moussant	28
Figure II.4	Adsorption des molécules de surfactant sur un contaminant organique	31
Figure II.5	Coupe verticale d'une cellule de flottation	33
Figure II.6	Coupe verticale d'une colonne de flottation traditionnelle	35
Figure II.7	Principe de la flottation.	36
Figure III.1	Concentration en différentes formes des carbonates en fonction du Ph	51
Figure III.2	Schéma de l'extraction liquide-liquide	63
Figure IV.1	Micrographie par MEB de la matière en suspension de l'eau de purge	64
Figure IV.2	Microanalyse de la partie sombre de la matière en suspension de l'eau de purge.	65
Figure IV.3	Microanalyse de la, partie fluorescente de la matière en suspension de l'eau de purge	65
Figure IV.4	Diffractogramme X de la matière en suspension de l'eau de purge	65
Figure IV.5	eau de purge séchée à 105°C pendant 24h : photo représentant la poudre de matière en suspension de couleur brune et renfermant des cristaux de NaCl.	66
Figure IV.6	Diffractogramme X de la poudre brune	66
Figure IV.7	Diffractogramme X des cristaux blancs brillants	66
Figure IV.8	Spectre IR de la phase organique de l'eau de purge après extraction liquide-liquide avec l'hexane et évaporation à 150°C.	67
Figure IV.9	Influence du pH sur la flottation du chrome	69
Figure IV.10	Influence du pH sur la flottation du plomb	70
Figure IV.11	Influence du pH sur la flottation du naphthalène.	73
Figure IV.12	influence du moussant sur la flottation du Chrome, a) pH=6 ; b) pH=2	74

Figure IV.14	influence du moussant sur la flottation du Naphtalène à pH=2	75 - 76
Figure IV.15	Influence des activants sur la flottation du Chrome	78
Figure IV.16	Influence des activants sur la flottation du Plomb	79
Figure IV.17	Influence des activants sur la flottation du naphtalène.	80
Figure IV.18	Influence du temps sur la flottation du Chrome	81
Figure IV.19	Influence du temps sur la flottation du Plomb	81
Figure IV.20	Influence du temps sur la flottation du Naphtalène	82
Figure IV.21	Influence de la concentration du Tween 80 sur la flottation du Chrome	83
Figure IV.22	Influence de la concentration du Tween 80 sur la flottation du Plomb	84
Figure IV.23	Influence de la concentration du Tween 80 sur la flottation du naphtalène	84
Figure 1	Courbe d'étalonnage du Chrome par UV-Visible avec $\lambda = 540$ nm	-
Figure 2	Courbe d'étalonnage du Plomb par UV-Visible avec $\lambda = 550$ nm	-
Figure 3	Courbe d'étalonnage du Baryum avec le photomètre de flamme	-
Figure 4	Courbe d'étalonnage du Baryum avec le photomètre de flamme	-
Figure 5	Courbe d'étalonnage du Naphtalène par UV-Visible avec $\lambda = 219$ nm	-

Sommaire

Liste des abréviations	
Liste des tableaux	
Liste des figures	
Introduction.....	1
Chapitre I : Généralités	
I.1.Historique.....	3
I.2.Description du Terminal Marin de Bejaia (TMB).....	4
1. Le Terminal Marin Nord (TM/Nord).....	4
2. Le Terminal Marin Sud (TM/Sud).....	5
3. La gare de racleur.....	5
I.3.Système de drainage.....	5
I.4.Les eaux de purge (de production pétrolière).....	6
I.5.Le pétrole brut	7
I.6.Les hydrocarbures aromatiques polycycliques.....	8
I.6.1.Définition.....	8
I.6.2.Origine et formation.....	8
I.6.3.Toxicologie environnementale des HAP.....	9
I.6.4.Les 16 HAP classés par l'US-EPA	9
I.6.5.Propriétés physico-chimiques.....	11
I.6.6.Les valeurs réglementaires et recommandations de l'OMS.....	12
I.7. Les métaux lourds.....	13
I.7.1.Définition.....	13
I.7.2.Le chrome.....	14
I.7.2.1.Propriétés chimique du chrome.....	14
I.7.2.2. Forme physique et chimique.....	14
I.7.2.3.Certains composés communs.....	15
I.7.2.4.Utilisation du chrome.....	15
I.7.2.5.Impacts sur la santé.....	15
I.7.2.6. Impact sur l'environnement.....	16
I.7.3.Le plomb.....	18
I.7.3.1.Les propriétés chimiques.....	18
I.7.3.2.Formes physiques et chimiques.....	18

I.7.3.3.Certains composés communs.....	19
I.7.3.4.Utilisation du plomb.....	19
I.7.3.5.Impact sur la santé	20
I.7.3.6.Impact sur l'environnement.....	20
I.7.4. Le Baryum.....	22
I.7.4.1. Propriétés chimiques.....	22
I.7.4.2. Formes physiques et chimiques.....	22
I.7.4.3.Utilisation.....	23
I.7.4.4.Impact sur la santé.....	23
I.7.4.5. Effet sur l'environnement	23
Chapitre II : Procédé de traitement et analyses physico-chimiques	
II. La flottation	25
II.1.Définition et principe.....	25
II.2. Différents types de flottation	26
1. La flottation à l'air induit (FAI).....	26
2. La Micro-flottation.....	26
II.3. Les réactifs de flottation	27
1. Les collecteurs	27
2. Les moussants.....	28
3. Modulateurs (régulateurs).....	29
3.1. Les activants.....	30
3.2. Les déprimants	30
3.3. Les régulateurs pH.....	30
II.4. Paramètres influençant la performance de la flottation	30
1. Le diamètre des particules	30
2. Diamètre des bulles.....	31
3. Débit d'alimentation en gaz	31
4. Vitesse du gaz	31
5. La différence de densité	31
6. Le temps de résidence de la pulpe.....	31
7. Le pH.....	31
8. La longueur de la chaîne des surfactants.....	32
9. La concentration des surfactants.....	32
II.5. La flottation des matières organiques.....	32

II.6.La flottation des minéraux.....	33
II.7.Equipements.....	33
II.7.1.Cellule de flottation.....	33
II.7.2.Colonne de flottation	35
II.7.3.Comparaison entre la cellule et la colonne de flottation.....	36
II.8.Méthodes physico-chimiques d'analyse	37
II.8.1.Méthodes Physiques.....	37
II.8.1.1.La Diffractométrie des Rayons X (DRX).....	37
II.8.1.2.Microscopie Electronique à Balayage (MEB couplé à l'EDAX).....	38
II.8.2.Méthodes Chimiques.....	39
II.8.2.1.Spectrophotométrie UV-Visible.....	39
II.8.2.2.Spectrophotométrie Infrarouge.....	40
II.8.2.3.Spectrophotométrie d'Absorption Atomique à flamme (SAA)	41
II.8.2.4.Méthodes titrimétriques	41
Chapitre III : Mise en œuvre expérimentale et analyse	
III.1.Le potentiel d'Hydrogène (pH)	43
III.1.1.Définition.....	43
III.1.2.Détermination du pH : méthode électrométrique.....	43
III.1.2.1 Principe.....	43
III.1.2.2.Mode opératoire.....	44
III.2.Conductivité	44
III.2.1.Définition.....	44
III.2.2.Principe et théorie.....	44
III.2.3. Appareillage	45
III.2.4.Calcul et expression des résultats	45
III.3.La turbidité	46
III.3.1.Définition	46
III.3.2.Appareillage.....	46
III.3.3.Calcul et expression des résultats.....	46
III.4.Matière En Suspension (MES)	47
III.4.1.Définition	47
III.4.2.Détermination des solides en suspension par la méthode gravimétrique.....	47
III.4.2.1.Domaine d'application.....	47
III.4.2.2.Principe	47

III.4.2.3.Appareillage	47
III.4.2.4.Mode opératoire.....	48
III.4.2.5.Calcul et expression des résultats	48
III.4.Matière En Suspension (MES)	47
III.4.1.Définition.....	47
III.4.2.Détermination des solides en suspension par la méthode gravimétrique.....	47
III.4.2.1.Domaine d'application	47
III.4.2.2.Principe.....	47
III.4.2.3.Appareillage.....	47
III.4.2.4.Mode opératoire	48
III.4.2.5.Calcul et expression des résultats	48
III.5.Titre Alcalimétrique (TA, TAC)	49
III.5.1.Définition.....	49
III.5.2.Principe	49
III.5.3.Réactifs.....	50
III.5.4.Mode opératoire.....	50
III.5.4.1.Détermination du TA.....	50
III.5.4.1.1.Explication	50
III.5.4.2.Détermination du TAC	50
III.5.4.2.1.Explication.....	51
III.6.Dureté ou titre hydrotimétrique (TH).....	52
III.6.1.Définition	52
III.6.2.Dureté totale par titrimétrie à l'EDTA.....	52
III.6.2.1.Principe	52
III.6.2.2. Préparation des réactifs	53
III.6.2.3.Mode opératoire	54
III.6.2.4.Expression des résultats	54
III.7.Dosage des chlorures par la Méthode de Mohr	54
III.7.1.Principe.....	54
III.7.2.Réactifs	54
III.7.3.Mode opératoire	54
III.7.4.Expression des résultats.....	55
III.8.Demande chimique en oxygène (DCO)	55
III.8.1.Définition.....	55

III.8.2.Détermination de la DCO (méthode à reflux en système ouvert).....	55
III.8.2.1. Principe.....	55
III.8.2.2.Réactifs.....	56
III.8.2.3.Vérification de la concentration de la solution de sulfate de fer (II) et d'ammonium	57
III.8.2.4.Mode opératoire	57
III.8.2.5.Expression des résultats	58
III.9.Dosage des cations Fe^{3+}	59
III.9.1.Méthode de calcul.....	59
III.10.Dosage du chrome	59
III.10.1.Réactifs	59
III.10.2.Courbe d'étalonnage	59
III.10.3.Préparation de l'échantillon à doser	60
III.11.Dosage de plomb par la dithizone (HDZ)	60
III.11.1.Principe	60
III.11.2.Réactifs	60
III.11.3.Préparation de l'échantillon à doser	61
III.12.Dosage du lithium	62
III.12.1.Préparation des solutions filles	62
III.12.2.Préparation de l'échantillon à doser	62
III.13.Dosage du baryum	62
III.13.1.Préparation des solutions filles	62
III.13.2.Préparation de l'échantillon à doser	62
III.14.Dosage du Naphtalène	63
III.14.1.Préparation de la solution mère	63
III.14.2.Préparation des solutions étalons	63
III.14.3.Préparation de l'échantillon à doser	63
III.15.Extraction liquide-liquide	63

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.1 Caractérisation des matières en suspension de l'eau de purge	65
1. Analyse MEB couplé a l'EDAX	65
2. Analyse par DRX	66
3. Analyse IR	68

IV.1 Les caractéristiques physico-chimiques de l'eau de purge.....	69
IV.2 Contrôle de l'influence des différents paramètres sur l'efficacité de la flottation.....	70
I. Influence du pH	70
1. Influence du pH sur la flottation du chrome	70
2. Influence du pH sur la flottation du plomb	71
3. Influence du pH sur la flottation du fer	72
4. Influence du pH sur la flottation du Lithium	72
5. Influence du pH sur la flottation du Baryum	73
6. Influence du pH sur la flottation du Naphtalène	73
II. Influence du moussant	74
1. Influence du moussant sur la flottation chrome	74
2. Influence du moussant sur la flottation du plomb.....	75
3. Influence du moussant sur la flottation du fer	77
4. Influence du moussant sur la flottation du Naphtalène	77
III. Influence des différents activants	78
1. Influence des différents activants sur la flottation du chrome	78
2. Influence des différents activants sur la flottation du plomb	78
3. Influence des différents activants sur la flottation du fer.....	79
4. Influence des différents activants sur la flottation du Naphtalène	79
IV. Influence du temps de flottation	80
1. Influence du temps de flottation sur la flottation du chrome.....	80
2. Influence du temps de flottation sur la flottation du plomb.....	81
3. Influence du temps de flottation sur la flottation du Naphtalène	82
V. Influence de la [Tw80]	82
1. Influence de la [Tw80] sur la flottation du chrome.....	83
2. Influence de la [Tw80] sur la flottation du plomb.....	83
3. Influence de la [Tw80] sur la flottation du Naphtalène.....	84
Conclusion.....	85

Références

Annexes

Introduction

Introduction

Les champs pétroliers produisent chaque jour des quantités importantes d'eaux qui sont généralement chargées en hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et en métaux lourds dont les teneurs dépassent les normes en vigueur. Selon le modèle de MALCOM et LIGHT (1987) sur la maturation des roches mères de pétrole, la présence de quantités considérables en métaux lourds dans les réservoirs d'huile tire son origine des eaux du bassin, salines et fortement minéralisées.

Face à cette réalité, et en vue d'être autorisé à rejeter ces eaux dans l'environnement, les opérateurs pétroliers sont souvent contraints à effectuer au préalable une épuration moyennant généralement des traitements très coûteux et constituant une charge lourde à supporter par la compagnie.

Les techniques d'épuration des eaux de production polluées évoluent et se diversifient de plus en plus et ce afin de rechercher les meilleurs procédés qui allient efficacité et coût acceptable. Le traitement des eaux industrielles s'effectue par plusieurs procédés physico-chimiques ou biologiques. Ces procédés vont de simples décantations à des techniques d'épuration par microfiltration pouvant retenir des particules de dimension de l'ordre du micron (MAUREL, 1974; MOUCHET, 1974; SADAQ, 1995). Malgré leur efficacité, ces techniques demeurent cependant coûteuses et les industriels restent en attente de procédés de traitement ayant des rapports efficacité/prix plus avantageux.

De cette optique, on a mis au point une étude d'analyse et de traitement physico-chimiques des eaux polluées, et ce, en appliquant le procédé de flottation, au sein du Laboratoire de Technologie des Matériaux et Génie des Procédés (LTMGP). Une fois l'élimination des polluants optimisée, on peut envisager soit le stockage de ces eaux pour leur réutilisation dans différents secteurs économiques envisageables, ou bien les évacuer vers la mer en les recyclant dans l'environnement. Ainsi, ces eaux de production pétrolière seront d'avantage considérées comme une ressource plutôt que comme un sous produit.

Ce travail est réparti en deux grandes parties :

- ✓ La première est la synthèse bibliographique, elle est composée de deux chapitres : le premier est consacré aux généralités sur les eaux de production pétrolière, le second au procédé de flottation.

- ✓ La deuxième est la partie expérimentale englobant deux chapitres: le troisième est consacré aux méthodes d'analyses et mises en œuvre expérimentales. Le quatrième regroupe les résultats et leurs interprétations.

On termine par une conclusion.

Chapitre I

Généralités

Chapitre I

I.1. Historique

L'exploration pétrolière en Algérie remonte au dernier quart du 19^{ème} siècle, avec les premières explorations dans le Nord, en 1877, dans la région de Ain Zeft, près de Rélizane, dans l'Ouest de l'Algérie. En 1956, l'un des gisements les plus importants dans le monde fut découvert à Hassi Messaoud (850 km au Sud-Est d'Alger) avec une superficie de 2 500 km² [1]. La création de SONATRACH en 1963 [2] ; affiliée à la Direction Régionale de Bejaïa (DRGB), constitue le moteur du développement des richesses du sous-sol algérien.

La Région Transport Centre (RTC) est la première unité opérationnelle chargée du transport du pétrole brute et du condensat, sa création est étroitement liée à la mise en service en 1959 du premier oléoduc (OB1-24''/22'') en Algérie, reliant Haoud El Hamra (Hassi Messaoud) au Terminal Marin de Bejaïa (TMB) (figure I.1), d'une longueur de 668 km, ainsi assurer la livraison de ses produits ; pétrole brut et condensat, destinés à l'exportation via le port de Béjaïa [1].

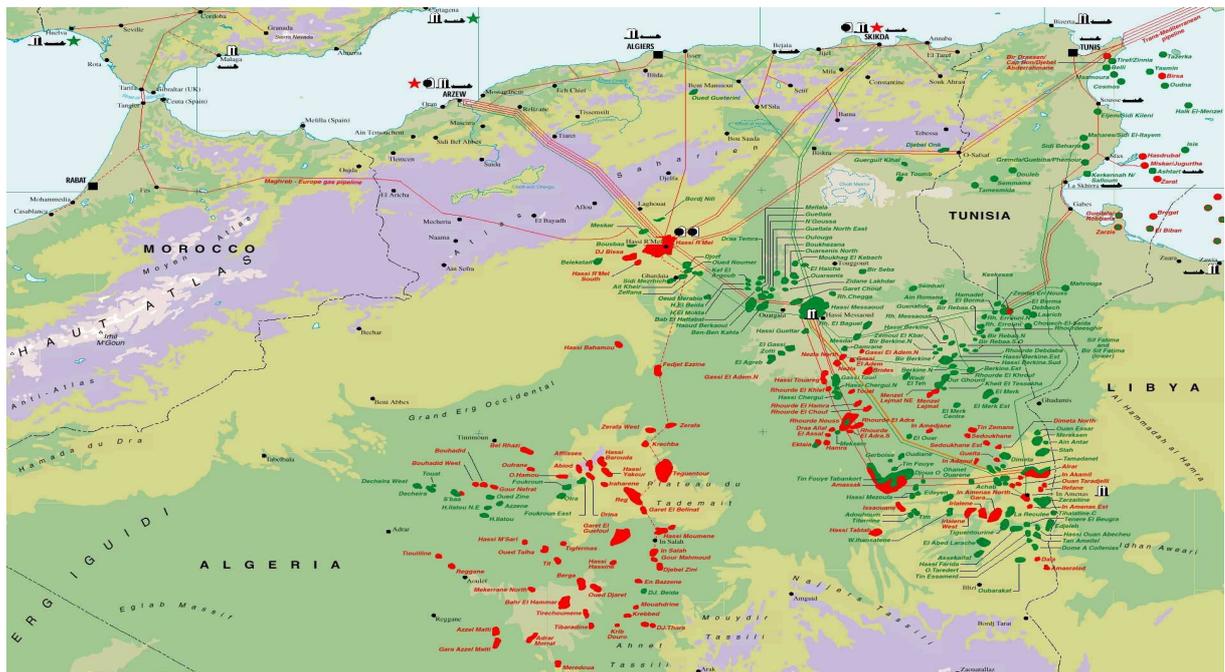


Figure I.1 : Carte du réseau transport par canalisation

(● Gisement de Gaz, ● Gisement d'Huile) [3].

I.2. Description du Terminal Marin de Bejaia (TMB)

L'oléoduc OB1-24''/22'' est équipé de trois stations de pompage principales ; SP1 Bis (Djemââ), SP2-Biskra, SP3- M'sila. La RTC dispose de 16 bacs de stockages d'une capacité de 64 400 m³, répartis comme suit : 12 bacs au terminal nord et 8 bacs au terminal sud. Le Terminal Marin de Bejaia (TMB) se divise en deux parcs [1]:

1. Le Terminal Marin Nord (TM/Nord)

D'une surface globale de 360 510 m², il est composé de :

- 12 bacs à toit flottant, d'une capacité de 35000 m³, d'un volume utile de 27000 m³, la hauteur et le diamètre sont respectivement de 14,4 m 56 m.
- Un bac de purge (4Y1) à toit fixe de 2900 m³ pour récupérer les purges des collecteurs et du manifold et recevoir le produit à l'entrée de la ligne lors d'une surpression (décharge des soupapes).
- Un manifold : c'est un jeu de vannes, de canalisations et d'instrumentation (indicateurs de sens d'écoulement du liquide, indicateurs de pression d'aspiration et de refoulement, filtres...). Il permet de :
 - ✓ Envoyer le liquide arrivant par la ligne vers un réservoir choisi ;
 - ✓ Vidanger un bac ou plusieurs vers le poste de chargement ;
 - ✓ Transvaser le brut d'un bac à un autre.

Le manifold Nord comprend des vannes réparties comme suit :

- ✓ 08 vannes manuelles de transfert du collecteur (KA, KB, KD, KE, KF, KM, KN) ;
- ✓ 06 vannes de ligne (LA, LB, LC, LD, LE, LF), chacune est reliée à deux réservoir ;
- ✓ 06 vannes pour chaque pompe de remplissage.

Chaque bac est doté d'une vanne motorisée appelée vanne pied de bac.

2. Le Terminal Marin Sud (TM/Sud)

Occupant une superficie de 132 925 m², il est composé de :

- 04 bacs de stockage à toit flottant, d'une capacité de 50 000 m³, d'un volume utile de stockage de 41 000 m³ chacun, d'une hauteur et d'un diamètre respectivement de 14,65 m et 56 m.
- Le manifold sud assure les mêmes manœuvres que celui du nord. Il possède les vannes suivantes :
 - ✓ 04 vannes de lignes (L13, L14, L20, L21), reliées à chaque réservoir ;
 - ✓ 04 vannes pour chaque pompe de remplissage.
- Une pomperie de 03 unités de différent débit :
 - ✓ Deux pompes (Y, Z) à grands débit (3500m³/h) de marque GUINARD, de tension de démarrage de 5500 V et d'une puissance d 633 kW tournant à une vitesse de 985 tr/mn ;
 - ✓ Une pompe (W) à moyen débit (1280 m³/h).

3. La gare de racleur

Le racleur est un outil introduit dans la canalisation dont le but est de la nettoyer de toutes impuretés, lesquelles sont récupérées dans le bac de purge 4Y1.

La gare de racleur est la destination finale du racleur, on en trouve aussi deux vannes manuelles de transfert du produit, soit vers le dépôt nord à travers la vanne L2 soit le sud à travers la vanne L4. La gare de racleur possède un système de sécurité constitué de trois soupapes de décharge S1, S2, S3 tarées respectivement à 14 kg/cm², 27kg/cm², 83 kg/cm².

I.3.Système de drainage

Les fluides sont supprimés de la station de pompage et des unités de comptage à travers le système de drainage de l'installation d'exportation, ces systèmes récupèrent les huiles et les eaux à travers des fossés fermés et des fossés ouverts. Des pompes sont prévues pour recycler les fluides récupérés vers le circuit du procédé.

- Le système de drainage fermé comprend les équipements suivants :
 - ✓ Bac de drainage ABJ-21401 ;
 - ✓ Pompes du bac de drainage PBA-21410/ PBA-21411.

Le système de drainage fermé est destiné pour la récupération manuelle des huiles provenant des équipements et des tuyauteries d'exportation. L'huile est évacuée par gravité vers le bac de drainage.

- Le système de drainage ouvert comprend les équipements suivant :
 - ✓ Puisard des eaux huileuses ;
 - ✓ Pompes du puisard des eaux huileuses PBA-21412 / PBA-21413 ;
 - ✓ Séparateur des eaux huileuses SBH-21401.

Ce système est destiné pour la récupération des eaux huileuses à partir de la zone de la chambre des pompes de la station de pompage, des unités de compagne et d'étalonnage.

I.4. Les eaux de purge (de production pétrolière)

Ces eaux huileuses stockées dans les bacs de stockage des hydrocarbures sont des eaux qui peuvent contenir [4] :

1. Des particules en suspension (TSS) :
 - Minérales : argiles, silice, différents précipités minéraux de calcium, de sulfate et de fer notamment, résidus de corrosion bactérienne comme le FeS, etc;
 - Organiques : émulsions résiduelles, bactéries, asphaltènes, etc.
1. Des sels dissous (TDS) de différentes natures ;
2. Des métaux lourds et radioactifs ;
3. Des produits organiques dissous :
 - Des hydrocarbures et notamment : HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques), BTEX (Benzène, Toluène, Ethylbenzène et Xylène), phénols et naphthalènes,
 - Des additifs liés au management des puits, à la production (forage, complétion, fracturation, traitement de puits), au conditionnement de l'eau d'injection et à la séparation,
 - Des additifs pour l'EOR : alcalins, tensioactifs, polymères, bactéries (MEOR), etc.
4. Des bactéries et des résidus de l'activité bactérienne (biofilm, FeS, etc.) ;
5. Des gaz dissous (CO₂, O₂, H₂S, etc.).

Les eaux de production pétrolière ont longtemps été considérées comme un sous produit gênant. Après un traitement plus au moins poussé en fonction de leur destination, elles sont rejetées dans l'environnement, ce qui pousse à y réfléchir.

Les préoccupations liées au changement climatique, et à la nécessité à économiser les ressources en eau, aux volumes à traiter et qui sont en constante augmentation ce qui pousse les organismes à la sévérisation et à l'extension des normes environnementales. Des programmes ambitieux de gestion des eaux de production ont été mis en place au sein de toutes les compagnies dans le but de faire un bon usage (Tableau I.1) [4].

Tableau I.1 : Usages possibles selon les options de gestion [4].

Option		Techniques/usages possibles
Réduction de volumes		Réduire l'eau arrivant aux puits, séparation au fond du puits, séparation en sub-surface.
Recyclage		Réinjection pour les besoins de la production
Réutilisation	Sur site	Forage, complétion, nettoyage, refroidissement, fracturation, domestique.
	Hors site	Agriculture, loisirs, potable, etc.
Réinjection dans le sous-sol		Stockage, recharge des nappes
Rejet		Océan, rivières, évaporation

I.5. Le pétrole brut

Le pétrole brut est un mélange d'hydrocarbures ; principalement des composés organiques contenant une grande partie d'atomes de carbone et d'atomes d'hydrogène, essentiellement paraffiniques (le brut algérien), naphténiques ou aromatiques. Il existe des molécules dans la structure intime de pétrole brut où les atomes de carbones et d'hydrogènes sont liés à des hétéro-éléments comme le soufre, l'azote, l'oxygène ou à des métaux (nickel, vanadium) [5].

Les caractéristiques physico-chimiques des pétroles bruts peuvent être extrêmement différentes selon la zone de production ; pour une même région géographique, comme elles peuvent même varier d'un gisement à l'autre [5].

La densité des pétroles bruts varie entre 0,8 et 1 °API ; elle s'exprime souvent en degrés (°) API reliés à la densité à 60°F par la formule suivante : °API = 141,5/d - 131,5 (où

d est la densité à 60 °F. Le brut algérien de densité de l'ordre 0,8 – 0,836 °API est considéré comme brut léger, sa viscosité à 20 °C est de 5mm²/s et sa pression de vapeur peut atteindre une valeur très élevée, de l'ordre de 20 bar, à cause de sa teneur en hydrocarbures légers [5].

Le pétrole brut renferme de faibles quantités de sels minéraux, de l'ordre de quelques dizaines de ppm ; chlorures de sodium, magnésium ou calcium, gypse, carbonate de calcium...etc., on rencontre aussi des produits solides divers (sable, boue de forage, débris de roches, métaux provenant de l'usure des oléoducs ou des bacs de stockage) ainsi que l'eau à des teneurs très variables (de quelques ppm jusqu'à plus de 1%). Ces composés indésirables sont le plus souvent éliminés par décantation [5].

I.6.Les hydrocarbures aromatiques polycycliques

I.6.1.Définition

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont des composés organiques constitués par plusieurs cycles aromatiques condensés [6]. La structure condensée la plus simple, ne contient que deux noyaux aromatiques condensés, est le naphthalène C₁₀H₈, le plus complexe le coronène C₂₄H₁₂ [7]. Les cycles peuvent être alignés, présenter une disposition angulaire ou compacte. De plus, l'appellation hydrocarbure indique que la molécule contient uniquement du carbone et de l'hydrogène [6].

I.6.2.Origine et formation

Il s'agit de produits de sources naturelles et anthropiques. Ils se rencontrent tant dans les biotopes terrestres qu'aquatiques, aussi bien continentaux qu'océaniques. Les HAP, bien qu'il en existe des sources naturelles aquatiques, sont essentiellement d'origine anthropique [7].

Les HAP se forment par pyrolyse ou combustion incomplète de matières organiques contenant du carbone et de l'hydrogène. A température élevée, la pyrolyse des composés organiques produit des fragments moléculaires et des radicaux qui se combinent pour donner des HAP [6].

La composition des produits issus de la pyrosynthèse dépend du combustible, de la température et du temps de séjour dans la zone chauffée. Parmi les combustibles dégageant des HAP, il faut mentionner le méthane et autres hydrocarbures, les glucides, etc. Par ailleurs, les composés contenant des structures ramifiées, insaturées ou cycliques ont également un meilleur rendement en HAP. Evidemment, les HAP se dégagent de la zone de combustion sous forme de vapeur. En raison de leur faible tension de vapeur, la plupart d'entre eux se

condensent immédiatement sur les particules suie ou s'assemblent eux-mêmes en très petites particules [6].

Les HAP pénétrant dans l'atmosphère sous forme de vapeurs sont adsorbés sur les particules présentes. Des aérosols contenant des HAP se propagent ainsi dans l'atmosphère et peuvent être transportés sur de grandes distances [7].

I.6.3. Toxicologie environnementale des HAP

Bien que les HAP soient d'une faible toxicité pour les animaux homéothermes, les plus volatils d'entre eux, naphthalène par exemple, sont néanmoins irritants pour les muqueuses et au niveau pulmonaire, voire aussi sensibilisants donc allergènes dans les expositions professionnelles. A l'opposé, les principaux HAP sont de puissants cancérigènes dont l'un des représentants les plus communs et les plus redoutables est le benzo(a)pyrène (Tableau I.2). Ce dernier est tellement cancérigène qu'il sert même d'étalon du pouvoir de cancérogénicité des substances chimiques [7].

De façon générale, le pouvoir cancérigène est maximum pour les molécules comptant quatre ou cinq cycles aromatiques [6]. A cause du puissant pouvoir cancérigène, de plusieurs d'entre eux, des listes prioritaires comptant 16 de ces molécules ont été édictées par les institutions internationales (PNUE, OMS) et européennes de même qu'à l'échelle nationale dans la plupart des pays de l'OCDE en premier lieu par l'US-EPA [8].

Tableau I.2 : Activité cancérigène de quelques HAP [8].

Molécule	Activité (en UA)
Fluoranthène	-
Pyrène	-
Chrysène	+
Benzo(a)anthracène	+
Benzo(b)fluoranthène	++
Indeno(1,2,3cd)pyrène	++
Benzo(a)pyrène	+++++

I.6.4. Les 16 HAP classés par l'US-EPA

A ce jour, les HAP représentent plusieurs centaines de composés [6]. Parmi ceux-ci, une liste limitée de polluants prioritaires est retenue par l'agence environnementale américaine (US-EPA), elle contient les 16 HAP, les plus étudiés et posant des problèmes

environnementaux majeurs du fait de leur toxicité (Tableau I.3). Et l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) propose de suivre principalement 6 HAP (Tableau I.3) [8].

Tableau I.3 : Liste des 16 HAP classés prioritaires par l'US-EPA [8].

Nom	Nombre de cycles	Formule chimique
Naphtalène	2	C ₁₀ H ₈
Acénaphtylène	3	C ₁₂ H ₈
Acénaphène		C ₁₂ H ₁₀
Fluorène		C ₁₃ H ₁₀
Anthracène		C ₁₄ H ₁₀
Phénanthrène		C ₁₄ H ₁₀
Fluoranthène	4	C ₁₆ H ₁₀
Pyrène		C ₁₆ H ₁₀
Benzo(a)anthracène		C ₁₈ H ₁₂
Chrysène		C ₁₈ H ₁₂
Benzo(a)pyrène	5	C ₂₀ H ₁₂
Benzo(b)fluoranthène		C ₂₀ H ₁₂
Dibenzo(ah)anthracène		C ₂₂ H ₁₄
Benzo(k)fluoranthène		C ₂₀ H ₁₂
Benzo(ghi)pérylène	6	C ₂₀ H ₁₂
Indeno(1,2,3-cd)pyrène		C ₂₂ H ₁₂

Tableau I.4 : Liste des HAP considérés par l'Organisation Mondiale de la Santé [8].

Nom	Nombre de cycles	Formule chimique
Fluoranthène	4	C ₁₆ H ₁₀
Benzo(a)pyrène	5	C ₂₀ H ₁₂
Benzo(b)fluoranthène		C ₂₀ H ₁₂
Benzo(k)fluoranthène		C ₂₀ H ₁₂

Benzo(g,h,i)pérylène	6	C ₂₀ H ₁₂
Indeno(1,2,3-cd)pyrène		C ₂₀ H ₁₂

I.6.5. Propriétés physico-chimiques

La migration et la répartition des HAP dans l'environnement dépendent des propriétés physico-chimiques du milieu récepteur et des populations microbiennes en présence et en principe de leurs propriétés physico-chimiques, à savoir la solubilité dans l'eau, la pression de vapeur, la constante de Henry, le coefficient de partage octanol/eau et le coefficient de partage du carbone organique [8].

Ces composés sont solides à la température ordinaire et très faiblement volatile [6]. La volatilité a tendance à décroître avec la masse molaire moléculaire, il en résulte trois groupes de HAP [7] :

- **Les volatils** : HAP constitués de deux cycles benzéniques, ils se retrouvent dans la phase gazeuse ;
- **Les semi-volatils** : HAP constitués de trois et quatre cycles benzéniques, ils sont répartis entre les phases gazeuse et particulaire;
- **Les lourds** : HAP constitués de cinq cycles benzéniques ou plus.

En fonction de leur caractère aromatique, les HAP absorbent les ultraviolets (UV) et donnent des spectres de fluorescence caractéristiques. Ils sont solubles dans de nombreux solvants organiques, mais très peu dans l'eau, leur solubilité étant inversement proportionnelle à leur masse moléculaire. Cependant, en présence de détergents et de composés émulsifiants, ou encore par adsorption sur des particules en suspension, des HAP peuvent être présents à concentration élevée dans les eaux usées ou les eaux naturelles [6].

Du point de vue chimique, les HAP donnent lieu à des réactions de substitution de l'hydrogène ou à des réactions d'addition au niveau des sites d'insaturation. Généralement, le système cyclique est conservé [6].

La plupart des HAP subissent une photo-oxydation, une réaction qui joue un rôle important dans leur élimination de l'atmosphère. La réaction de photo-oxydation la plus courante conduit à la formation d'endoperoxystériques, un endoperoxyde ne peut pas être formé par photo-oxydation du benzo(a)pyrène ; dans ce cas, il y a formation de 1,6-, 3,6- et

6,12-dione. On a découvert que la photo-oxydation est plus importante lorsque les HAP sont adsorbés que lorsqu'ils sont en solution. C'est un phénomène à prendre en compte dans l'analyse des HAP par chromatographie en couche mince, en particulier sur couche de gel de silice, où de nombreux HAP subissent une photo-oxydation rapide sous l'effet du rayonnement ultraviolet [6].

Dans l'environnement professionnel, les réactions de photo-oxydation n'ont aucune incidence sur l'élimination des HAP. Ces derniers réagissent rapidement avec les oxydes d'azote ou l'acide nitrique (HNO_3). L'antracène peut, par exemple, être oxydé en anthraquinone par le HNO_3 , ou en présence de NO_2 , un dérivé nitré par substitution de l'hydrogène. Les HAP peuvent réagir avec SO_2 , SO_3 et H_2SO_4 pour former des acides sulfiniques ou sulfoniques. Le fait que les HAP cancérigènes réagissent avec d'autres substances ne signifie pas nécessairement qu'il en résulte une inactivation de leur cancérigénicité ; au contraire, de nombreux HAP substitués sont de plus puissants cancérigènes que les composés correspondants dont ils sont issus [6].

I.6.6. Les valeurs réglementaires et recommandations de l'OMS

Les rejets en HAP sont régis par divers règlements, lois et ententes visant à protéger l'environnement et la santé humaine. Des concentrations maximales en HAP dans les eaux sont fixées par des textes réglementaires. Par exemple :

Le Décret n°2001-1220 du 20 décembre 2001, relatif aux eaux destinées à la consommation humaine, à l'exclusion des eaux minérales naturelles, impose une concentration inférieure à $0,1 \mu\text{g/l}$ pour la somme des quatre composés suivants : benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(ghi)pérylène, indéno(1,2,3- cd)pyrène. Pour le benzo(a)pyrène, la valeur limite est de $0,01 \mu\text{g/l}$ [8].

Les recommandations de l'Organisation Mondiale de la Santé imposent dans l'eau potable une teneur limite de $0,2 \mu\text{g/l}$ pour les 6 HAP de la liste présentée ci-dessus (tableau 2) (fluoranthène, benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(a)pyrène, benzo(ghi)pérylène, indéno(1,2,3, cd)pyrène, avec une valeur limite pour le benzo(a)pyrène de $0,7 \mu\text{g/l}$ [8].

I.7. Les métaux lourds

I.7.1. Définition

Les définitions des métaux lourds sont multiples et dépendent du contexte dans lequel on se situe ainsi que de l'objectif de l'étude à réaliser.

D'un point de vue purement scientifique et technique, les métaux lourds peuvent être également définis comme :

- tout métal ayant une densité supérieure à 5,
- tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du Sodium ($Z=11$),
- tout métal pouvant être toxique pour les systèmes biologiques.

Certains chercheurs utilisent des définitions plus spécifiques encore. Le géologue, par exemple, considérera comme métal lourd tout métal réagissant avec la pyrimidine (C_6H_5N).

Dans le traitement des déchets liquides, les métaux lourds indésirables auxquels on s'intéresse principalement sont : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le mercure (Hg), le nickel (Ni), le plomb (Pb), le sélénium (Se), le zinc (Zn).

Dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité sont généralement : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb), l'étain (Sn), le zinc (Zn).

Enfin, dans l'industrie en général, on considère comme métal lourd tout métal de densité supérieure à 5, de numéro atomique élevé et présentant un danger pour l'environnement et/ou pour l'homme.

Dès lors que l'on aborde la problématique des métaux lourds, il faut avoir présent à l'esprit que ces éléments se retrouvent dans notre environnement quotidien sous des formes chimiques très diverses, pouvant chacune conférer une propriété particulière (solubilité, toxicité...) au métal étudié. En effet, à côté des formes minérales les plus simples (exemple : Pb^{2+}), les métaux lourds peuvent aussi exister sous forme organique, c'est-à-dire combinés à un atome de carbone (exemple : le plomb tétraéthyl des essences) mais aussi sous forme de complexes (exemple : le salicylate de plomb, provenant de la complexation du plomb avec une substance humique des sols) ou encore sous forme de chélates (exemple : complexe de plomb-EDTA). Toutes ces formes, même si elles sont présentes en quantité minime, et quelles que soient les transformations qu'elles subissent lors de leur cheminement dans

l'environnement, doivent être prises en compte lorsque l'on étudie les métaux lourds et ceci confère à ce sujet toute sa complexité [9].

I.7.2. Le chrome

I.7.2.1. Propriétés chimique du chrome

Tableau I.5 : Les propriétés chimiques du chrome [10].

Désignation	Nombre
Numéro atomique	24
Masse atomique	52 g.mol ⁻¹
Electronégativité de Pauling	1.6
Masse volumique	7.19 g.cm ⁻³ à 20°C
Température de fusion	1875°C
Température d'ébullition	2672°C
Rayon atomique	0.127 nm
Nombre d'isotopes	5
Energie de première ionisation	651.1 kJ.mol ⁻¹
Potentiel standard	-0.71V (Cr ³⁺ /Cr)
Découverte	1797 par Vauquelin, qui l'isola l'année suivante

I.7.2.2. Forme physique et chimique

Le chrome a un poids moléculaire de 52 g/mol. La plupart des composées du chrome sont des solides à la température ambiante, quoiqu'une exception notable est le chlorure de chromyl, un composé hexavalent du chrome qui est un liquide fumant. Les états 5+ se rencontrent seulement comme intermédiaires entre les états 3+ et 6+. Les propriétés chimiques et toxicologiques du chrome diffèrent nettement selon l'état de la valence du métal. Le chrome se rencontre sous forme métallique (valence 0), et avec des valences pouvant varier de (2+) à (6+), mais seuls le trivalent (3+) et l'hexavalent (6+) se rencontrent fréquemment. Le chrome (2+) s'oxyde fréquemment et rapidement en (3+) et (4+) [11].

I.7.2.3. Certains composés communs

Tableau I.6 : Les différents composés communs du chrome [12].

Nomenclature	formule chimique	Hexavalent	Cr ⁶⁺
Bivalents	Cr ²⁺	Trioxyde de chrome	CrO ₃
Chlorure chromeux	CrCl ₂	Acide chromique	H ₂ CrO ₄
Sulfate chromeux	CrSO ₄	Chromate de sodium	Na ₂ CrO ₄
Trivalents	Cr ³⁺	Chromate de potassium	K ₂ CrO ₄
Oxyde chromique	Cr ₂ O ₃	Bichromate de sodium	Na ₂ CrO ₄
Sulfate chromique	Cr ₂ (SO ₄) ₃	Bichromate de potassium	K ₂ Cr ₂ O ₄
Minerai de chromite	FeO.Cr ₂ O ₃	Bichromate d'ammonium	(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₃

I.7.2.4. Utilisation du chrome

Le chrome, est utilisé sous forme de chromite (FeOCrO₂) dans l'industrie métallurgique et dans l'industrie chimique. On le trouve également sous la forme de ferrochrome, utilisé pour la production d'aciers inoxydables et d'alliages divers. Le chrome est également employé comme pigment pour la peinture, le caoutchouc, le papier, l'encre d'imprimerie, ou encore pour le tannage des peaux. Réalisé industriellement depuis 1920, le chromage est utilisé pour donner un aspect décoratif et assurer une bonne résistance à la corrosion atmosphérique [13].

I.7.2.5. Impacts sur la santé

On peut être exposé au chrome en respirant, en mangeant, en buvant ou par contact de la peau avec du chrome ou des composés chromés. Le niveau de chrome dans l'air et dans l'eau est en général faible. Le niveau de chrome dans l'eau potable est aussi faible en général, mais les puits d'eau contaminés peuvent contenir le chrome dangereux: le chrome (VI), le chrome hexavalent. Pour la plupart des gens, manger de la nourriture contenant du chrome(III) est la principale voie d'absorption de chrome. En effet, le chrome est présent naturellement dans beaucoup de légumes, fruits, viandes, graines et levures. Plusieurs façons de préparer ou de stocker la nourriture peuvent modifier la teneur en chrome de la nourriture. Quand la nourriture est stockée dans des réservoirs ou des boîtes en acier, les concentrations en chrome peuvent augmenter [10].

Le chrome (III) est un nutriment essentiel pour l'homme et, une carence peut provoquer des problèmes au cœur, des perturbations du métabolisme et du diabète. Mais l'absorption

excessive de chrome (III) peut aussi provoquer des problèmes de santé, par exemple des éruptions cutanées [10].

Le chrome (VI) est dangereux pour la santé, principalement pour les personnes travaillant dans l'industrie de l'acier et du textile. Les personnes qui fument du tabac ont aussi un risque plus important d'exposition au chrome [10].

On sait que le chrome (VI) a divers conséquences sur la santé. Quand il est un composé dans les produits en cuir, il peut provoquer des réactions allergiques, telles que des éruptions cutanées. Lorsqu'on le respire le chrome (VI) peut provoquer des irritations nasales et des saignements de nez [10].

Le chrome (VI) peut avoir d'autres conséquences qui sont [10]:

- Eruptions cutanées ;
- Estomac dérangé et ulcères ;
- problèmes respiratoires ;
- Système immunitaire affaiblis ;
- Dommage au foie et aux reins ;
- Altération du matériel génétique ;
- Cancer des poumons ;
- Mort.

I.7.2.6. Impact sur l'environnement

Il y a plusieurs types de chrome qui n'ont pas tous les mêmes effets sur les organismes. Le chrome pénètre dans l'air, l'eau et le sol sous les formes chrome (III) et chrome (VI) lors des processus naturels et du fait de l'activité humaine [10].

Les principales activités humaines qui augmentent les concentrations en chrome (III) sont la fabrication de l'acier, du cuir et des textiles. Les principales activités humaines qui augmentent les concentrations en chrome (VI) sont les fabriques de produits chimiques, de cuir et de textile, l'électro-peinture et autre application du chrome (VI) dans l'industrie. Ces applications augmentent principalement les concentrations en chrome de l'eau. Lors de la combustion du charbon, le chrome peut aussi se retrouver dans l'air et lors de l'évacuation des eaux le chrome peut se retrouver dans le sol [10].

La plupart du chrome de l'air se dépose finalement et finit dans l'eau ou dans le sol. Dans le sol, le chrome se lie fortement aux particules du sol et, par conséquent, il ne se déplace pas jusqu'aux eaux souterraines. Dans l'eau, le chrome est absorbé sur les sédiments et

devient immobile, seule une petite partie du chrome qui se retrouve dans l'eau finit par se dissoudre [10].

Le chrome (III) est un élément essentiel pour les organismes qui peut interrompre le métabolisme du sucre et provoquer des problèmes au cœur lorsque la dose quotidienne est trop faible. Le chrome (VI) est principalement toxique pour les organismes. Il peut altérer le matériel génétique et provoquer des cancers [10].

Les cultures possèdent un système contrôlant la consommation de chrome. Mais lorsque la quantité de chrome dans le sol augmente, cela peut mener à des concentrations plus élevées dans les cultures. L'acidification des sols influence aussi la consommation de chrome par les cultures. En général, les plantes absorbent uniquement le chrome (III). C'est peut-être le type essentiel de chrome mais lorsque les concentrations dépassent une certaine valeur, des conséquences négatives peuvent toujours se produire [10].

Le chrome n'est pas connu pour s'accumuler dans le corps des poissons, mais des concentrations élevées en chrome, du fait du rejet de produits en métal dans les eaux de surfaces peut endommager les ouïes des poissons nageant dans des eaux proches du point de rejet [10].

Chez les animaux, le chrome peut provoquer des problèmes respiratoires, une capacité plus faible à lutter contre les maladies, des défauts à la naissance, une infertilité ou la formation de tumeurs [10].

I.7.3.Le plomb

I.7.3.1.Les propriétés chimiques

Tableau I.7 : Les différentes propriétés chimiques du plomb [10]

Désignation	Nombre
Numéro atomique	82
Masse atomique	207.2 g.mol ⁻¹
Electronégativité de Pauling	1.8
Masse volumique	11.34 g.cm ⁻³ à 20°C
Température de fusion	327 °C
Température d'ébullition	1755°C
Rayon atomique (vander waals)	0.154 nm
Rayon ionique	0.132 nm (+2) ; 0.084 nm (+4)
Isotopes	4
Energie de première ionisation	715.4 kJ.mol ⁻¹
Energie de deuxième ionisation	1450.0 kJ.mol ⁻¹
Energie de la troisième ionisation	3080.7 kJ.mol ⁻¹
Energie de la quatrième ionisation	4082.3 kJ.mol ⁻¹
Energie de la cinquième ionisation	6608 kJ.mol ⁻¹
Potentiel standard	-0.13 V (Pb ⁺ /Pb) ; -1.5 V (Pb ²⁺ /Pb ⁺)
Découverte	Le plomb est l'un des plus vieux éléments connus.

I.7.3.2.Formes physiques et chimiques

La plupart des composés du plomb sont des solides à la température ambiante, et les sels de cet ion complexe sont plus solubles dans l'eau que PbO et Pb(OH)₂ [14]. Il est présent habituellement aux degrés d'oxydation (+1) et (+2). L'addition de plomb au ciment a été étudiée, il provoque le retard de la prise pendant l'hydratation du ciment [15], le plomb précipite sous forme de sulfate sous différentes formes d'oxydes [10].

I.7.3.3. Certains composés communs

Tableau I.8 : Certains composés communs du plomb [10].

Nomenclature chimique	formule	L'ion de plomb hydraté	$\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})^{2+}$
Bivalent	Pb^{2+}	Tétravalent	Pb^{4+}
Oxyde de plomb	PbO	Hydroxyde de plomb	PbOH^+
Carbonate de plomb	PbHCO_3	Hydroxyde de plomb	$\text{Pb}(\text{OH})_2$
Bicarbonate de plomb	$\text{PbH}(\text{CO}_3)_2^{2-}$	Hydroxyde de plomb hydraté	$\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})\text{OH}^-$

I.7.3.4. Utilisation du plomb

La fabrication des accumulateurs constitue la principale utilisation du plomb (environ 50 % de la consommation totale). Les caractères d'imprimerie, les gaines de câbles électriques et les tuyaux pour les canalisations d'eau et de gaz constituaient des marchés importants qui ont considérablement diminué. D'autres comme les bandes et les tables de plomb laminé pour les couvertures et l'insonorisation dans le bâtiment, le plomb de chasse, les capsules de bouteilles et les métaux d'apport pour soudures se maintiennent ou éventuellement progressent. Les plaques de plomb sont utilisées dans la lutte contre la corrosion (industrie chimique) et dans la protection contre les rayonnements (installations utilisant les rayons X ou γ , énergie nucléaire). Le plomb entre dans la composition de nombreux alliages à bas point de fusion et d'alliages antifriction (avec de l'étain ou du cuivre). Les composés chimiques du plomb sont importants pour leurs applications industrielles: matière active des accumulateurs, cristallerie, verrerie technique (tubes de télévision), fabrication des pigments, de peintures anticorrosion, de stabilisants pour les plastiques, de glaçures pour les céramiques et les poteries, etc. Les additifs à base de plomb (plomb tétraéthyle) ont joué un rôle important dans l'industrie des carburants grâce à leurs propriétés antidétonantes, mais sont de moins en moins employés à cause de la pollution atmosphérique qu'ils engendrent [13].

Les principales sources de plomb se trouvent en Australie, aux Etats-Unis, au Canada, au Mexique, au Pérou et en Russie. Les Etats-Unis consomment la moitié de la production mondiale. Le plomb est le métal non ferreux le plus récupéré et recyclé [13].

I.7.3.5. Impact sur la santé

Le plomb est un métal mou qui a eu beaucoup d'application au fil des années. Il a été largement utilisé depuis 500 ans av-JC dans les produits en métaux, les câbles, les tuyaux mais aussi dans les peintures et les pesticides. Le plomb est l'un des quatre métaux les plus nocifs pour la santé. Il peut pénétrer dans le corps humains lors de l'ingestion de nourriture (65%), d'eau (20%) ou par l'air (15%). Les aliments tels que les fruits, les végétaux, les viandes, les graines, les produits de la mer, les boissons sans alcool. La fumée de cigarette contient aussi des petites quantités de plomb. Le plomb peut pénétrer dans l'eau (potable) lors de la corrosion des tuyaux. Ce phénomène est plus susceptible de se dérouler lorsque l'eau est légèrement acide. C'est pourquoi les systèmes municipaux de traitement de l'eau doivent maintenant effectuer un ajustement du pH de l'eau pour les eaux destinés à la consommation [10].

Le plomb peut avoir plusieurs effets indésirables, tels que [10]:

- Perturbation de la biosynthèse de l'hémoglobine et l'anémie ;
- Augmentation de la pression artérielle ;
- Problèmes aux reins ;
- Fausses couches ;
- Perturbation du système nerveux ;
- Dommages au cerveau ;
- Déclin de la fertilité des hommes (problèmes au niveau de sperme) ;
- Capacités d'apprentissage des enfants diminuées ;
- Perturbation du comportement des enfants : agressivité, comportement impulsif, hyperactivité ;
- Le plomb peut entrer dans le fœtus par l'intermédiaire du placenta de la mère et de ce fait causer des problèmes sérieux sur le système nerveux et le cerveau du bébé.

I.7.3.6. Impacts sur l'environnement

Le plomb est présent naturellement dans l'environnement. Cependant, la plupart des concentrations en plomb que l'on trouve dans l'environnement sont le résultat de l'activité humaine. A cause de l'utilisation du plomb dans l'essence un cycle non naturel du plomb a été créé. Le plomb est brûlé dans des moteurs des voitures, ce qui crée des sels de plomb (chlorures, bromures, oxydes). Ces sels de plomb pénètrent dans l'environnement par l'intermédiaire des fumées d'échappement des voitures. Les plus grandes particules retombes

au sol immédiatement et polluent les sols ou les eaux de surface, les plus petites particules parcourent de longues distances dans l'air et restent dans l'atmosphère. Une partie de ce plomb retombe sur terre lorsqu'il pleut. Ce cycle du plomb provoqué par les productions de l'homme est beaucoup plus étendu que le cycle naturel du plomb. De ce fait la pollution au plomb est un problème mondial. Il n'ya seulement l'essence au plomb qui augmente les concentrations dans l'environnement, d'autres activités tel la combustion des combustibles, les procédés industriels et la combustion des déchets solides, y contribuent aussi. Le plomb peut se retrouver dans l'eau et les sols lors de la corrosion des tuyauteries en plomb des systèmes de transport d'eau et lors de l'usure des peintures au plomb. Le plomb ne peut être détruit, il peut seulement changer de forme. Le plomb s'accumule dans le corps des organismes aquatiques et ceux du sol et par conséquent souffrent des conséquences d'un empoisonnement au plomb. Chez les crustacés ces effets se font ressentir même si de très petites concentrations de plomb sont présentes. Les fonctions du phytoplancton sont perturbées lorsque le plomb est présent. Le phytoplancton est une source importante d'oxygène dans les mers et beaucoup d'animaux marins plus gros s'en nourrissent. C'est pourquoi on commence à se demander si la pollution au plomb peut influencer les équilibres mondiaux. Les fonctions du sol sont perturbées par l'intervention du plomb, spécialement près des routes et des terres agricoles, où les concentrations extrêmes peuvent être présentes. Les organismes du sol souffrent alors aussi de l'empoisonnement au plomb. Le plomb est un produit chimique particulièrement dangereux car il peut s'accumuler dans des organismes individuels, mais aussi dans la chaîne alimentaire toute entière [10].

I.7.4. Le Baryum

I.7.4.1. Propriétés chimiques

Tableau I.9 : Les propriétés chimiques du baryum [10].

Masse atomique	137,33 g.mol ⁻¹
Electronégativité de Pauling	0,9
Masse volumique	3,5 g.cm ⁻³ à 20°C
Température de Fusion	725 °C
Température d'ébullition	1640 °C
Rayon atomique (Van der Waals)	0,222 nm
Rayon ionique	0,135
Isotopes	7
Energie de première ionisation	502,7 kJ.mol ⁻¹
Energie de deuxième ionisation	965 kJ.mol ⁻¹
Potentiel standard	- 2,90 V
Découverte :	En 1791 par Hope qui identifia le baryum dans un minerai. Davy l'isola de la baryte en 1808.

I.7.4.2. Formes physiques et chimiques

Le baryum est présent comme élément trace dans la roche ignée et dans la roche sédimentaire. Bien qu'on ne le retrouve pas à l'état libre dans la nature, il est présent dans un certain nombre de composés, dont les plus courants sont la barytine (BaSO₄) et, dans une moindre mesure, la withérite (BaCO₃) [16].

L'acétate, le nitrate et les halogénures de baryum sont hydrosolubles, mais le carbonate, le chromate, le fluorure, l'oxalate, le phosphate et le sulfate sont assez peu solubles. La solubilité des composés du baryum augmente avec la diminution du pH [16]. Les composés organométalliques du baryum forment des ions et s'hydrolysent dans l'eau [17]. La concentration des ions baryum dans les systèmes aquatiques naturels est limitée par la présence des anions naturels comme les sulfates et les carbonates et par l'adsorption possible des ions baryum sur les oxydes et les hydroxydes métalliques [18].

I.7.4.3.Utilisation

Les composés du baryum trouvent une grande variété d'applications industrielles. Ils servent dans l'industrie textile, dans l'industrie des plastiques et du caoutchouc ainsi que dans l'industrie de l'électronique [19].

On les utilise également dans la fabrication de nombreux produits : glaçages et émaux pour céramique, verre, papier, additifs (lubrifiants), produits pharmaceutiques et produits cosmétiques. La barytine fait l'objet d'une grande utilisation dans l'industrie pétrolière et gazière comme agent mouillant dans les boues de forage [19].

I.7.4.4.Impact sur la santé

Le baryum n'est pas considéré comme un élément essentiel dans la nutrition humaine [20].

Les sels solubles de baryum sont fortement toxiques par suite d'une exposition aiguë. À concentration élevée, le baryum provoque une forte vasoconstriction du fait qu'il stimule directement les muscles des artères, il accroît le péristaltisme du fait qu'il stimule violemment les muscles lisses et il entraîne des convulsions et la paralysie du fait qu'il stimule le système nerveux central. Selon la dose et la solubilité du sel de baryum en cause, la mort peut survenir en l'espace de quelques heures ou de quelques jours [21].

I.7.4.5. Effet sur l'environnement

Le baryum est un métal blanc argenté qui peut être trouvé dans l'environnement, où il existe naturellement. Il y est présent en combinaison avec d'autres produits chimiques tels que le soufre, le carbone et l'oxygène [10].

Les composés du Baryum sont utilisés par les industries du pétrole et du gaz dans les boues de forage. Les boues de forage simplifient le forage dans les roches en lubrifiant la foreuse [10].

Les composés de Baryum sont aussi utilisés pour faire des peintures, des briques, des tuiles, des verres et du caoutchouc. A cause de l'utilisation intensive du baryum dans l'industrie, des quantités importantes de baryum ont été ajoutées dans l'environnement. Par conséquent, dans certains lieux, les concentrations de baryum dans l'air, l'eau et le sol peuvent être plus élevées que les concentrations que l'on trouve naturellement [10].

Le baryum pénètre dans l'air lors des procédés d'exploitation minière, de raffinage, et lors de la production des composés de baryum. Il peut aussi se retrouver dans l'air lors de la combustion du charbon et du pétrole [10].

Certains composés du baryum qui sont libérés lors des procédés industriels se dissolvent facilement dans l'eau et on peut les trouver dans les lacs, les fleuves et les rivières. Comme ils sont solubles dans l'eau, ces composés peuvent parcourir de longues distances [10].

Lorsque les poissons et autres organismes aquatiques absorbent les composés de baryum, le baryum s'accumule dans leur corps. Les composés de baryum qui sont persistant restent en général à la surface des sols ou dans les sédiments au fonds des eaux. En général, on trouve des niveaux faibles de baryum dans les sols, ces niveaux peuvent être plus élevés dans les sites de déchets dangereux [10].

Chapitre II
Procédé de traitement
et analyses physico-
chimiques

Chapitre II

II. La flottation

II.1. Définition et principe

La flottation est un procédé physico-chimique utilisée pour séparer des particules solides ou liquides (phase dispersée) d'une phase liquide (phase continue). Dans le traitement des eaux usées, la flottation est un procédé de séparation solide-liquide [22].

La flottation est un phénomène basé sur les propriétés hydrophiles et hydrophobes des surfaces au cours de laquelle trois composantes interagissent : l'eau, les bulles d'air et les particules solides [23].

Les particules solides que l'on désire séparer, et qui doivent être idéalement constituées d'une seule phase, sont mises en suspension dans l'eau. Le principe de la flottation consiste à injecter l'air dans le système, afin d'effectuer le transport sélectif des particules hydrophobes. Le système est constitué d'une pulpe traitée avec certains réactifs chimiques afin de rendre hydrophobe la surface de certains solides qu'elle contient, de façon à ce qu'elle ait une plus grande affinité pour l'air que pour l'eau. L'entraînement des particules hydrophobes à la surface de la cellule de flottation ; où ces agglomérats sont retenus dans une mousse (le concentré) qui est ensuite évacuée du procédé par déverse ou raclage, s'effectue grâce à leur fixation sur des bulles d'air suite à des collisions. Les particules hydrophiles restent quant à elles en suspension dans la pulpe [22]. La figure I.2 illustre la fixation des particules hydrophobes aux bulles d'air [24].

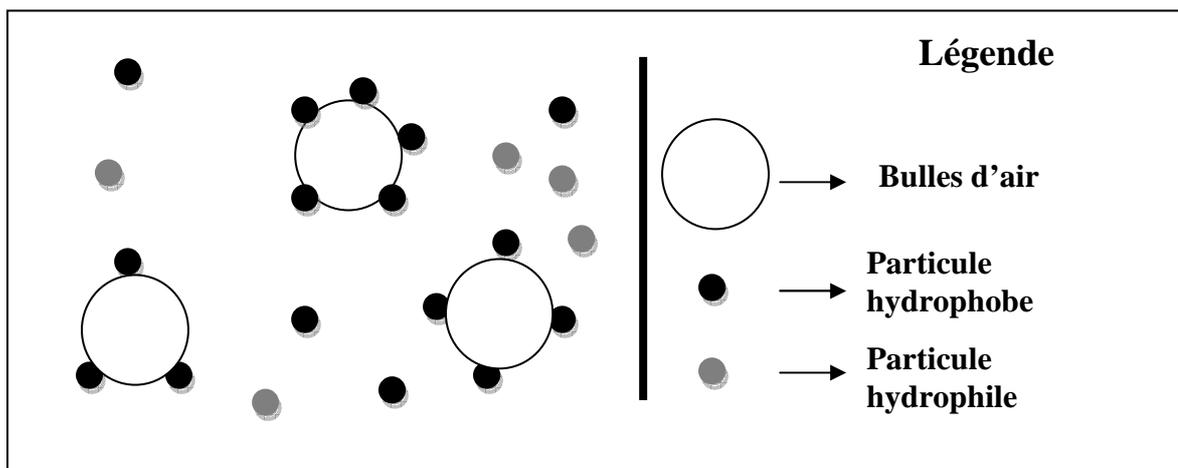


Figure II.1 : Fixation des particules hydrophobes aux bulles d'air [24].

II.2. Différents types de flottation

Deux grands types de flottation peuvent être distingués suivant le diamètre des bulles d'air utilisées pour effectuer la séparation [25].

3. La flottation à l'air induit (FAI)

Utilisé surtout en minéralurgie, mais pas couramment dans le domaine du traitement des eaux, excepté dans le domaine pétrolier et dans les traitements primaires d'eaux résiduelles [25].

La dispersion d'air sous forme de bulles peut être réalisée par :

- **Agitation mécanique** : l'air est introduit dans la cellule sous le rotor d'une turbine par une conduite. Une forte agitation turbulente peut créer des bulles de 0.2 à 2 mm de diamètre. La vitesse ascensionnelle est d'environ 200 mm/s [25] ;
- **Distributeurs poreux** : l'air est introduit en traversant des orifices, par exemple des membranes souples percées ou des matériaux céramiques poreux. Les bulles créées sont relativement grosses (diamètre allant de 2 à 4 mm) [25].

4. La Micro-flottation

Ce procédé repose sur la production de fines bulles afin d'augmenter la concentration en bulles et de garder une faible vitesse ascensionnelle des bulles, à cette condition, le rendement de séparation est maximal [26].

Les fines bulles peuvent être produites par les méthodes suivantes :

- **Flottation à air dissous (DAF)** : elle consiste à saturer l'eau en air sous une pression de 3 à 6 bar et à détendre ensuite brutalement l'eau par retour à la pression atmosphérique pour provoquer l'apparition spontanée d'un véritable « lait de microbulles », qui, mélangé aux matières en suspension préalablement coagulées ou floculées, provoquera leur flottation [24].
- **Flottation électrique** : c'est une technique de séparation analogue à la flottation à air dissous, mais à la différence que les microbulles sont produites par électrolyse de l'eau à traiter au moyen d'électrodes appropriés. Ce procédé présente l'intérêt d'assurer l'homogénéité du flux tant de point de vue de la dimension (50 à 100 μm) des bulles

que de leur répartition spatiale. Le débit gazeux obtenu est réglable à volonté puisqu'il est proportionnel à la quantité d'électricité fournie à la cellule [24].

- **Flottation chimique** : elle est souvent utilisée pour le traitement des eaux usées. Suivant la nature de l'effluent, les bulles peuvent être obtenues à partir de la fermentation des matières organiques ou de l'acidification d'une solution de carbonates ou de bicarbonates [25].

II.3. Les réactifs de flottation

Afin d'augmenter l'efficacité de la flottation, des réactifs chimiques agissant sur les propriétés de surface des solides de différentes manières sont ajoutés. Il s'agit des agents collecteurs, moussants, activants et des déprimants [27].

Les collecteurs jouent sur l'hydrophobicité des surfaces des solides et est probablement le réactif le plus critique, tandis que les déprimants les rendent hydrophiles contrairement aux activants qui augmentent l'efficacité de ces collecteurs. Enfin, les moussants permettent de stabiliser la mousse formée. Les collecteurs et les agents moussants sont ce qu'on appelle des surfactants [27].

4. Les collecteurs :

Les collecteurs sont des molécules amphiphiles possédant une entité hydrophile (tête polaire) et une entité hydrophobe (queue non polaire), leur rôle principal est de diminuer la stabilité de la couche hydratée favorisant ainsi l'attachement des bulles à la surface des particules [27].

- La tête hydrophile (polaire) peut comporter des groupes fonctionnels divers tels que des acides, des alcools, des esters, des thiols, des sulfates, des sulfonates...etc [27].
- La tête hydrophobe (non polaire) est formée d'une longue chaîne d'hydrocarbures, de fluorocarbure ou de siloxanes [27].

On classe les collecteurs en deux catégories : les collecteurs polaires et les collecteurs non polaires. Les collecteurs polaires peuvent également être classés selon leur caractère ionique ou non ionique :

1. Les collecteurs polaires non ioniques : souvent très peu solubles dans l'eau et ont, par conséquent, un domaine d'application en flottation très réduit [28].

2. Les collecteurs polaires ioniques : sont des molécules très complexes ayant une structure hétéropolaire ; qui inclut une portion polaire et une autre non polaire [29]:

2.1. La portion polaire : adsorbée par réactions chimiques (adsorption chimique) avec les ions à la surface du matériel ou par attractions électrostatiques (adsorption physique) sur la surface du « minéral ».

2.2. La portion non polaire (organique) : augmente le caractère hydrophobe du minéral.

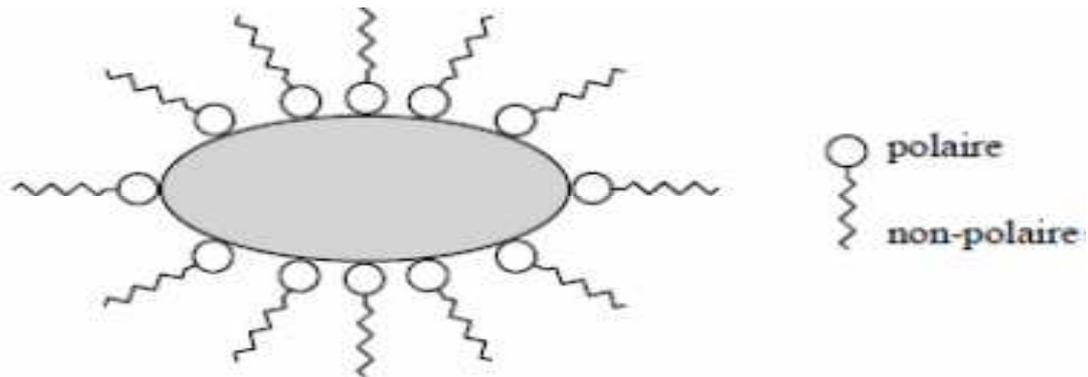


Figure II.2 : Mode d'action d'un collecteur [29].

5. Les moussants

Les moussants, sont des réactifs organiques solubles dans l'eau ; tout comme les collecteurs du fait qu'ils sont hétéropolaires, qui interviennent à l'interface liquide/gaz. Ils ont trois fonctions essentielles [22].

1- La première fonction est de créer des interfaces liquide-gaz importantes. Au cours de l'ascension dans la cellule de flottation, les fines bulles diffusent dans les plus grosses. Les bulles d'air dispersées dans les pulpes, en présence de moussant, sont beaucoup plus petites : de 0,1 à 1 mm (0,5 mm en moyenne). Elles ont une forme très voisine d'une sphère (en raison de la très grande élasticité de leur surface que leur confère le tensioactif adsorbé), alors qu'en l'absence de moussant, les bulles ont des formes allongées. La forme intervient sur la vitesse d'ascension des bulles dans les pulpes, qui est d'autant plus faible que la forme se rapproche de celle d'une sphère pour un volume donné. Enfin, l'aire globale de l'interface liquide-gaz augmente avec la finesse des bulles [22].

- 2- La deuxième fonction consiste à faciliter la fixation à l'interface liquide-gaz des particules collectées, par coadsorption avec le collecteur. Le revêtement collecteur se trouverait donc plus solidement adsorbé [22].
- 3- La troisième fonction est de donner une écume (mousse + particules) pseudo-stable au-dessus de la cellule de flottation. L'écume sert de milieu de séparation des particules solides que l'on veut récupérer de celles qui ne flottent pas. Son rôle mécanique est essentiel. Elle a également, suivant sa hauteur, un rôle de concentration secondaire. En raison de la grande turbulence existant dans la cellule de flottation et des courants parasites qui existent dans les traînées des particules et des bulles qui pénètrent dans l'écume, une certaine quantité de particules hydrophiles est entraînée mécaniquement. Ces particules retombent dans la pulpe, drainées par le courant d'eau descendant de la partie supérieure de l'écume et provenant de la rupture des films d'eau composant les bulles d'air, dans des conditions de faible turbulence [22].

Les propriétés moussantes sont liées à la longueur de la chaîne hydrocarbonée de l'agent tensioactif, bien que comprenant au moins six atomes de carbone, soit suffisamment courte pour ne pas avoir de propriétés collectrices. Les groupes polaires pour ces moussants sont de type : hydroxyle ($-OH$) ; sulfate ($-OSO_3H$) ; carboxyle ($-COOH$) ; amine ($-NH_2$) ; carbonyle ($-C=O$) [22].

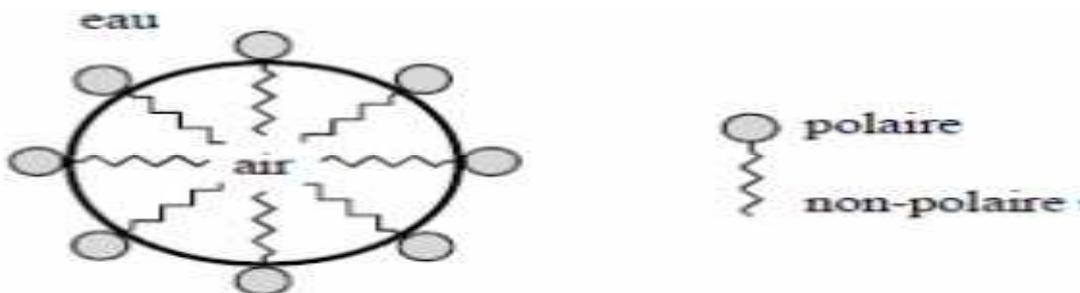


Figure II.3 : Mode d'action d'un moussant [28].

6. Modulateurs (régulateurs)

Ils sont utilisés pour modifier l'action d'un collecteur, soit en intensifiant, soit en réduisant son effet hydrophobe sur la surface minérale, c'est-à-dire en faisant son action plus sélective. Ils se classifient en activateurs, déprimants et régulateurs de pH [30].

6.1. Les activants

Les activants sont généralement des sels solubles qui s'ionisent en milieu aqueux. Les ions en solution réagissent avec les surfaces pour favoriser l'adsorption du collecteur. Les activants sont utilisés lorsque les collecteurs et les moussants ne parviennent pas à accomplir la flottation adéquatement. Comme dans le cas des collecteurs et des déprimants, l'activité des activants varie en fonction du pH du milieu [30].

6.2. Les déprimants

Les déprimants sont des composés inorganiques dont l'action consiste habituellement à enduire les surfaces d'une façon sélective dans le but de les rendre plus hydrophiles et de diminuer leur affinité pour les collecteurs. L'utilisation des déprimants augmente la sélectivité de la flottation en prévenant la flottation des particules indésirables. L'activité des déprimants varie en fonction du pH de la pulpe [30].

6.3. Les régulateurs pH

Dans le cadre des applications minéralurgiques, le pH de la pulpe est pratiquement toujours une variable importante dont il faut tenir compte et qu'il faut contrôler. En effet, il est important de réaliser que la sélectivité et l'efficacité d'une séparation par flottation dépendent dans une large mesure du pH de la pulpe puisque les différents agents chimiques (collecteurs, etc...) ont une efficacité variable selon le pH. Il faut donc non seulement s'assurer d'utiliser les bons agents chimiques à des concentrations adéquates, mais en plus il faut s'assurer que le pH soit contrôlé et qu'il permette ainsi une performance optimale du procédé. En fait, il existe un équilibre très fragile entre les concentrations des différents agents chimiques et le pH. Le plus souvent, la flottation se fait en milieu basique, car la plupart des collecteurs sont stables dans ces conditions et parce que cela minimise la corrosion des équipements. Les principaux produits utilisés afin de contrôler le pH sont la chaux hydratée, le carbonate de sodium, l'hydroxyde de sodium et l'ammoniac [31].

II.4. Paramètres influençant la performance de la flottation

La performance de la flottation se résume en la capacité de formation d'agrégats dus à la collision et l'adhésion des particules et des bulles d'air. Pour un fonctionnement optimal de la flottation, des paramètres sont à prendre en considération :

- 1. Le diamètre des particules :** en procédant à un conditionnement chimique préalable des effluents moyennant l'apport de produits coagulants et floculants [24] ; les particules de petit diamètre flottent difficilement que les particules de diamètre

moyen. Lorsqu'on augmente le diamètre des particules, leur récupération atteint un maximum entre 10 et 100 μm [32].

- 2. Diamètre des bulles :** la taille des bulles est fonction de la taille des substances contaminantes. A masse volumique égale, les particules les plus grosses requièrent des bulles volumineuses [33]. Comme pour les particules, l'augmentation du diamètre des bulles favorise les collisions mais la surface disponible pour l'adhésion des particules hydrophobes diminue [34].
- 3. Débit d'alimentation en gaz :** l'augmentation du débit d'alimentation en gaz permet d'accroître le nombre de bulles et par conséquent les collisions. Néanmoins, il existe une valeur critique de débit à ne pas dépasser pour éviter le phénomène de coalescence, lequel entraîne une diminution de l'aire interfaciale liquide-gaz disponible pour l'adhésion des particules hydrophobes [34].
- 4. Vitesse du gaz :** la stabilité de la mousse dépend de la vitesse du gaz utilisée pour former les bulles ; plus la vitesse du gaz augmente, plus la quantité de collecteur nécessaire pour obtenir une mousse stable diminue et plus la qualité de séparation augmente [35].
- 5. La différence de densité :** celle-ci dépend toujours de la nature de la particule à séparer, mais il est possible d'incorporer une certaine quantité d'air ou de gaz à cette particule ou au floc formé, de façon à provoquer une diminution de la masse volumique apparente de l'agglomérat ainsi constitué qui permettra à l'attelage «air-floc » de se séparer avec une vitesse ascensionnelle beaucoup plus élevée [24].
- 6. Le temps de résidence de la pulpe :** la durée d'agitation avant la flottation et après l'ajout du surfactant agit directement sur la flottation, outre le temps d'agitation, sa capacité influence aussi la flottation. Une agitation dans ces conditions favorise la collision entraînant ainsi une bonne adsorption entre les bulles et les particules [32]. Par contre, un brassage intense provoque le détachement de ces mêmes particules [36].
- 7. Le pH :** le pH influence grandement la flottation, car il agit directement sur le collecteur en l'activant ou le déprimant. La sélectivité de la séparation des complexes est très dépendante de l'équilibre entre la concentration des réactifs et le pH [37].

8. La longueur de la chaîne des surfactants : pour un agent moussant ou un collecteur plus la longueur de la chaîne non polaire est importante, meilleure sera l'adsorption à l'interface et ainsi la séparation. Des chaînes de 12 à 18 atomes de carbone sont habituellement utilisées. Celles-ci sont assez solubles pour être dissoutes dans la phase aqueuse mais ce, uniquement lorsqu'elles sont attachées à un groupement très polaire [34].

9. La concentration des surfactants :

- Les moussants sont utilisés pour stabiliser les bulles d'air en diminuant la tension à l'interface air-eau. Une augmentation trop importante de la concentration de moussant entraîne une diminution de la taille des bulles d'air ; les petites bulles, initialement très instables, deviennent de plus en plus stables à mesure que l'on ajoute du moussant [34].
- Pour les collecteurs, plus on augmente leur concentration, plus l'efficacité de la flottation est moindre ; une trop grande concentration provoque l'apparition d'une seconde couche sur la particule. De cette façon, la particule rendu hydrophobe redeviendra hydrophile et aura de la difficulté à flotter [34].

II.5. La flottation des matières organiques

Dans le cas de la flottation de composés organiques, un prétraitement est requis pour décoller ces particules hydrophobes des autres particules. Ce prétraitement peut être effectué en présence de chaleur, ou de surfactants [38]. L'ajout de surfactants permet d'augmenter l'hydrophobicité des composés organiques, donc de renforcer le caractère hydrophobe de la surface des contaminants organiques (Figure I.3) [38].

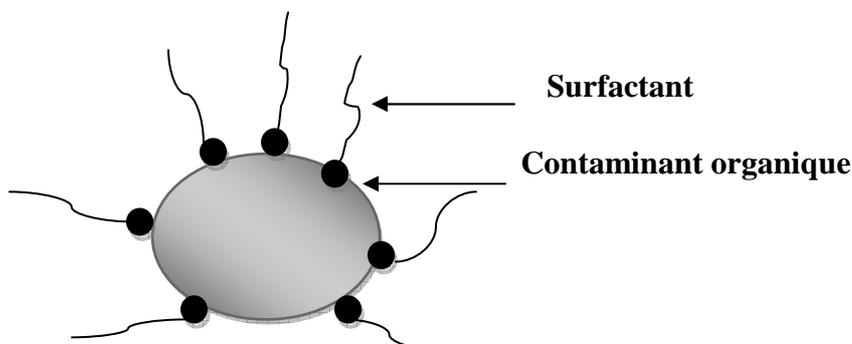


Figure II.4: Adsorption des molécules de surfactant sur un contaminant organique [38].

II.6.La flottation des minéraux

La flottation des minéraux, met à profit les différences existant entre leurs propriétés superficielles dans une solution aqueuse et en présence d'air [39].

La pulpe (solide-eau) est conditionnée avec un réactif chimique (collecteur), dont le rôle est de rendre hydrophobe la surface du minéral à flotter. On obtient une action sélective du collecteur en faisant appel à des déprimants et activants, qui modifient son affinité pour certaines surfaces minérales [39].

La pulpe ainsi conditionnée est introduite dans des réacteurs munis d'agitateurs aérés (cellules de flottation) ou d'injecteurs d'air (colonne de flottation) ou d'électrodes (électroflottation) générant des bulles d'air et les dispersant. Les particules rendues hydrophobes se fixent à la surface des bulles qui constituent un vecteur de transport grâce à leur mouvement ascensionnel vers la surface libre de la pulpe. On obtient ainsi une mousse surnageante chargée en solides, appelée écume. La taille des bulles (et en cela l'aire interfaciale liquide-air) et la durée de vie de la mousse sont stabilisés par l'addition d'un moussant. Le liquide entraîné est drainé par gravité à l'intérieur même de la mousse, laquelle est recueillie par débordement [39].

II.7.Equipements

II.7.1.Cellule de flottation

- **Description**

Les cellules de flottation sont des cuves en acier inoxydable de diverses formes et équipées d'un mécanisme d'agitation servant également à l'aération.

Une cellule de flottation (La figure I.4) comporte trois zones [40]:

1. La zone de mélange ; où réside la pulpe aérée qui correspond au mélange de la solution aqueuse, du solide et de l'air, est le siège de la formation des agrégats particules-bulles suite au contact entre les particules et l'air.
2. La zone de flottation ; où se trouve aussi la pulpe aérée, est caractérisée par l'ascension des agrégats formés.

3. La zone d'écumage est celle où la mousse formée concentrée en les particules à éliminer est récupérée.

- **Mode de fonctionnement**

Les cellules de flottation traditionnelle ne sont utilisées en mode unique en générale que dans les laboratoires. En industrie, plusieurs cellules sont montées en série. Le rejet de la première cellule constitue alors l'alimentation en pulpe de la seconde cellule et ainsi de suite. Le concentré est récupéré au niveau de chaque cellule par écumage de la mousse formée et le rejet est récupéré dans la dernière cellule [40]

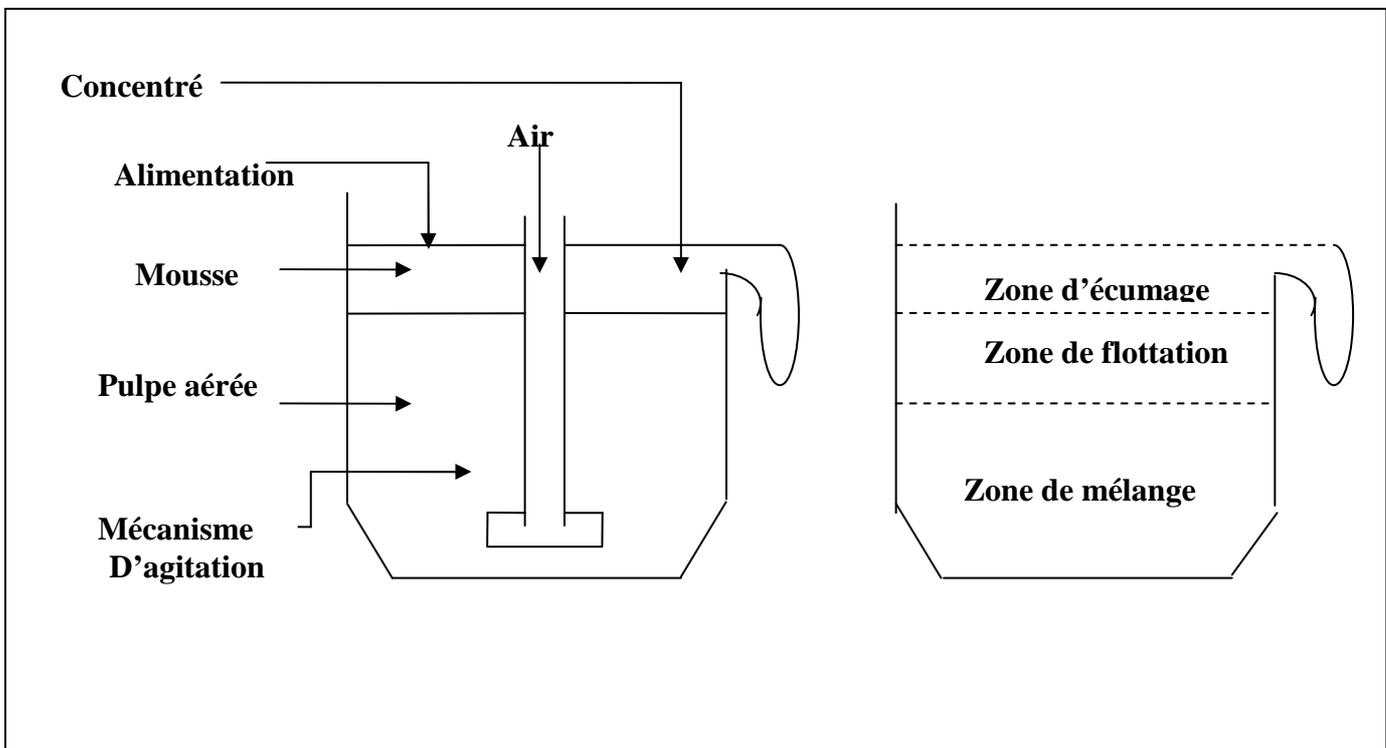


Figure II.5 : Coupe verticale d'une cellule de flottation [40].

II.7.2.Colonne de flottation

- **Description**

Les colonnes de flottation sont de forme prismatique et leur section peut être circulaire ou carrée. Elles se découpent en deux zones (La figure I.5) [40]:

1. La zone de la pulpe ; également appelée zone de collision ou de récupération, est le siège de collision entre les particules et les bulles d'air qui vont à cotre courant.
2. La zone de la mousse ; aussi désignée sous le terme de zone de lavage ou d'amélioration de la teneur, est l'endroit où s'accumule les agrégats particules-bulles formés. Et c'est aussi dans cette zone que l'eau de lavage est injectée. Elle peut être décomposée en trois sections :
 - 2.1.La section de coalescence où la mousse se forme.
 - 2.2.La section de compaction où la coalescence des agrégats est plus lente.
 - 2.3.La section d'asséchage ; située au dessus de l'alimentation en eau.

- **Mode de fonctionnement**

L'alimentation de la pulpe après conditionnement, s'effectue latéralement aux deux tiers à partir du bas de la colonne. Le rejet est soutiré par le bas et le concentré est récupéré sous forme de mousse par débordement dans la partie haute. L'air est injecté par l'intermédiaire de distributeurs situés à la base de la colonne et de l'eau de lavage est pulvérisée juste au-dessous de la limite supérieure de la couche de mousse [40].

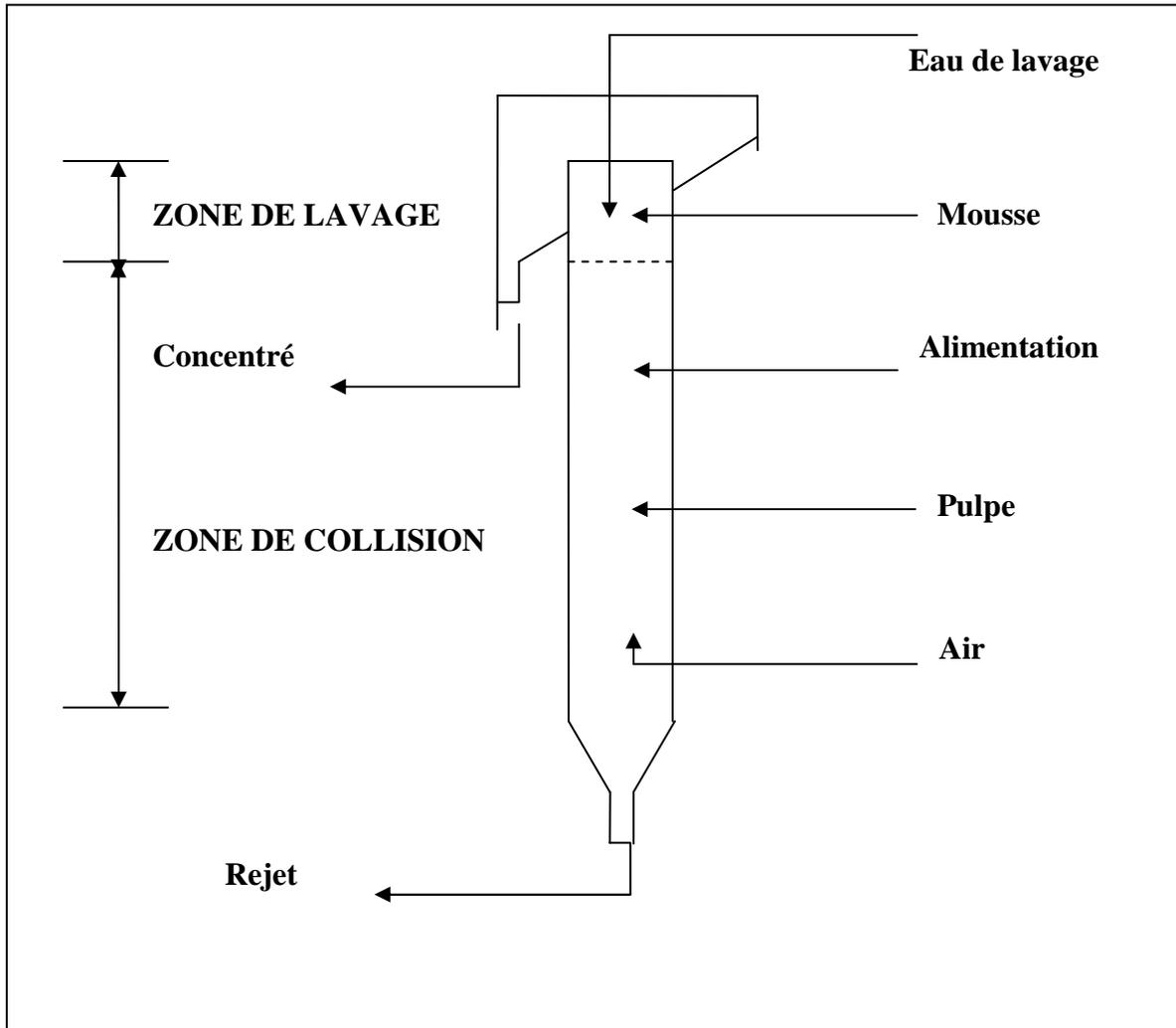


Figure II.6 : Coupe verticale d'une colonne de flottation traditionnelle [40].

II.7.3. Comparaison entre la cellule et la colonne de flottation

Outre les caractéristiques physiques, le débit d'air et le débit d'eau, sont les deux paramètres fondamentaux qui différencient une cellule de flottation à une colonne de flottation. Avec une colonne de flottation, on peut contrôler le débit d'air injecté au sein de la pulpe, car l'injection se fait par l'intermédiaire de diffuseurs d'air et non par subaération comme dans une cellule. Une colonne de flottation possède un système de lavage contrairement à une cellule de flottation, qui permet d'éviter l'entraînement parasite et favorise la pureté du concentré [40].

Le schème ci dessous représente le principe de flottation :

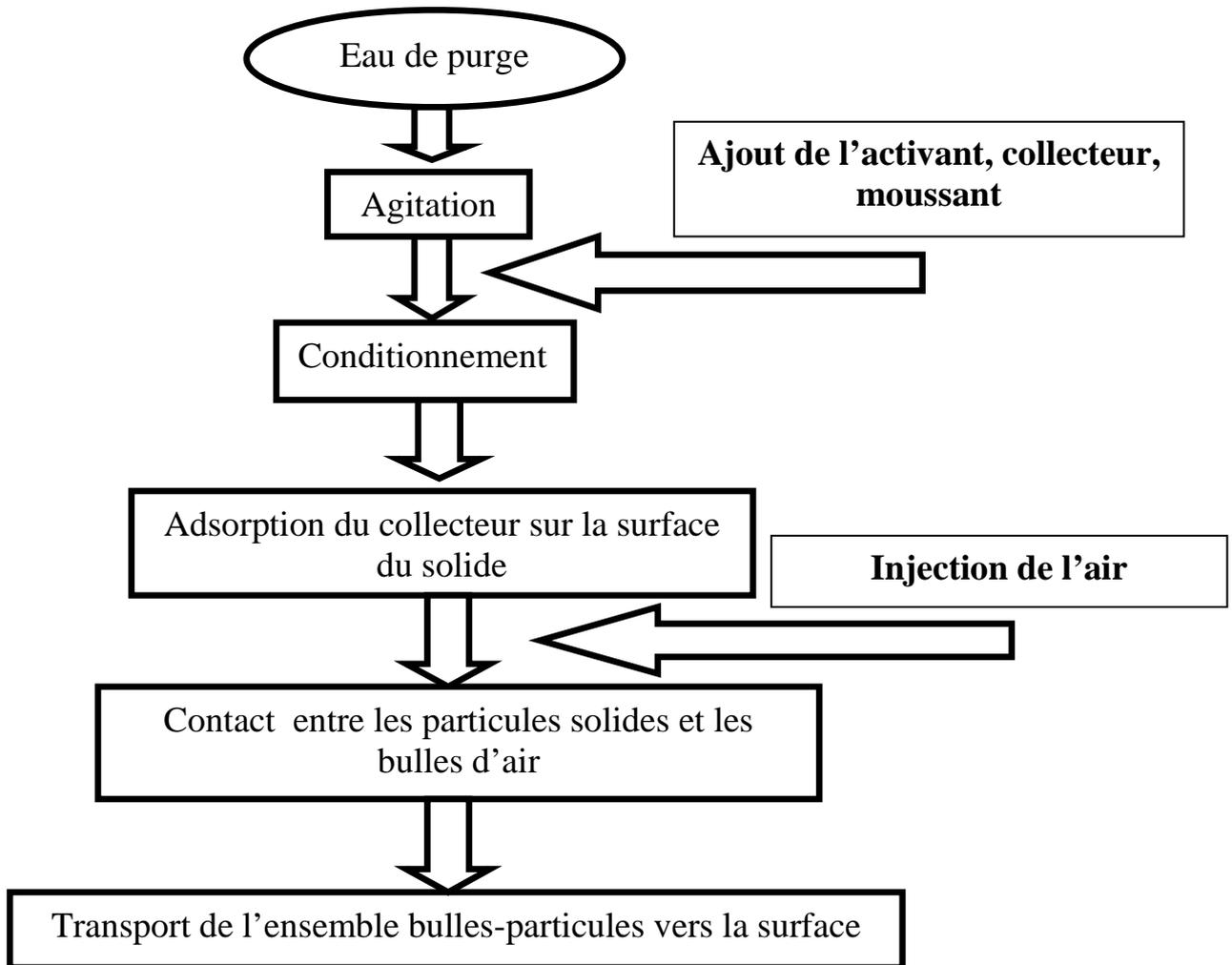


Figure II.7 : Principe de la flottation [40].

II.8.Méthodes physico-chimiques d'analyse

II.8.1.Méthodes Physiques

II.8.1.1.La Diffractométrie des Rayons X (DRX)

- **Définition**

La diffractométrie de rayons X est l'une des méthodes d'analyse physico-chimique les plus utiles et les plus répandues, pour l'identification de la matière cristallisée [41].

- **Principe**

La diffraction des rayons X consiste à appliquer un rayonnement de la longueur d'onde ($0.1 < \lambda < 10\text{nm}$) sur un échantillon argileux orienté ou non. On utilise un rayonnement électromagnétique en cuivre dont la longueur d'onde est $\lambda_{\text{K}\alpha 1} = 1,542 \text{ \AA}$. Ce rayonnement pénètre le cristal, il y a absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes, avec émissions de radiations dans toutes les directions. Les radiations émises par des plans atomiques qui sont en phase, vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté [40].

La condition pour que les radiations soient en phase s'exprime par la loi de Bragg [40]:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta$$

Où

n : Nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction.

λ : Longueur d'onde du rayonnement utilisé (Å).

d : distance entre les plans réticulaires d'une même famille désignée conventionnellement par les indices de Miller h,k,l (Å).

θ : Angle de diffraction (°).

II.8.1.2.Microscopie Electronique à Balayage (MEB couplé à l'EDAX)

- **Définition**

La microscopie électronique à balayage est une méthode d'analyse qui donne des informations sur le relief de l'échantillon, la morphologie, la microstructure des particules. Elle est basée sur l'interaction entre un faisceau d'électron et une matrice cristalline ou non. Le faisceau d'électrons secondaires ou celui des électrons rétrodiffusés est utilisé pour obtenir une image de l'échantillon irradié avec une résolution de l'ordre

de 0,01 micron. En complément, un spectre de dispersion en énergie (EDAX) donne une information semi-quantitative sur le contenu chimique. Les échantillons doivent être métallisés avant l'analyse [42].

- **Principe**

Le principe consiste à effectuer un balayage sur une aire carrée de surface réglable de l'échantillon, à l'aide du spot d'un oscillographe cathodique en balayage synchrone, avec un signal lié à la détection d'une émission de l'échantillon. On note que l'image est formée point par point et ligne par ligne [43].

II.8.2.Méthodes Chimiques

II.8.2.1.Spectrophotométrie UV-Visible

- **Définition**

La spectrophotométrie d'absorption de l'ultraviolet et du visible est une méthode d'analyse qualitative et quantitative d'un grand nombre d'espèces organiques et inorganiques. Elle est basée sur l'étude des interactions entre la matière et les radiations électromagnétiques [44].

- **Principe**

Le principe repose sur un faisceau monochromatique d'une longueur d'onde donnée qui traverse l'échantillon, et un détecteur en sortie de cuve mesure l'absorption du rayon incident [43].

La loi de Beer-Lambert vérifie que l'absorbance d'une solution d'un composé est proportionnelle à l'épaisseur du milieu traversé par le faisceau lumineux et à la concentration du composé en solution [43].

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c$$

Où :

A : Absorbance de la solution.

L : Largeur de la cellule contenant la solution.

c : Concentration du composé en solution.

ε : Coefficient d'extinction molaire du composé (constante).

A cause d'interactions chimiques entre les molécules à forte concentration, la loi de Beer-Lambert n'est valable qu'aux faibles concentrations. D'où la nécessité de faire une courbe d'étalonnage (absorbances en fonction des concentrations) pour le dosage d'un composé. Lorsqu'on sait que la loi de Beer-Lambert est valable dans une zone de concentration connue, on peut utiliser un seul standard pour faire l'analyse [43].

II.8.2.2.Spectrophotométrie Infrarouge

- **Définition**

La spectrophotométrie infrarouge est une méthode d'analyse quantitative et à la fois qualitative, sensible aux énergies de vibration des liaisons moléculaires. C'est une méthode d'analyse des environnements locaux quelque soit l'état physique du système étudié [42].

- **Principe**

Dans les conditions normales de température et de pression (CNTP), les atomes et groupements fonctionnels constituant la matière, sont animés de mouvements vibratoires. Si ces constituants sont exposés à un rayonnement électromagnétique dont la fréquence est proche de celle de l'une ou l'autre de leurs fréquences de vibrations propres, ils entrent en résonance, empruntant pour ce faire, de l'énergie dans le faisceau incident. Il y a alors absorption d'énergie [44].

Sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon des mouvements de différents types (vibrations d'élongation ou de déformation) [44].

Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois zones [44]:

- Proche infrarouge : $\lambda = 0,8 \text{ à } 2,5 \text{ } \mu\text{m}$ (ou $\nu = 4000 \text{ à } 12500 \text{ cm}^{-1}$) ;
- Moyen infrarouge : $\lambda = 2,5 \text{ à } 25 \text{ } \mu\text{m}$ (ou $\nu = 400 \text{ à } 4000 \text{ cm}^{-1}$) ;
- Lointain infrarouge : $\lambda = 25 \text{ à } 1000 \text{ } \mu\text{m}$ (ou $\nu = 10 \text{ à } 400 \text{ cm}^{-1}$).

II.8.2.3.Spectrophotométrie d’Absorption Atomique à flamme (SAA)

- **Définition**

C’est une méthode d’analyse physico-chimique qualitative qui englobe une large gamme d’applications en particulier la chimie minérale. Elle permet de doser plus de soixante dix éléments, métalliques et non métalliques, à l’état de trace (p.p.m) et même d’ultra traces (p.p.b) [44].

Cette méthode est basée sur la mesure de l’absorbance des atomes à l’état ionisé de l’élément, soumis à une lumière de longueur d’onde spécifique de l’élément à doser [44].

- **Principe**

La spectroscopie atomique repose sur l’analyse de l’intensité lumineuse d’une longueur d’onde spécifique d’un élément. L’élément porté à une certaine température, libre des atomes, la flamme est traversée par un faisceau lumineux dont la longueur d’onde est typique de l’élément à analyser (lampe à cathode creuse); une partie de ces radiations est absorbée par les atomes présents dans la flamme [43].

On mesure ainsi l’affaiblissement du rayonnement. Les longueurs d’onde et les intensités énergétiques absorbées sont fonctions de la nature et de la concentration de l’élément. Ce qui nous permet de déceler (analyse qualitative) et/ou de doser (analyse quantitative) les éléments [43].



$$A = \log (I_0/I).$$

Où A est l’absorbance de l’échantillon à l’état de vapeur atomique [44].

II.8.2.4.Méthodes titrimétriques

- **Définition**

La titrimétrie comprend l'ensemble des méthodes analytiques basées sur la détermination d'un réactif de concentration connu qui est nécessaire pour réagir complètement avec une solution de volume connu contenant la substance à analyser (l'analyte). Le réactif peut être une solution étalon (c-à-d une solution de concentration connue avec précision) (titrage volumétrique), un produit chimique (titrage gravimétrique ou par précipitation) ou un courant électrique de grandeur connue (titrage coulométrique).

- **Principe**

Le principe de cette méthode est de trouver le point d'équivalence.

Le point d'équivalence est le point du titrage où la quantité (en moles) de réactif étalon est égale à la quantité d'analyte [45].

La détermination du point d'équivalence repose sur le fait qu'aux environs de ce point, la concentration des réactifs libres varie très rapidement. Ce changement peut être mis en évidence soit par des moyens chimiques (à l'aide d'un indicateur) soit par des moyens physico-chimiques (p.ex. par une mesure électrochimique, photométrique etc.). On distingue plusieurs sortes de titrages, suivant le type de réaction impliqué [45]:

- précipitation ;
- acide-base ;
- formation de complexes ;
- oxydo-réduction.

Chapitre III

Mise en œuvre et analyse

Chapitre III

III.1. Le potentiel d'Hydrogène (pH)

III.1.1. Définition

Le pH représente la concentration des ions hydrogènes dans une solution. Cette mesure est importante car le pH régit un grand nombre d'équilibres physico-chimiques. Le pH des eaux naturelles varie normalement en fonction du système bicarbonates-carbonates. Dans les eaux naturelles, peu soumises à l'activité humaine, le pH dépend de l'origine de ces eaux et de la nature géologique du milieu. Les eaux d'exhaures et les effluents industriels peuvent abaisser le pH de façon importante, ce qui accentue la corrosion de la canalisation des réseaux d'égout et d'aqueduc. Le pH se définit comme le logarithme négatif de l'activité de l'ion hydrogène [45].

$$pH = -\log_{10} H^+ a_{H^+}$$

Il est mesuré à l'aide d'une électrode de verre, dont le potentiel varie en fonction de la concentration des ions hydrogènes suivant l'équation de Nernst. Ce potentiel est mesuré par rapport à une électrode de référence à l'aide d'un potentiomètre à haute impédance communément appelé pH-mètre [45].

III.1.2. Détermination du pH : méthode électrométrique

III.1.2.1 Principe

La mesure de la différence de potentiel existant entre une électrode de verre et une électrode de référence (calomel-Cl saturé) plongeant dans une même solution, est une fonction linéaire du pH de celle-ci. Selon la loi de NERNST, le potentiel de l'électrode est lié à l'activité des ions H^+ [46].

$$E = E^\circ + \left(2.3 \times R \times \frac{T}{n} \times F\right) \times \log a_H$$

E : Potentiel mesuré ;

E° : Constante dépendant du choix de l'électrode de référence et des solutions internes ;

R : Constante des gaz ($J/^\circ C$) ;

T : température absolue en $^\circ C$.

n : charge de l'ion ; F : constante de Faraday = 96500 C

a_H : activité de l'ion dans l'échantillon (H^+).

III.1.2.2.Mode opératoire

Étalonnage de l'appareil à $T = 20^\circ C$, par la solution de $pH = 4$, puis celle du $pH = 10$ et enfin avec celle de $pH = 7$, en rinçant après chaque étalonnage l'électrode. Faire les mesures des échantillons à $T = 20^\circ C$ en plongeant l'électrode dans l'échantillon et laisser stabiliser pendant quelques secondes ; noter la valeur du pH de l'échantillon [46].

III.2.Conductivité

III.2.1.Définition

La conductivité est la mesure de la capacité d'une eau à conduire un courant électrique. La conductivité varie en fonction de la température. Elle est reliée à la concentration et à la nature des substances dissoutes. En général, les sels minéraux sont de bons conducteurs par opposition à la matière organique et colloïdale, qui conduit peu. Par conséquent, dans le cas des eaux usées fortement chargées en matière organique, la conductivité ne donnera pas forcément une idée immédiate de la charge du milieu. Dans les autres cas, elle permet d'évaluer rapidement le degré de minéralisation d'une eau et d'estimer le volume d'échantillon nécessaire pour certaines déterminations chimiques [47].

III.2.2.Principe et théorie

La conductivité d'une solution est la mesure de la capacité des ions à transporter le courant électrique. Ce passage du courant électrique s'effectue par la migration des ions dans un champ électrique produit par un courant alternatif [47].

Un courant alternatif est utilisé pour atténuer la perturbation due à la polarisation des électrodes résultant du passage d'un courant électrique. Les électrolytes peuvent être considérés comme des conducteurs métalliques, et ils obéissent à la Loi de Ohm. En appliquant une force électromotrice constante entre les électrodes, la variation de l'intensité de courant est inversement proportionnelle à la résistance de la solution. La conductivité d'une solution dépend de la concentration des ions présents et de leur vitesse de migration sous l'influence de la force électromotrice appliquée. Plus l'électrolyte est dilué, plus la conductivité diminue, car il y a moins d'ions par volume de solution pour assurer le transport du courant [47].

La conductivité d'une solution est définie comme l'inverse de la résistance d'un volume de 1,0 cm³ de solution. Sa mesure s'effectue par l'utilisation d'une cellule de conductivité couplée à un conductimètre et la conductivité s'exprime en $\mu\text{S}/\text{cm}$ [47].

II.2.3.Appareillage

- Conductimètre avec une cellule pour mesurer la conductivité.
- Thermomètre ou sonde de température.

II.2.4.Calcul et expression des résultats

Si le conductimètre possède une sonde de température qui corrige la conductivité à 25 °C, les résultats sont lus directement sur le cadran et sont exprimés en $\mu\text{S}/\text{cm}$ [47].

Si le conductimètre ne corrige pas la conductivité à 25 °C, la conductivité lue est corrigée à 25 °C à l'aide de l'équation suivante [47]:

$$A = (B \times F)$$

Où

- A : conductivité de l'échantillon ($\mu\text{S}/\text{cm}$);
- B : lecture du conductimètre ($\mu\text{S}/\text{cm}$);
- F : facteur de correction due à la température.

Le facteur F est déterminé à l'aide de l'équation suivante :

$$F = 1 - (T - 25) \times 0.02$$

Où

- F : facteur de correction;
- T : température de l'échantillon.

III.3.La turbidité

III.3.1.Définition

La turbidité est un indice de la présence de particules en suspension dans l'eau. Elle est déterminée à l'aide d'un turbidimètre. Cet appareil mesure la lumière dispersée par les particules en suspension avec un angle de 90° par rapport au faisceau de lumière incident [48].

III.3.2.Appareillage

Turbidimètre de marque LP2000-11 Turbidity Meter.

III.3.3.Calcul et expression des résultats

Les résultats sont exprimés en UTN (unités de turbidité néphélométrique) ou bien FTU (unité de turbidité formazine) et sont affichés directement par l'appareil [48].

Remarque

- 1 FTU = 1 NTU
- Au cas où la valeur de la turbidité dépasse la valeur maximale de l'appareil on procède à une dilution comme suit :

$$V_{OS} = 3000/T_1$$

$$V_{OS} + V_{eau} = 100\text{mL}$$

$$T = T_n * 100/V_{OS}$$

Ou :

- T_1 : turbidité lu la première fois ;
- T_n : turbidité de l'échantillon dilué ;
- T : valeur vraie de la turbidité de l'échantillon.

III.4.Matière En Suspension (MES)

III.4.1.Définition

Les solides en suspension sont constitués par la matière en suspension dans l'eau. Ils proviennent de sources naturelles, d'effluents municipaux et industriels, du ruissellement des terres agricoles et des retombées de matières particulaires atmosphériques. Les eaux avec des niveaux élevés de solides en suspension peuvent provoquer des inconvénients dans certains procédés industriels. Il existe plusieurs règlements ou guides ayant une norme pour les solides en suspension. De plus, certains guides suggèrent de mesurer les solides en suspension après décantation des particules durant un certain temps. Par exemple, la norme fixée dans le *Guide d'aménagement des lieux d'élimination de neige* est de 30 mg/l de solides en suspension après 15 minutes. Cette méthode a été rédigée selon l'information donnée dans la méthode 2540D « Total suspended solids dry at 103-105 °C » [49].

III.4.2.Détermination des solides en suspension par la méthode gravimétrique

III.4.2.1.Domaine d'application

Cette méthode sert à déterminer les solides en suspension dans l'eau. Le domaine d'application se situe entre 1 et 20 000 mg/l. Une limite de détection plus basse peut être obtenue en filtrant un volume d'échantillon plus grand [50].

III.4.2.2.Principe

La détermination des solides en suspension est faite en filtrant une portion d'échantillon au travers d'un filtre « Whatman 934 AH » préalablement pesé. Lorsque la filtration est terminée, le résidu est séché à 105 °C et pesé de nouveau. Le poids de solides en suspension est obtenu par différence des poids [50].

III.4.2.3.Appareillage

- Rampe de filtration et entonnoir à filtration.
- Filtre Whatman 934 AH 47 mm ou l'équivalent.
- Étuve à une température de 105 °C ± 2 °C.
- Balance analytique dont la sensibilité est de 0,1 mg.
- Pompe à vide.

- Chronomètre.
- Cône Imhoff ou becher pour la décantation des solides.

III.4.2.4.Mode opératoire

- Peser le filtre et la cupule d'aluminium à l'aide d'une balance analytique (immédiatement avant de l'utiliser).
- Homogénéiser l'échantillon.
- Filtrer un volume d'échantillon homogène à travers le filtre Whatman 934 AH ou équivalent de façon à mesurer un maximum de 200 mg de matières en suspension.
- Noter le volume d'échantillon filtré.
- Laver le cylindre et l'entonnoir avec 3 portions de 10 ml d'eau que l'on videra sur le filtre en s'assurant que tout le filtre soit bien rincé. Attendre que l'eau soit filtrée avant l'ajout d'une autre portion de 10 ml.
- Maintenir la filtration sous vide 3 minutes après le dernier rinçage.
- Faire sécher à l'étuve à 105 °C pendant une nuit.
- Laisser refroidir, peser le filtre et la cupule jusqu'à l'obtention d'un poids constant c'est-à-dire que la différence entre 2 pesées successives soit inférieure à 4 % du poids précédent ou 0,5 mg en répétant le cycle (séchage - refroidissement - pesage).

III.4.2.5.Calcul et expression des résultats

$$E = \frac{(A - B) \times 1000000}{D}$$

E : quantité de matières en suspension (mg/L);

A : poids du filtre+solide (g) (après 105°) ;

B : poids du filtre vierge (g) (avants 105°) ;

D : volume échantillon utilisé (mL).

III.5. Titre Alcalimétrique (TA, TAC)

III.5.1. Définition

À l'inverse de l'acidité, l'alcalinité d'une eau correspond à la présence de bases et de sels d'acides faibles. Dans les eaux naturelles, l'alcalinité résulte le plus généralement à la présence d'hydrogencarbonates, carbonate set hydroxydes [51].

On distingue deux titres qui sont le titre alcalimétrique ou titre alcalimétrique simple (TA) et le titre alcalimétrique complet (TAC) [51].

L'unité utilisée est le degré français ($1^{\circ}f = 10 \text{ mg. L}^{-1}$ de $\text{CaCO}_3 = 0,2$ (milliéquivalent. L^{-1}) [51].

On trouve parfois des ouvrages qui mentionnent l'alcalinité exprimée en mg. L^{-1} de CaO . Dans les pays anglo-saxons l'alcalinité (notée Alk) est exprimée en mg. L^{-1} de CaCO_3 . Le TA et le TAC étant mesurés successivement sur un même échantillon, les deux méthodes de dosage seront présentées en même temps [51].

III.5.2. Principe

Ces mesures sont basées sur la neutralisation d'un certain volume d'eau par un acide minéral fort, en présence d'un indicateur coloré de pH [51].

- La phénophtaléine pour le TA, virant du rouge à l'incolore à un pH de 8,3.
- méthyle orange pour le TAC, virant du jaune à l'orangé à un pH de 4,3.

Le TA dose la totalité des hydroxydes et la moitié des carbonates qui sont alors entièrement transformés en bicarbonates à un pH de 8,3 [51].

Le TAC correspond à la totalité des bicarbonates et des carbonates [51].

Donc on peut dire que [51]:

- Le titre alcalimétrique ou T.A mesure la teneur en alcalis libres (OH^-) et en carbonates (CO_3).
- Le titre alcalimétrique complet ou T.A.C mesure la somme des alcalis libres, des carbonates et des bicarbonates.

III.5.3.Réactifs

- Acide chlorhydrique ou acide sulfurique 0,02 N
- Solution de phénophtaléine dans l'alcool à 0,5%.
- Solution de méthylorange à 0,5%.

III.5.4.Mode opératoire

III.5.4.1.Détermination du TA

Prélever 50 ml d'eau à analyser dans un erlenmeyer de 250 ml, ajouter 1 à 2 gouttes de phénophtaléine. Une coloration rose doit alors apparaître ; dans le contraire le T.A est nul, ce qui se produit en général pour les eaux naturelles dont le $\text{PH} < 8,3$. Verser ensuite doucement l'acide dans la capsule à l'aide d'une burette, en agitant constamment et ceci jusqu'à décoloration complète de la solution ($\text{PH} = 8,3$).

III.5.4.1.1.Explication

En présence de phénophtaléine ($\text{PH} = 8,3$), par dosage par une solution d'un acide fort H_2SO_4 , on va donc avoir [51]:



A ce niveau, on peut mesurer donc les ions OH^- et les ions CO_3^- qui correspond au titre alcalimétrique (TA) mais lorsque le $\text{PH} < 8,3$; le titre alcalimétrique TA est nul.

III.5.4.2.Détermination du TAC

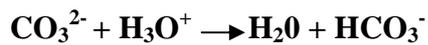
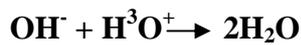
Utiliser l'échantillon traité précédemment ou le prélèvement primitif s'il n'y a pas de coloration. Ajouter 2 gouttes de méthylorange et titrer de nouveau avec le même acide jusqu'au virage du jaune au jaune orangé ($\text{pH} = 4,3$) [52].

Soit V' le nombre de millilitres d'acide versés depuis le début du dosage.

Retrancher 0,5 ml, quantité d'acide nécessaire pour le virage de l'indicateur, qui est un peu plus faible que le pH de neutralisation exacte de l'hydrogénocarbonate.

III.5.4.2.1. Explication

En présence de méthyle orange, on aura les réactions suivantes :



Le virage du méthyle orange est produit dès que le PH < 4.4, c'est-à-dire dès qu'il apparaît un excès d'acide fort dans le milieu, on mesure donc la somme des ions OH⁻, CO₃²⁻ et des HCO₃⁻ ; cette détermination correspond au TAC [52].

Ce tableau résume les valeurs des concentrations des différents anions en fonction du TA et TAC [52].

Tableau III.1 : Les valeurs des concentrations en fonction du TA et du TAC [52].

Alcalinité	Hydroxyde	Carbonate	Bicarbonate
TA = 0	0	0	TAC
TA < TAC/2	0	2TA	TAC - 2TA
TA = TAC/2	0	2TA	0
TA > TAC/2	2TA - TAC	2 (TAC - TA)	0
TA = TAC	TA	0	0

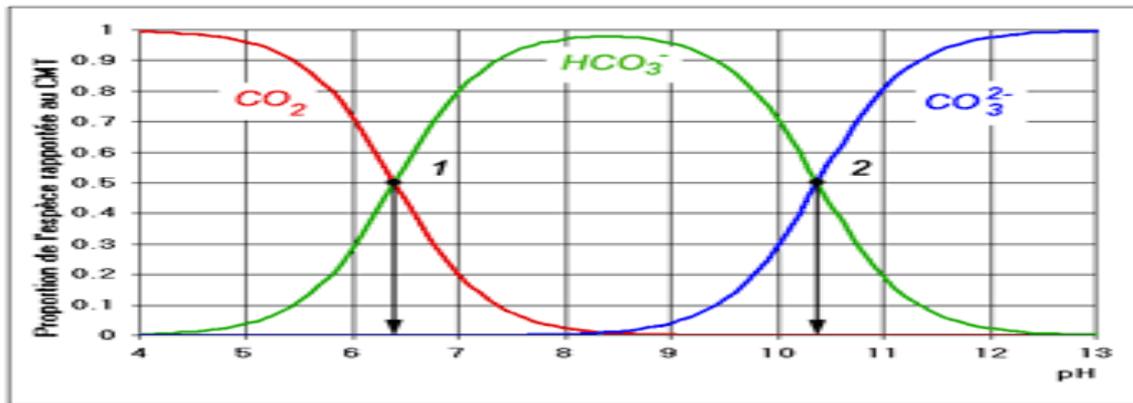


Figure III.1. Concentration en différentes formes des carbonates en fonction du pH [48].

III.6.Dureté ou titre hydrotimétrique (TH)

III.6.1.Définition

La dureté ou titre hydrotimétrique d'une eau correspond à la somme des concentrations en cations métalliques à l'exception de ceux des métaux alcalins et de l'ion hydrogène. Dans la plupart des cas la dureté est sur tout due aux ions calcium et magnésium auxquels s'ajoutent quelquefois les ions fer, aluminium, manganèse, strontium. La dureté est encore appelée dureté calcique et magnésienne ou consommation de savon. Elle s'exprime en milliéquivalents de concentration en CaCO_3 . Elle est aussi très souvent donnée en degrés français [52].

III.6.2.Dureté totale par titrimétrie à l'EDTA

Cette méthode permet de doser rapidement les ions calcium et magnésium ; avec certaines précautions, elle est appropriée à la plupart des types d'eaux [52].

III.6.2.1.Principe

Les alcalinoterreux présents dans l'eau sont amenés à former un complexe du type chélate par le sel disodique de l'acide éthylènediamine tétracétique à pH 10. La disparition des dernières traces d'éléments libres à doser est décelée par le virage d'un indicateur spécifique, le noir ériochrome. En milieu convenablement tamponné pour empêcher la précipitation du magnésium, la méthode permet de doser la somme des ions calcium et magnésium [53].

II.6.2.2. Réactifs

– Solution de noir ériochrome T à 0,5 % :

- sel de sodium de l'acide [(hydroxy-1-naphtylazo-2) nitro-6-naphtol-2-sulfonique-4]
.....0,5 g.
- triéthanolamine..... *q.s.p.* 100 mL.

– Solution tampon pH 10 :

- chlorure d'ammonium (NH₄Cl)67,5 g.
- ammoniaque (d = 0,925)570 mL.
- sel disodique de magnésium de l'EDTA (C₁₀H₁₂N₂O₈Na₂Mg)..... 5 g.
- eau distillée *q.s.p.*..... 1 L.

– Solution d'EDTA – Na₂:

- sel disodique de l'acide éthylène diamine tétracétique..... 3,725 g.
- eau distillée..... *q.s.p.* 1L.

III.6.2.3. Mode opératoire

Introduire 50 mL d'eau à analyser dans une fiole conique de 250 mL, ajouter 4 mL de solution tampon et trois gouttes de solution de noir ériochrome T. La solution se colore en rouge foncé ou violet, le pH doit être de 10.

En maintenant une agitation, verser la solution d'EDTA rapidement au début puis goutte à goutte lorsque la solution commence à virer au bleu. Vérifier que la coloration ne change plus par l'addition d'une goutte supplémentaire d'EDTA.

III.6.2.4. Expression des résultats

La concentration totale en calcium et magnésium, exprimée en milliéquivalents par litre, est donnée par l'expression

$$1000 \times \frac{C \times V_1}{V_2}$$

C = Concentration en milliéquivalents par litre de la solution d'EDTA-Na₂.

V_1 = Volume en mL de la solution d'EDTA-Na₂.

V_2 = Volume d'échantillon.

III.7. Dosage des chlorures par la Méthode de Mohr

III.7.1. Principe

Les chlorures sont dosés en milieux neutre par une solution titrée de nitrate d'argent en présence de chromate de potassium. La fin de la réaction est indiquée par l'apparition de la teinte rouge caractéristique du chromate d'argent [52].

III.7.2. Réactifs

- Acide nitrique pur.
- Carbonate de calcium pur.
- Solution de chromate de potassium à 10%.
- Solution de nitrate d'argent 0.1N.

III.7.3. Mode opératoire

- Introduire 100 mL d'eau à analyser (préalablement filtrée si nécessaire).
- Ajouter 2 à 3 gouttes d'acide nitrique pur puis une pincée de carbonate de chaux et 3 gouttes de solution de chromate de potassium à 10 %.
- Verser alors au moyen d'une burette la solution de nitrate d'argent jusqu'à apparition d'une teinte rougeâtre, qui doit persister 1 à 3 minutes.

Soit V le nombre de millilitres de nitrate d'argent 0,1 N utilisés.

III.7.4. Remarque

Comme nos échantillons sont très riches en chlorures on a procédé à une dilution avec de l'eau distillée.

III.7.5. Expression des résultats

$V_{\text{AgNO}_3} * N_{\text{AgNO}_3} * 1000 * M_{\text{Cl}^-} / V_{\text{prise d'essai}}$ donne la teneur en chlorures, exprimée en milligrammes de Cl^- par litre d'eau.

$V_{\text{AgNO}_3} * N_{\text{AgNO}_3} * 1000 * M_{\text{NaCl}} / V_{\text{prise d'essai}}$ donne la teneur en chlorures exprimée en milligrammes de NaCl par litre d'eau.

V_{AgNO_3} : chute de burette

N_{AgNO_3} : normalité de la solution d' AgNO_3

M_{Cl^-} : masse molaire du chlore 35.5 g/mol

M_{NaCl} : masse molaire de NaCl 58.5 g/mol

$V_{\text{prise d'essai}}$: volume de la prise d'essai.

III.8.Demande chimique en oxygène (DCO)

III.8.1.Définition

La demande chimique en oxygène (DCO) est la quantité d'oxygène consommée par les matières existant dans l'eau et oxydables dans des conditions opératoires définies. En fait la mesure correspond à une estimation des matières oxydables présentes dans l'eau, quelle que soit leur origine organique ou minérale (fer ferreux, nitrites, ammonium, sulfures et chlorures) [53].

La DCO étant fonction des caractéristiques des matières présentes, de leurs proportions respectives, des possibilités de l'oxydation, etc., il est bien évident que la reproductibilité des résultats et leur interprétation ne pourront être satisfaisantes que dans des conditions de méthodologie bien définies et strictement respectées. Dans la technique, le rôle du catalyseur est de faciliter l'oxydation mais celle-ci n'est cependant pas totale en présence de composés organiques stables (urée, pyridine, dérivés aromatiques, composés aliphatiques à longue chaîne carbonée), ce qui est le cas de notre eau [53].

Tableau III.2 : Valeurs typiques de DCO [53].

DCO (en mg/l)	Type d'eaux usées/substrat
5 ...20	eaux courantes
20 ...100	eaux usées communales après épuration biologique
300...1000	eaux usées communales non épurées
22 000	eaux d'infiltration de décharges

III.8.2.Détermination de la DCO (méthode à reflux en système ouvert)

III.8.2.1. Principe

Dans des conditions définies, certaines matières contenues dans l'eau sont oxydées à l'ébullition (150 °C) par un excès de dichromate de potassium, en milieu acide et en présence de sulfate d'argent jouant le rôle de catalyseur d'oxydation et de sulfate de mercure (II) permettant de complexer les ions chlorure. L'excès de dichromate de potassium est dosé par le sulfate de fer et d'ammonium [53].

Les matières oxydables (et en particulier les matières organiques) de l'échantillon sont oxydées par le dichromate de potassium dans les conditions précitées [53].

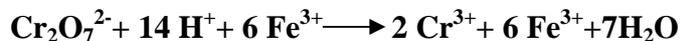
Le dichromate de potassium est réduit [53]:



Le dichromate de potassium résiduel est dosé par une solution de sulfate de fer (II) et d'ammonium (donc de Fe^{2+}), en présence de ferroïne (indicateur d'oxydo-réduction) :



La réaction globale du dosage est la suivante [53]:



Il est alors possible de déterminer la quantité de dichromate de potassium consommé lors de l'essai et d'en déduire la quantité d'oxygène équivalente.

Pour limiter l'interférence des chlorures, on ajoute du sulfate de mercure, qui conduit à la formation de chloromercurate (II), soluble et peu oxydable [53]:



III.8.2.2. Réactifs

– Solution d'acide sulfurique à 4 mol/L :

- acide sulfurique ($d = 1,84$) : 220 ml.
- eau déionisée : *q.s.p.* 1 L.

– Solution de sulfate d'argent à 10 g/L dans l'acide sulfurique :

- sulfate d'argent cristallisé (Ag_2SO_4) : 10 g.
- acide sulfurique ($d = 1,84$) : *q.s.p.* 1 L.

– Solution de sulfate de fer et d'ammonium à 0,12 mol/L :

- sulfate de fer (II) et d'ammonium $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$: 47,0 g :
- acide sulfurique ($d = 1,84$) : 20 ml.
- eau déionisée : *q.s.p.* 1 L

– Solution de ferroïne :

- 1,10-phénanthroline : 1,5 g.
- sulfate de fer (II) $\text{FeSO}_4, 7 \text{H}_2\text{O}$: 0,7 g.
- eau déionisée : *q.s.p.* 100 mL.

– Solution étalon de dichromate de potassium à 0,04 mol/ L, contenant du sulfate de mercure(II) :

- sulfate de mercure (II) : 80 g.
- acide sulfurique ($d = 1,83$) : 100 mL.
- dichromate de potassium $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: 11,767 g.
- eau déionisée : *q.s.p.* 1 L.

III.8.2.3. Vérification de la concentration de la solution de sulfate de fer (II) et d'ammonium

Dans un bécher, mettre 5 mL de solution étalon de dichromate de potassium à 0,04 mol/L. Ajouter environ 100 mL avec la solution d'acide sulfurique à 4 mol/L. Titrer avec la solution de sulfate de fer (II) et d'ammonium avec quelques gouttes de solution de ferroïne et déterminer la quantité nécessaire de sulfate de fer et d'ammonium pour obtenir le virage au rouge [52].

La concentration C (en mol/L) de la solution de sulfate de fer (II) et d'ammonium est donnée par la formule ci-dessous où les volumes sont exprimés en mL [52]:

$$C \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) = \frac{V_{\text{dichromate}} \times 0.04 \times 6}{V_{\text{sulfate de fer}}}$$

III.8.2.4. Mode opératoire

1. Dans un tube de réaction introduire 10,0 ml d'échantillon. Si la DCO de l'échantillon est supérieure à 800 mg/L O₂, une dilution appropriée devra être réalisée.
2. Ajouter 1 ml de la solution sulfurique du sulfate d'argent
3. Ajouter 5 ml de la solution de dichromate de potassium à 0.04mol/l
4. Puis ajouter 14 ml solution sulfurique de sulfate d'argent
5. Placer le tube dans le bloc chauffant et porter à ébullition (150 °C ± 5 °C) pendant 2 heures.
6. Arrêter le chauffage.
7. Retirer les tubes avec leurs réfrigérants. Les laisser refroidir, puis rincer avec précaution le réfrigérant en recueillant les eaux de lavage dans le tube de réaction.
8. Ôter le réfrigérant.
9. Transvaser le contenu du tube dans un erlenmeyer de 250 ml, rincer et diluer avec environ 40 ml d'eau.
10. Ajouter 2 à 3 gouttes de ferroïne et titrer avec la solution de sulfate de fer (II) et d'ammonium.
11. Procéder de la même manière en remplaçant l'échantillon par 10,0 ml d'eau déionisée.

III.8.2.5.Expression des résultats

La demande chimique en oxygène (DCO) exprimée en milligrammes d'oxygène par litre est égale à [52]:

$$\frac{8000 \times (V_0 - V_1)T}{V}$$

V_0 = Volume de sulfate de fer et d'ammonium (II) nécessaire au dosage de l'essai à blanc (mL).

V_1 = Volume de sulfate de fer et d'ammonium (II) nécessaire au dosage de l'échantillon (mL).

T = Titre de la solution de sulfate de fer (II) et d'ammonium (en mol/L)

V = Volume de la prise d'essai (en ml).

III.9. Dosage des cations Fe^{3+}

Prélevez 10 ml de la solution dans un bêcher de 50 ml, faire bouillir pendant 1 minute, puis ajouter 10 ml d'eau distillée, ajouter 2 ml d'acide salicylique, neutraliser avec NH_4OH jusqu'à changement de la coloration (coloration jaune), contrôler le pH de la solution en ajoutant HCl (1N) $1.2 < pH > 1.5$ à l'aide d'un pH mètre, chauffer légèrement la solution à $50^\circ C$ et titrer à chaud avec l'EDTA (0.1N) jusqu'à décoloration jaune [53].

III.9.1. Méthode de calcul

$$N_{Fe^{3+}} = N_{EDTA} \times V_{EDTA} / V_{Fe^{3+}}$$

III.10. Dosage du chrome

III.10.1. Réactifs

1- Solution diphénylcarbazine :

- Diphénylcarbazine.....0.1g.
- Alcool éthylique à 95%.....80 ml.
- Solution d'acide sulfurique au 1/10.....170 ml.

Cette solution doit être conservée au réfrigérateur et en flacon teinté à l'abri de la lumière.

2- Solution mère étalon de chrome à 0.1 g/l :

- Chromate de potassium.....0.0374g.
- Eau distillée.....100 ml.

III.10.2. Courbe d'étalonnage :

Dans une série de tubes à essai de 29 ml, ou de fioles de 25 ml, on prépare les mélanges des étalons du tableau suivant :

Tableau III.3. Préparation des étalons pour la courbe d'étalonnage du chrome.

N° d'étalon	1	2	3	4	5
Solution étalon de chrome à 100 mg/l (ml)	0	0.05	0.10	0.15	0.2
Equivalent en mg/l de Cr^{6+}	0	0.2	0.4	0.6	0.8
Diphénylcarbazine (ml)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Volume d'eau distillée (ml)	Volume nécessaire pour 25 ml				

Laisser au repos pendant 10 minutes pour permettre un complet développement de la coloration rouge – violette. Effectuer la lecture au spectrophotomètre à la longueur d'onde 540 nm par rapport au blanc (25 ml eau distillée – 1.5 ml diphénylcarbazide).

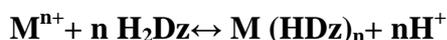
III.10.3. Préparation de l'échantillon à doser

- Introduire 25 ml du filtrat de chaque matière préalablement filtré avec un filtre seringue à 0.45 µm dans une fiole de 50 ml.
- Ajouter 1.5 ml de diphénylcarbazide.
- Mesurer l'absorbance à 540 nm.

III.11. Dosage de plomb par la dithizone (HDZ)

III.11.1. Principe

Des métaux « primaires » de dithithizonates sont formés suivent la réaction suivante :



La Dithizone est un solide violet – noire qui est insoluble dans l'eau, soluble dans la solution diluée d'ammonium, soluble aussi dans le chloroforme et dans le carbone tétrachloride pour donner une solution verdâtre. C'est un excellent réactif pour la détermination de petites (µg/ml) quantités de beaucoup de métaux.

III.11.2. Réactifs

1. Tampon ammoniacal pH=9.5 : (P_k_a NH₄⁺/NH₃ = 9.24)

Peser une quantité de sel chlorure d'ammonium correspondant à la préparation de 500 ml d'une solution 0.1 molaire de NH₄⁺. Transférer cette masse dans une fiole de 500 ml, puis ajouter 100 ml d'eau, ensuite un volume d'ammoniaque concentré à 28% équivalent à la préparation de 500 ml d'une solution 0.1M de NH₃. Dissoudre complètement le chlorure d'ammonium avant de compléter avec l'eau distillée au trait de jauge. Contrôler le pH de la solution tampon préparée à l'aide d'un pH-mètre, et ramener son pH à 9.5 si c'est nécessaire, avec quelques gouttes d'ammoniaque concentré.

2. Solution diluée ammoniacale à 0.5% :

Préparer 1 litre d'une solution ammoniacale à 0.5%, en prélevant 5ml d'ammoniaque concentré à 28% dans une fiole de 1litre, puis on complète avec l'eau distillée au trait de jauge.

3. Solution ammoniacale à 14% :

Préparer 500 ml une solution ammoniacale à 14%, en prélevant 70 ml d'ammoniaque concentré à 28% dans une fiole jaugée de 500ml, ensuite compléter au trait de jauge avec l'eau distillée.

4. Solution de dithizone à 20mg/l :

Préparer 1 litre d'une solution de dithizone à 20mg/l, en pesant 20mg de dithizone qu'on transférera dans une fiole jaugée propre de 1litre. On ajoute 500 ml de solution ammoniacale à 0.5%. On agite la solution jusqu'à dissolution complète de la dithizone. Puis on ajoute goutte à goutte la solution ammoniacale à 14% jusqu'à apparition de la coloration verdâtre. Ensuite, complétez avec l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

5. Solution mère de Pb à 1 g/l :

Préparer 100 ml d'une solution contenant une prise d'essai exacte de $Pb(NO_3)_2$ correspondant à une solution titrée de 1g/l de Pb.

Nitrates de plomb.....0,16g.

Eau distillée.....100ml.

6. Solution étalon de Pb^{2+} :

On prépare 9 fioles de 50 ml ou erlens, on introduit dans chacun des récipients un volume spécifique de la solution mère à 1g/l :

Tableau III.4.Préparation des étalons pour la courbe d'étalonnage du plomb.

N° d'étalon	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Solution fille de plomb 1g/l (ml)	0	1.75	2.8	3.5	5.25	7	14	21	28
Eau distillée (ml)	35	33.25	32.2	31.5	29.75	28	21	14	7
Tampon ammoniacal à pH 9.5 (ml)	5								
Dithizone à 20mg/l (ml)	10								
$[Pb^{2+}]$ (mg/l)	0	50	80	100	150	200	400	600	800

On agite les solutions pendant 1 minute, avant de mesurer les absorbances à 510 ou 520 nm par rapport au blanc (35 ml eau distillée – 5 ml tampon ammoniacal – 10 ml Dith)

III.11.3.Préparation de l'échantillon à doser

- Introduire 35 ml du filtrat de chaque matière préalablement filtré avec un filtre seringue à 0.45 μ m dans une fiole de 50 ml
- Ajouter 5 ml de tampon ammoniacal, ensuite 10 ml de la dithizone à 20mg/l.
- Agiter les solutions.

- Mesurer l'absorbance à 550 nm par rapport au blanc (35 ml eau distillée – 5 ml tampon ammoniacal – 10 ml Dith) [53].

III.12. Dosage du lithium :

III.12.1. Préparation des solutions filles

On prépare 7 fioles de 50 ml ou erlens, on introduit dans chacun des récipients un volume spécifique de la solution mère à 1g/l :

Tableau III.5. Préparation des étalons pour la courbe d'étalonnage du lithium

Volume de la solution mère (ml)	0,05	0,5	5	10	20	30	40
Volume de l'eau distillée (ml)	49.95	49.5	45	40	30	20	10
C_{Li} (g/l)	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	0,2	0,4	0,6	0,8

On fait passer les solutions filles au photomètre à flemme réglé sur le filtre du lithium et on note les valeurs du signal électrique qui s'affichent.

III.12.2. Préparation de l'échantillon à doser

- Introduire dans un tube à essai environ 10 ml de la phase aqueuse de l'échantillon à doser.
- Régler l'appareil sur le filtre adéquat au Lithium.
- Noter la valeur du signal électrique qui s'affiche après sa stabilisation.

III.13. Dosage du baryum

III.13.1. Préparation des solutions filles

On prépare 6 fioles de 50 ml ou erlens, on introduit dans chacun des récipients un volume spécifique de la solution mère à 1g/l.

Tableau III.6. Préparation des étalons pour la courbe d'étalonnage du baryum

Volume de la solution mère (ml)	0,05	0,5	5	10	20	50
Volume de l'eau distillée (ml)	49.95	49.5	45	40	30	0
C_{Ba} (g/l)	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	0,2	0,4	1

On fait passer les solutions filles au photomètre à flemme réglé sur le filtre du baryum et on note les valeurs du signal électrique qui s'affichent.

III.13.2. Préparation de l'échantillon à doser

- Introduire dans un tube à essai environ 10 ml de la phase aqueuse de l'échantillon à doser.
- Régler l'appareil sur le filtre adéquat au Baryum.
- Noter la valeur du signal électrique qui s'affiche après sa stabilisation.

III.14. Dosage du Naphtalène

III.14.1. Préparation de la solution mère

Préparer 100 ml d'une solution de 100 mg/l de naphtalène.

Naphtalène.....10 mg.
Eau distillée.....100 ml.

III.14.2. Préparation des solutions étalons

On prépare 5 fioles de 25 ml ou erlens, on introduit dans chacun des récipients un volume spécifique de la solution mère à 100 mg/l.

Tableau III.7. Préparation des étalons pour la courbe d'étalonnage du naphtalène

Volume de la solution mère (ml)	0,5	1	2	4	6
Volume de l'eau distillée (ml)	24,5	24	23	21	19
C_{Naphtalène} (mg/l)	0,2	0,4	0,8	1,6	3,2

On mesure l'absorbance à une longueur d'onde de 219 nm.

III.14.3. Préparation de l'échantillon à doser

- Mesurer l'absorbance à 219 nm par rapport au blanc et tirer les valeurs des concentrations à partir de la courbe d'étalonnage.

III.15. Extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide constitue une opération unitaire de Génie chimique. Elle doit son origine à la chimie analytique dont les méthodes d'identification des espèces en solution sont fondées sur des techniques de séparation. Plus précisément, l'extraction liquide-liquide est un procédé qui permet la séparation de deux ou plusieurs constituants d'un mélange en mettant à profit leur distribution inégale entre deux liquides pratiquement non miscibles.

Généralement, on met en contact intime une solution d'alimentation, contenant les constituants à séparer (solutés) avec une seconde phase liquide appelée solvant qui extrait préférentiellement un ou plusieurs des solutés. Le solvant qui contient alors le ou les solutés est désigné sous le terme d'extrait, la solution d'alimentation ayant perdu la majeure partie de ces mêmes constituants est appelée raffinat

En pratique, l'utilisation d'un procédé d'extraction liquide-liquide requiert deux opérations successives :

- une mise en contact intime des deux phases liquides durant un temps suffisant à l'obtention de l'équilibre ou d'un état proche de l'équilibre et pendant lequel le ou les solutés sont transférés de la phase d'alimentation dans le solvant.

- après leur contact, une séparation ultérieure des deux liquides (extrait et raffinat) sous l'effet de la gravité naturelle auquel peut s'ajouter dans certains cas la mise en oeuvre d'autres forces: force centrifuge, champ électrique, etc. [54].

De façon simplifiée l'extraction se déroule comme le montre le schéma suivant :

- 1° ajouter le solvant pur au brut dans l'ampoule (utiliser un entonnoir) ;
- 2° Agiter et équilibrer les pressions interne et externe ;
- 3° Laisser décanter ;
- 4° Récupérer chaque phase séparément.

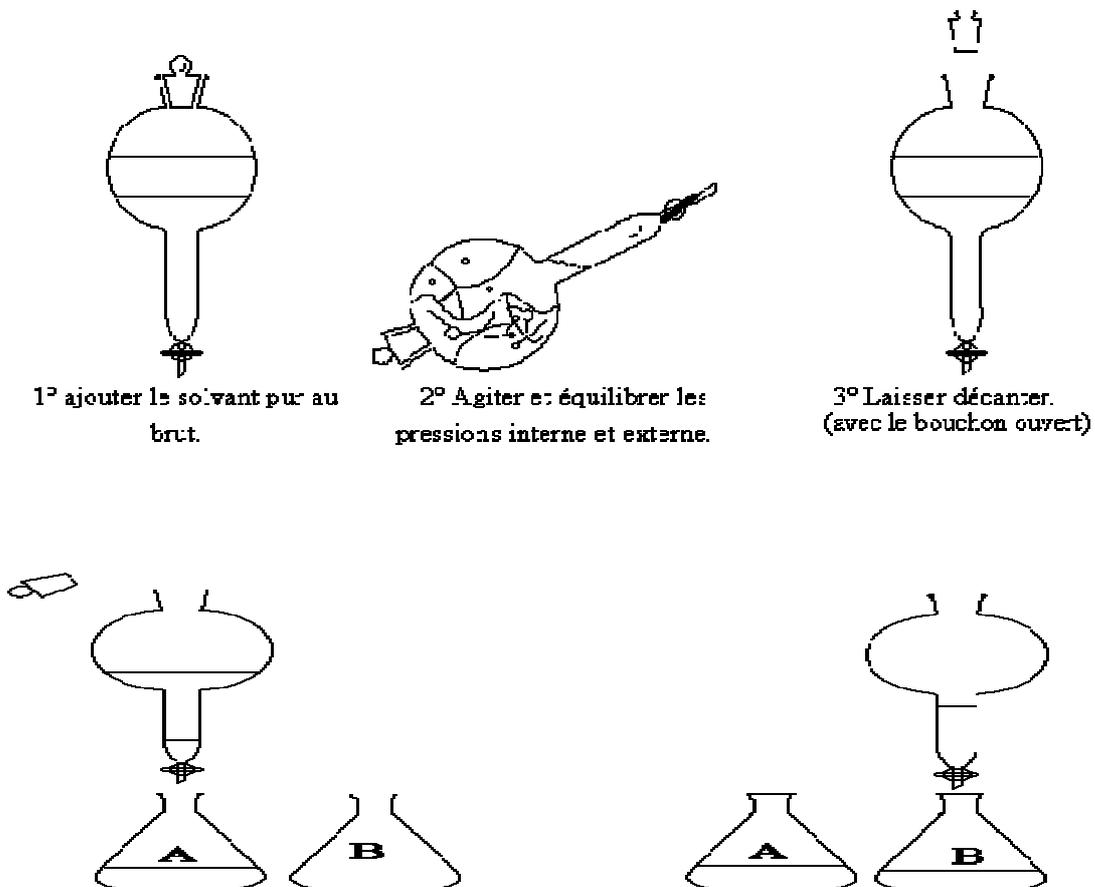


Figure III.2. Schéma de l'extraction liquide-liquide [55].

Chapitre IV

Résultats et discussions

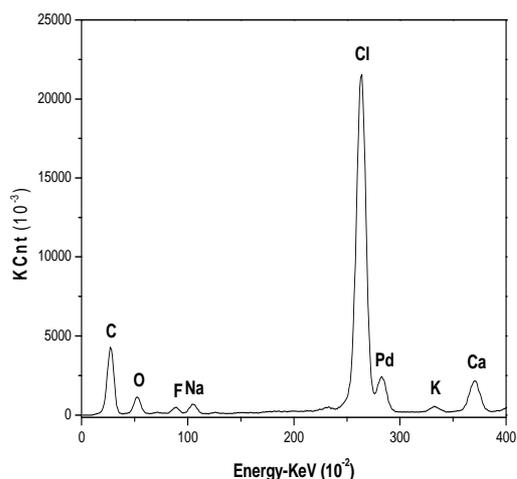


Figure IV.2 : Microanalyse de la partie sombre de la matière en suspension de l'eau de purge.

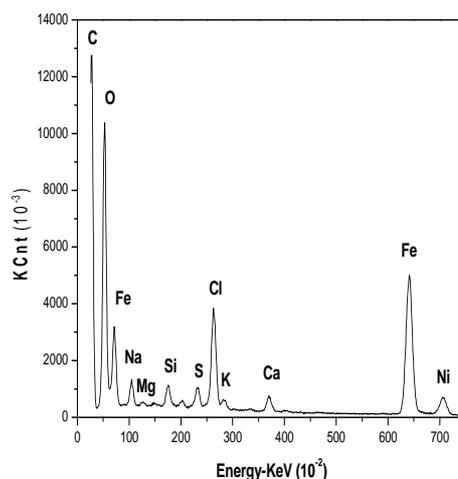


Figure IV.3 : Microanalyse de la partie fluorescente de la matière en suspension de l'eau de purge.

2.Analyse par DRX

Le diffractogramme X (figure IV.4) des matières en suspension composée en majorité de grains d'aspect blanc, montre que les raies de diffraction (A) correspondent le plus à des cristaux de NaCl (cubique à faces centrées) mêlés à une phase de silicate de Fe (B).

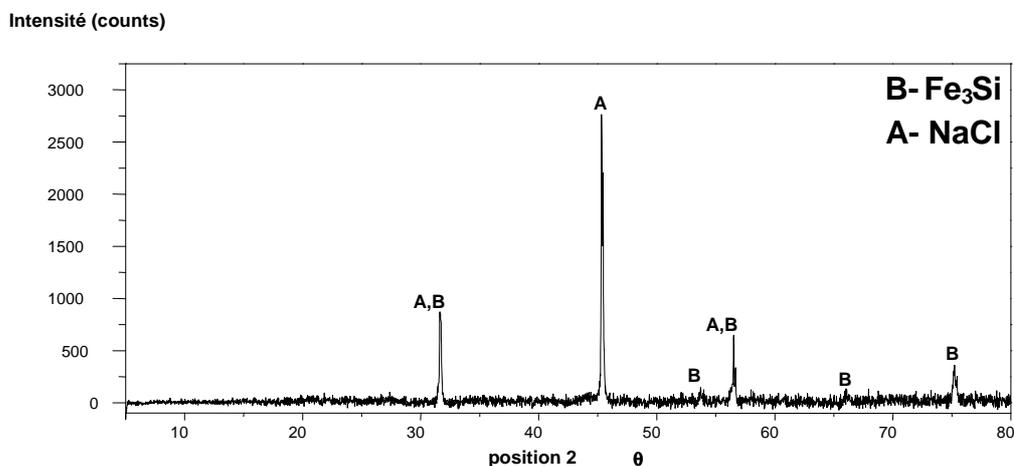


Figure IV.4 : Diffractogramme X de la matière ensuspension de l'eau de purge
La photo ci-après (figure IV.5) représente l'eau de purge après séchage dans l'étuve à 105°C, pendant 24h.



Figure IV.5: eau de purge séchée à 105°C pendant 24h : photo représentant la poudre de matière en suspension de couleur brune, renfermant des cristaux de NaCl.

L'analyse par DRX de la partie brunâtre (figure IV.6) des matières en suspension du précédent échantillon, a mis en évidence des éléments appartenant à la catégorie de métaux lourds (Pb sous forme de sulfate), de transitions (Zn sous forme d'oxyde) et noble (Ag sous forme de chlorure et de bromure), et la présence d'éléments légers (carbone sous forme solide et cristallisée appartenant à des phases pyrogènes). Le diffractogramme X des cristaux blancs sont identifiés par DRX en tant que cristaux de NaCl (pur) (figure IV.7).

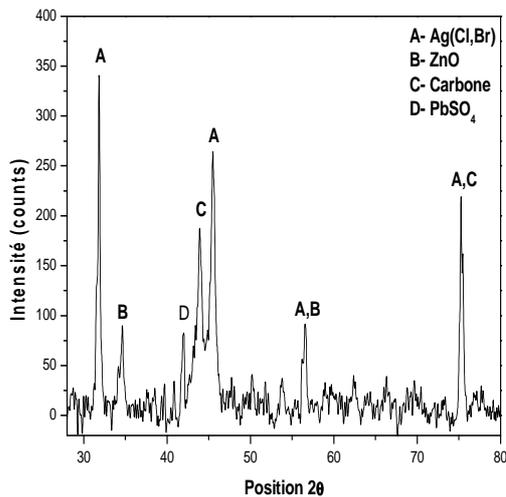


Figure IV.6 : Diffractogramme X de la poudre brune.

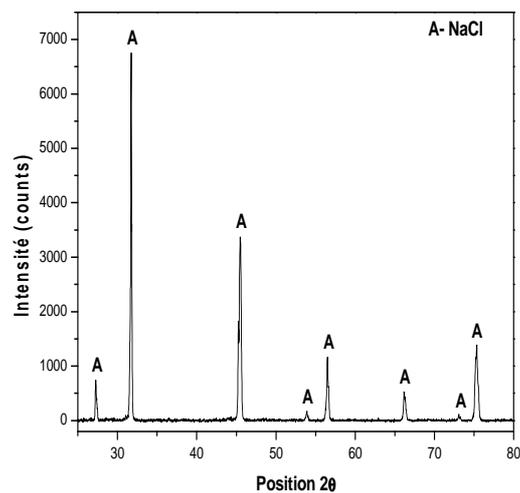


Figure IV.7 : Diffractogramme X des cristaux blancs brillants.

3. Analyse par IR

Le spectre IR (figure IV.8) de la matière en suspension séchée révèle l'existence de composés aromatiques polycycliques identifiés par une seule bande d'absorption à 1620 cm^{-1} (forte) des doubles liaisons des cycles aromatiques de structures présentant une symétrie (cas du naphthalène). Entre 2500 et 2000 cm^{-1} , on montre qu'il existe une bande caractéristique de vibration de valence (faible à moyenne) des triples liaisons $\text{C}\equiv\text{C}$ attestant de la présence d'alcynes.

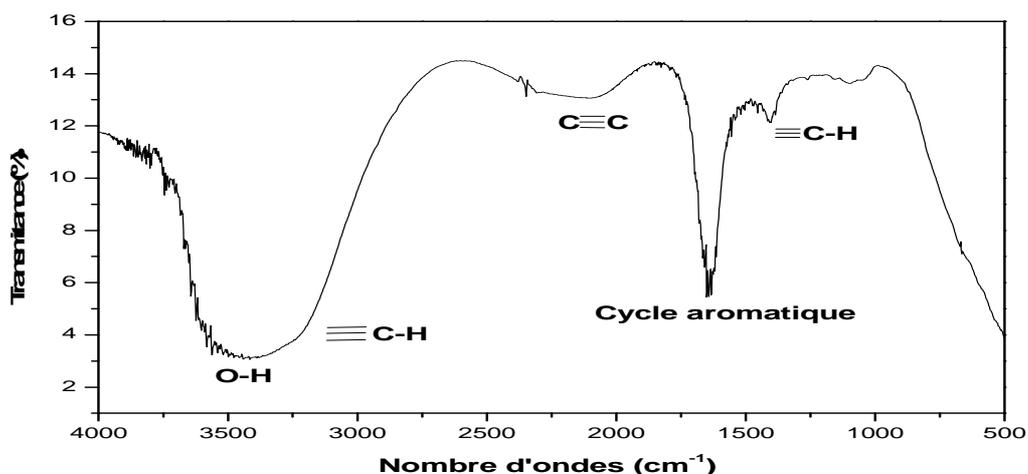


Figure IV.8: Spectre IR de la phase organique de l'eau de purge après extraction liquide-liquide avec l'hexane et évaporation à 150°C .

IV.2. Les caractéristiques physico-chimiques de l'eau de purge

Elles sont regroupées dans le tableau IV.1 qui suit :

Tableau IV.1 : Paramètres physico-chimiques de l'eau de purge.

Caractéristiques de l'eau de purge	Valeur
Couleur	Marron-brunâtre
Odeur	Forte (hydrocarbures)
Ph	6.14 à 25°C
Conductivité	83.62 ms/cm à T°=25°C
Turbidité	92.67 FTU
Matières en suspension (MES)	562 mg/l
TH	12.8 meq/l
TA	0°F
TAC	1°F
Demande Chimique en Oxygène (DCO)	960 mg/l O ₂
Teneur en Cl ⁻	1.0153 g/l
Teneur en Fe ³⁺	42,0 mg/l
Teneur en Cr ⁶⁺	0.135 mg/l
Teneur en Pb ²⁺	231 mg/l
Teneur en Ba ²⁺	0.91 mg/l
Teneur en Li ⁺	0.0185 mg/l

-Discussion :

Les résultats des valeurs obtenues montrent que l'eau de purge est non équilibrée, le pH à une valeur 6.14 inférieure à la norme des eaux naturelles, qui situe le pH entre 6.5 et 9. C'est donc une eau qui a un caractère acide. La conductivité de 83.62 ms/cm est conforme à la norme de l'OMS qui doit être inférieur à 2000 ms/cm. La valeur de la DCO est très importante en raison de la présence de fortes concentrations d'hydrocarbures, ainsi que les matières en suspension, qui montre que l'eau est chargée en minéraux et en hydrocarbures. Les concentrations en métaux toxiques et lourds sont relativement élevées et dépassent la norme requise de 0.05mg/l. La concentration de Cr⁶⁺ est très supérieur à la valeur maximale tolérée, celle de Pb²⁺ est nettement plus élevée que la norme, et la teneur du Ba²⁺ est très importante. Les éléments très abondants sont le sodium et les chlorures, ce qui montre que l'eau de purge a un caractère sodique et de nature proche de celle des eaux saumâtres. Le lithium n'est pas considéré toxique, vu que sa concentration est faible aussi. Par conséquent, on conclut que l'eau de purge est très chargée en polluants organiques, en métaux lourds très toxiques et en matières en suspension.

IV.3. Contrôles de la composition et des paramètres physico-chimiques de l'eau de purge traitée par flottation

I. Influence du pH

Temps de flottation 20 minutes et sans activant.

1. Influence du pH sur la flottation de chrome (figure IV.9)

pH	Pulpe		Concentré	
	Absorbance	C _{Cr} (mg/l)	Absorbance	C _{Cr} (mg/l)
2	0.075	0.101	0.066	0.085
3	0.078	0.106	0.105	0.154
4	0.083	0.116	0.128	0.197
5	0.106	0.156	0.123	0.188
6	0.077	0.103	0.152	0.247
7	0.08	0.13	0.112	0.182
8	0.081	0.131	0.085	0.138
9	0.091	0.148	0.136	0.221
10	0.056	0.091	0.098	0.159
11	0.065	0.105	0.08	0.13

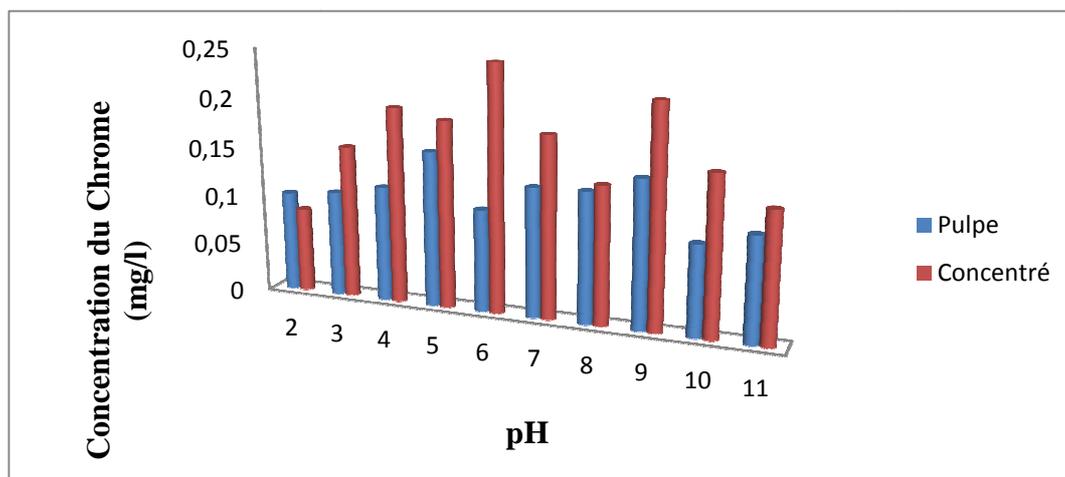


Figure IV.9 : Influence du pH sur la flottation du chrome.

-Discussion :

Les résultats des dosages du Cr^{6+} dans les concentrés et pulpes de flottation, en fonction du pH montrent que la valeur optimale de la flottation du chrome (0.247mg/l) est obtenue à pH= 6, qui représente sa valeur critique de flottation. Alors que la valeur minimale correspond à l'essai de flottation à pH = 2. On conclut qu'en milieu proche du milieu neutre, le potentiel de charge (potentiel zéta) de l'eau qui solvatent les des ions chromates CrO_4^{2-} ou dichromates $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et constituent ainsi une double de couche de charge proche de la neutralité est favorable aux interactions avec les molécules du collecteur (tween80), due à la diminution de l'énergie à l'interface des deux liquides hydrophile-hydrophobe, ce qui permet une bonne flottation du chrome hexavalent. Contrairement, en milieu très acide d'une part la double

couche qui entoure les anions chromates est plus chargée positivement par les protons H^+ et d'autre part le tween se trouve à l'état moléculaire et plus hydrophobe, ce qui induit des répulsions entre les molécules d'eau et celles du collecteur. D'où la flottation est défavorisée et la concentration du chrome diminue dans le concentré.

2. Influence du pH sur la flottation du plomb (figure IV.10).

pH	Pulpe		Concentré	
	Absorbance	C_{Pb} (mg/l)	Absorbance	C_{Pb} (mg/l)
2	0.946	473	1.099	549.5
3	1.056	528	1.097	548.5
4	1.017	508.4	1.108	554
5	1.096	548	1.012	506
6	1.272	636	1.160	580
7	0.544	95.5	0.45	225
8	0.604	302	0.321	156
9	0.502	251	0.158	79
10	0.131	65.5	0.155	77.5
11	0.191	95.5	0.18	90

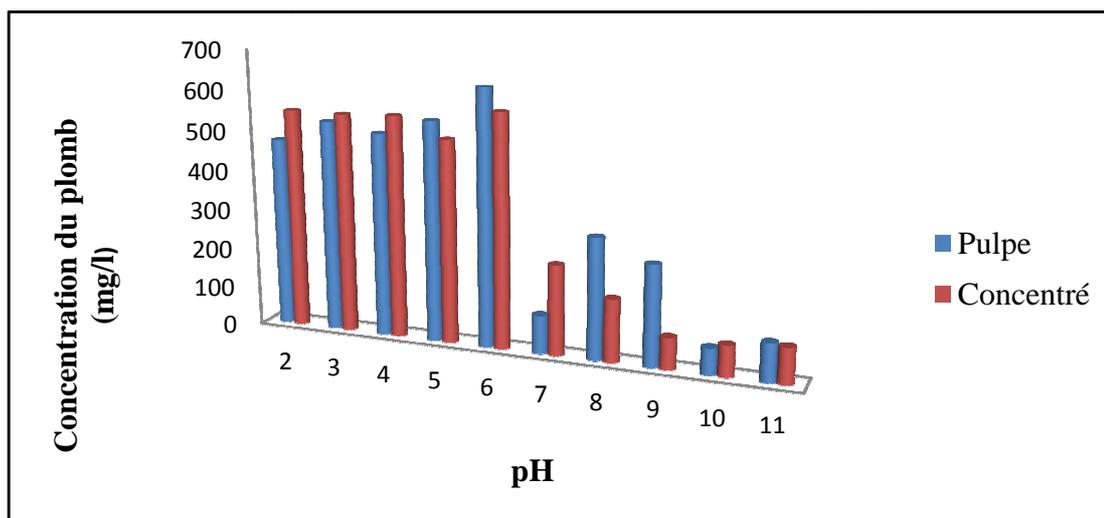


Figure IV.10 : Influence du pH sur la flottation du plomb.

- Discussion :

A pH très acide, le plomb est presque totalement dissous, il se trouve à l'état de cation Pb^{2+} , tandis que le tween est à l'état moléculaire neutre. Mais le rayon de solvatation des cations Pb^{2+} est très faible en raison du rapport charge/rayon (Z/r) du fait que le plomb est un ion très lourd et volumineux, avec r très élevé et Z/r faible. Ce qui a pour conséquence de diminuer le nombre de molécules qui solvatent les cations de plomb. D'où, celles-ci constituent moins une barrière qui risque d'empêcher les interactions entre les molécules de Tween80. La présence d'oxygènes avec des doublets libres dans la molécule stabilisent mieux

par solvation les cations Pb^{2+} . Ce qui a pour conséquence de favoriser la flottation du plomb à $pH=2$ (pH critique de flottation du plomb). Inversement, en milieu basique les cations Pb^{2+} sont sous forme d'hydroxydes, conduisant ainsi à la coagulation-floculation puis à une décantation par précipitation des hydroxydes de plomb. Ce qui a pour effet non seulement de diminuer la concentration du plomb en solution, mais aussi de faire baisser les rendements de la flottation du plomb.

3. Influence du pH sur la flottation du fer

pH	Pulpe		Concentré	
	V_{EDTA} (ml)	C_{Fe} (mg/l)	V_{EDTA} (ml)	C_{Fe} (mg/l)
2	4.2	117.6	3	84.0
3	2.2	61.6	1.7	47.6
4	4	112.0	2.2	61.6
5	2.3	64.4	1.7	47.6
6	5	140.0	3	84.0

-Discussion :

On remarque que les concentrations en Fe sont inférieures dans les concentrés à celles des pulpes pour les valeurs de pH étudiées. Ce qui signifie que nous n'obtenons pratiquement aucune flottation des cations ferriques et ferreux pour ces valeurs de pH . Ceci est peut être du au potentiel de charge de la solution qui est défavorable à la flottation du fer avec le tween 80 pour ce domaine de pH .

4. Influence du pH sur la flottation du Lithium

pH	Pulpe		Concentré	
	Signal	Concentration (mg/l)	Signal	Concentration (mg/l)
2	1,56 avec $f=20$	1,87	0,32	0,019
3	0,5	0,03	0,52	0,031
4	0,31	0,0185	0,33	0,0197
5	0,34	0,02	0,34	0,02
6	0,53	0,031	0,40	0,024
7	0,45	0,027	0,44	0,026
8	-	-	-	-
9	0,51	0,03		
10	0,35	0,02	-	-
11		-	0,51	0,03

-Discussion :

D'après les résultats du dosage du lithium, on notera que les concentrations sont inférieures et plus faibles dans les concentrés que dans les plus pulpes, pour les valeurs du pH de 2 à 7. Le cation de Li^+ est léger, le rapport Z/r (charge/rayon) est très grand comparé à celui du cation Pb^{2+} . De ce fait la charge ionique et le rayon de solvation augmentent

beaucoup plus pour les cations de Li^+ dans l'eau. Ce qui a pour conséquence, d'empêcher les interactions des cations Li^+ avec les molécules du collecteur. D'où, la diminution nette de la flottation du lithium qui ne dépend pas de la valeur du pH.

5. Influence du pH sur la flottation du Baryum

pH	Pulpe		Concentré	
	Signal	Concentration (mg/l)	Signal	Concentration (mg/l)
2	-	-	0,33 avec f=10	13,34
3	0,36 avec f=2	2,95	0,41 avec f=2	3,42
4	0,34 avec f=2	2,76	0,22 avec f=2	1,63
5	0,38 avec f=2	3,14	0,41 avec f=2	3,42
6	0,33 avec f=2	2,67	0,35 avec f=2	2,86
7	0,30 avec f=2	2,38	0,35 avec f=2	2,86
8	-	-	-	-
9	0,41 avec f=2	3,42	-	-
10	0,32 avec f=2	2,57	-	-
11	-	-	0,30 avec f=2	2,38

-Discussion :

On remarquera que la concentration du baryum dans le concentré à pH =2 est maximale et très élevée. On déduit cette valeur de pH est celle du pH critique de flottation du baryum. Ceci est expliqué par le fait que les cations Ba^{2+} sont plus solubilisés à pH très acide et interagissent plus avec les molécules de tween. Mais, lorsque la valeur du pH augmente, les cations précipitent sous formes d'hydroxydes ou de sulfates très insolubles. Ces derniers, ont tendance à décanter et à s'opposer à l'action de la flottation.

6. Influence du pH sur la flottation du Naphtalène (figure IV.11)

pH	Concentré	Pulpe
	C_{Naph} (mg/l)	C_{Naph} (mg/l)
2	275.1	168.1
3	5.4	4.07
4	44.62	27.81
5	11.09	8.57
6	23.31	20.83
7	19.7	15.52
8	24.94	17.19
9	23.09	12.64
10	17.96	17.03

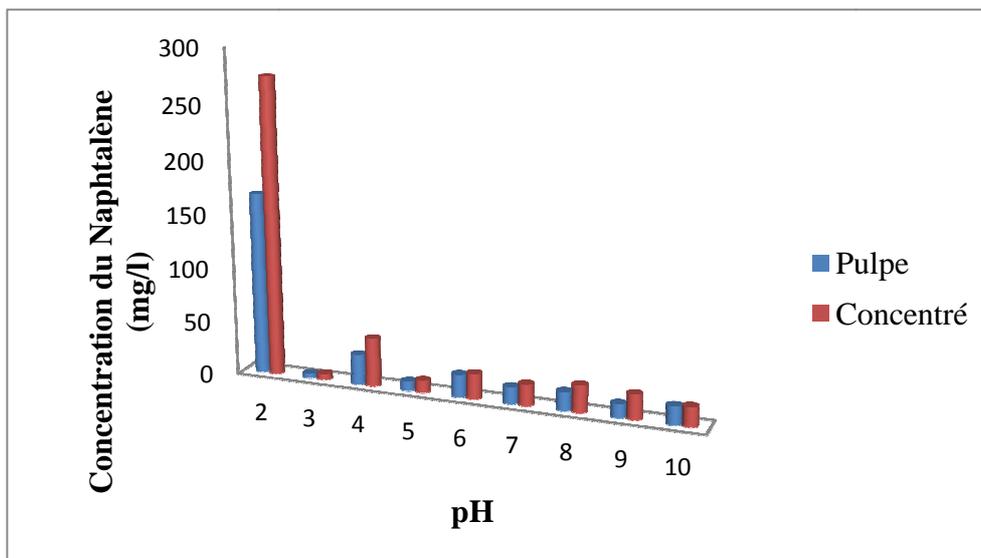


Figure IV.11 Influence du pH sur la flottation du naphthalène.

-Discussion :

Les résultats du dosage du Naphthalène montrent que les concentrations varient dans les concentrés et pulpes en fonction du pH. Mais, nous remarquons que la valeur optimale (275,5mg/l) est obtenue pour le concentré à pH=2, qui représente la valeur critique de flottation du naphthalène.

II. Influence du moussant

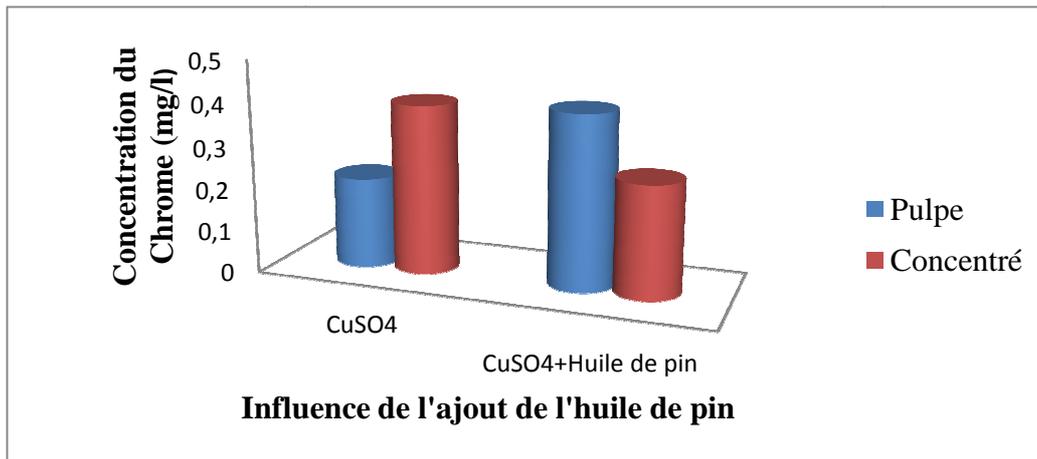
1. Influence du moussant sur le flottation du chrome (figure IV.12-a, b)

Temps de flottation 20minutes ; activant CuSO_4 ; pH=6 :

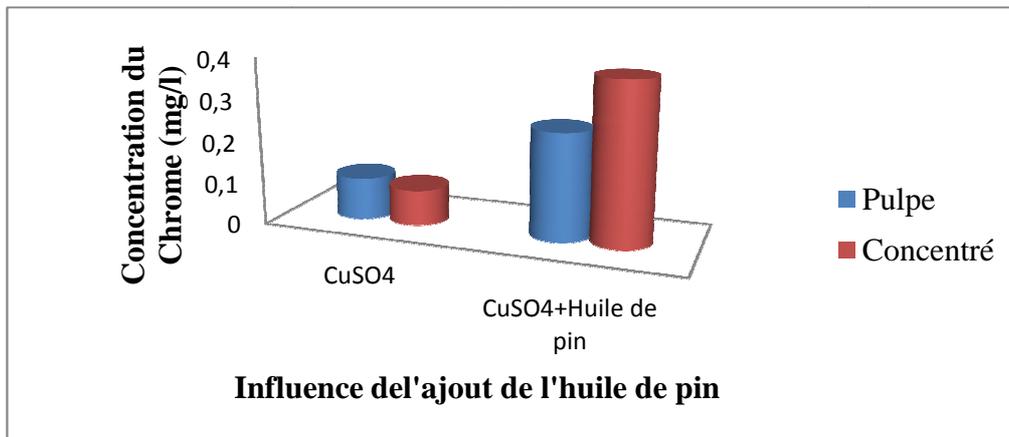
Echantillon	Moussant (huile de pin)			
	Sans		Avec	
Concentré	A=0.241	C=0.398 mg/l	A=0.161	0.262 mg/l
Pulpe	A=0.138	C=0.213 mg/l	A=0.250	0.406 mg/l

Temps de flottation 20minutes ; activant CuSO_4 ; pH=2 :

Echantillon	Moussant (huile de pin)			
	Sans		Avec	
Concentré	A=0.066	C=0.085 mg/l	A=0.359	0.383 mg/l
Pulpe	A=0.075	C=0.101 mg/l	A=0.157	0.255 mg/l



-a-



-b-

Figure IV.12 : influence du moussant sur la flottation du Chrome, a) pH=6 ; b) pH=2.

-Discussion :

On remarque d’après les résultats de la flottation du chrome, que l’ajout du moussant a une grande influence sur le procédé, pour une valeur et un domaine de pH précis. Si le pH est proche de neutralité (pH=6), l’ajout du moussant déséquilibre la balance hydrophobe-hydrophile vers l’hydrophobicité ce qui augmente l’énergie à l’interface des deux liquides eau-tween et empêche la flottation. Par contre, en milieu très acide (pH=2), l’énergie à l’interface eau-tween diminue et rend favorable la flottation du chrome sous forme d’acide chromique.

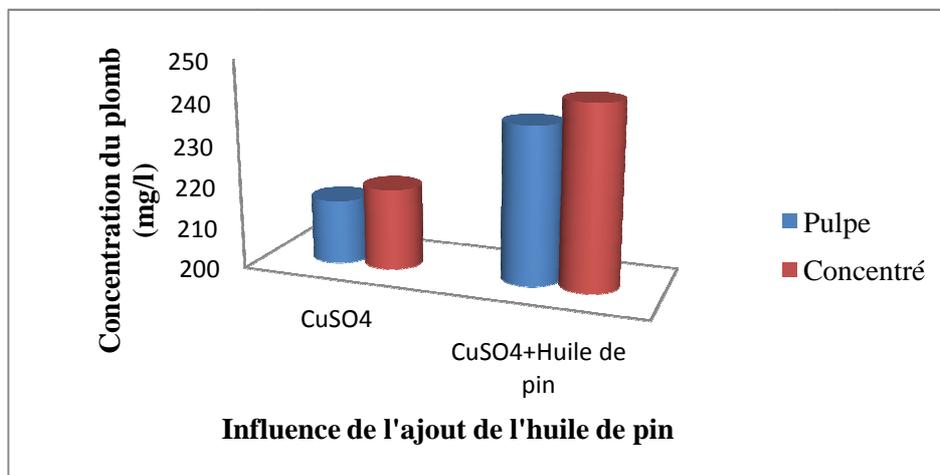
2. Influence du moussant sur la flottation du plomb (figure IV.13)

Temps de flottation 20 minutes ; activant CuSO₄ ; pH= 6 :

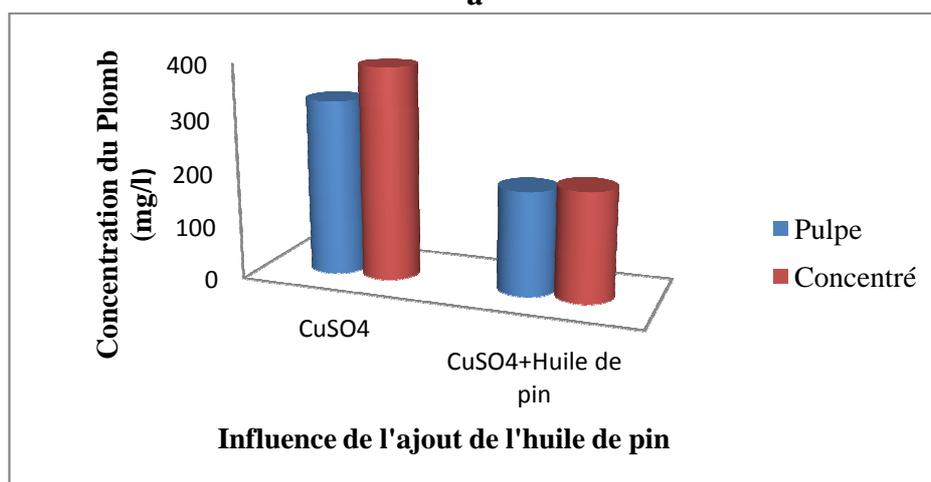
Echantillon	Moussant (huile de pin)			
	Sans		Avec	
Concentré	A= 0.439	C=219.5mg/l	A=0.487	243.5 mg/l
Pulpe	A=0.431	C=215.5mg/l	A=0.474	237 mg/l

Temps de flottation 20minutes ; activant CuSO₄ ; pH= 2 :

Echantillon	Moussant (huile de pin)			
	Sans		Avec	
Concentré	A=0.791	C= 395.5mg/l	A=0.404	202 mg/l
Pulpe	A=0.655	C=327.5 mg/l	A=0.384	192 mg/l



-a-



-b-

Figure IV.13 : influence du moussant sur la flottation du Plomb, a) à pH=6 ; b) à pH=2.

-Discussion :

Les résultats de la flottation du plomb montrent que l'effet du moussant est meilleur à pH=6 qu'à pH=2 très acide. Ceci est dû, au fait qu'au milieu très acide les cations Pb²⁺ sont mieux dissous, et comme ils sont chargés positivement ainsi que les protons H⁺ en excès, l'effet de l'ajout du moussant (hydrophobe) à la solution contenant le tween80 (également hydrophobe) déséquilibre la balance hydrophile-hydrophobe plus vers un caractère plus hydrophobe. Ce qui augmente l'énergie à l'interface eau-tween et empêche les cations Pb²⁺ plus solvatés par l'eau de flotter par le tween.

3. Influence du moussant sur la flottation du fer

Temps de flottation 20minutes ; activant CuSO_4 ; pH = 6 :

Echantillon	Moussant (huile de pin)			
	Sans		Avec	
Concentré	Fe (mg/l)	56.0	Fe (mg/l)	47.6
Pulpe		70.0		50.4

Temps de flottation 20minutes ; activant CuSO_4 ; pH= 2 :

Echantillon	Moussant (huile de pin)			
	Sans		Avec	
Concentré	Fe (mg/l)	53.0	Fe (mg/l)	39.2
Pulpe		61.6		42.0

-Discussion:

On constate que les cations de Fe^{2+} et de Fe^{3+} ne subissent pas de flottation aux deux pH, et que le moussant n'a aucun effet sur la flottation du fer dans le domaine de pH étudié.

4. Influence du moussant sur la flottation du Naphtalène (figure IV.14)

Temps de flottation 20minutes ; activant CuSO_4 ; pH = 2 :

Echantillon	Moussant (huile de pin)	
	Sans	Avec
Concentré	C=95.2mg/l	144 mg/l
Pulpe	C=52.7mg/l	102.4mg/l

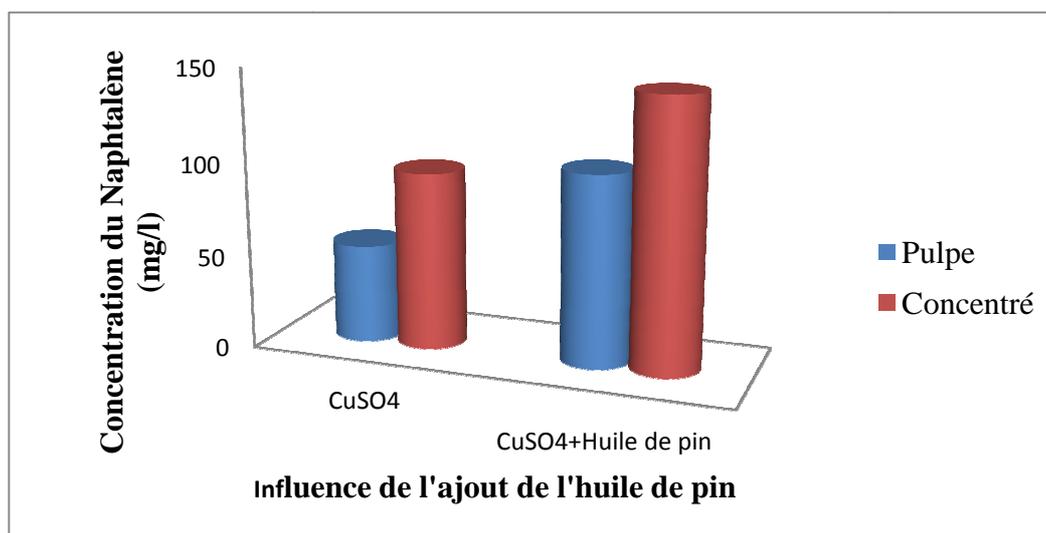


Figure IV.14 : influence du moussant sur la flottation du Naphtalène à pH=2.

-Discussion :

Pour le pH=2 critique de la flottation du naphtalène, on remarque que celle-ci est meilleure sans ajout du moussant. Donc, l'agglomération des molécules du collecteur liées à celles du naphtalène à la surface de l'eau est favorable sans ajout d'huile de pin.

III. Influence des différents activateurs

Temps de flottation 20 minutes avec [Tw80]=0.5%.

1. Influence des différents activateurs sur la flottation du chrome (figure IV.15)

Activateurs (0.02g)	Concentré		Pulpe	
	Absorbance	Concentration (mg/l)	Absorbance	Concentration (mg/l)
CaSO ₄	A= 0.239	C= 0.388 mg/l	A= 0.144	C= 0.234 mg/l
Al ₂ (SO ₄) ₃	A= 0.265	C= 0.431mg/l	A= 0.235	C= 0.382mg/l
CuSO ₄	A= 0.145	C= 0.236 mg/l	A= 0.325	C= 0.528 mg/l

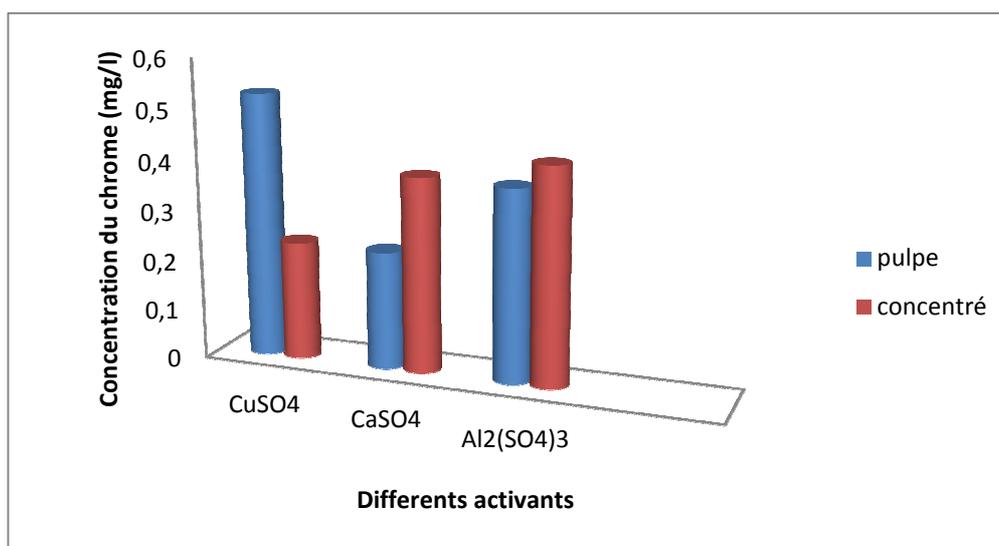


Figure IV.15: Influence des activateurs sur la flottation du Chrome.

-Discussion :

On note que la flottation du chrome est meilleure avec CaSO₄ en tant qu'activateur, puisque non seulement la concentration dans le concentré est plus élevée que dans la pulpe, mais aussi l'écart entre les concentrations du concentré et de la pulpe est le plus élevé pour cet activateur. Le chrome ne flotte pas avec CuSO₄, tandis que avec Al₂(SO₄)₃ elle existe mais avec moins de rendement.

2. Influence des différents activateurs sur la flottation du plomb (figure IV.16)

Activateurs (0.02g)	Concentré		Pulpe	
	Absorbance	Concentration (mg/l)	Absorbance	Concentration (mg/l)
CaSO ₄	A= 0.467	C= 233.5 mg/l	A= 0.367	C= 183.5 mg/l
Al ₂ (SO ₄) ₃	A= 0.585	C= 292.5 mg/l	A= 0.566	C= 253 mg/l
CuSO ₄	A=0.791	C=395.5 mg/l	A= 0.655	C=327.5 mg/l

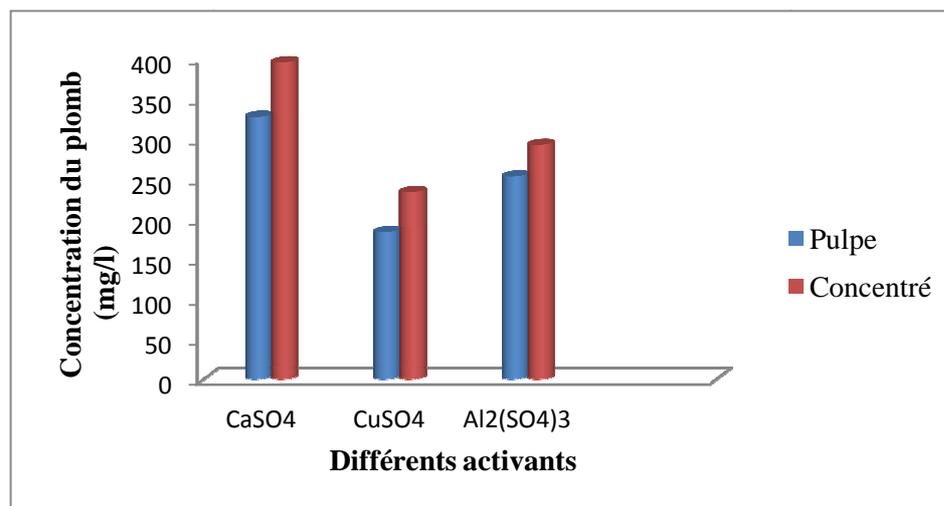


Figure IV.16: Influence des activants sur la flottation du Plomb.

- *Discussion :*

La flottation est nettement meilleure avec CuSO₄ qui active mieux les cations Pb²⁺ (hydrophile) en diminuant le potentiel de charge de la solution (potentiel zeta nul) pour favoriser l'action du collecteur (hydrophobe) sur les cations métalliques.

3. Influence des différents activants sur la flottation du fer

Activants (0.02g)	concentré	Pulpe
	C _{Fe³⁺} (mg/l)	C _{Fe³⁺} (mg/l)
CaSO ₄	34.0	59.0
Al ₂ (SO ₄) ₃	48.0	62.0
CuSO ₄	56.0	62.0

-Discussion:

On n'observe aucune flottation du fer pour tous les activants utilisés.

4. Influence des différents activants sur la flottation du Naphtalène (figure IV.17)

Activants (0.02g)	Concentré	Pulpe
	Concentration (mg/l)	Concentration (mg/l)
CaSO ₄	111.8	51.2
Al ₂ (SO ₄) ₃	96.6	42.1
CuSO ₄	95	85.4

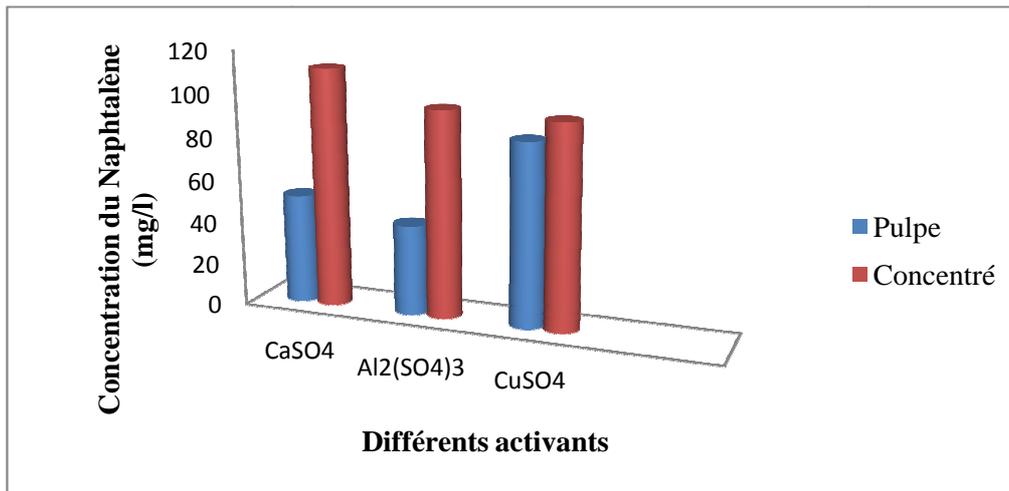


Figure IV.17 : Influence des activants sur la flottation du naphthalène.

-Discussion :

Aux conditions critique de flottation du naphthalène (pH, temps, collecteur, moussant) on remarque que la flottation est améliorée par l'activant CaSO₄, avec un écart maximal entre la concentration du concentré (plus élevée) et de la pulpe. Malgré, l'existence d'une flottation pour les autres activants.

IV. Influence du temps de flottation

pH= 2 avec collecteur CaSO₄ :

1. Influence du temps de flottation sur la flottation du chrome : (figure IV.18)

Temps (min)		Chrome	
		Absorbance	Concentration (mg/l)
25	Pulpe	0.114	0.185
	Concentré	0.186	0.302
20	Pulpe	0.194	0.315
	Concentré	0.394	0.567
15	Pulpe	0.249	0.408
	Concentré	0.274	0.445
10	Pulpe	0.159	0.258
	Concentré	0.169	0.278
5	Pulpe	0.191	0.310
	concentré	0.318	0.517

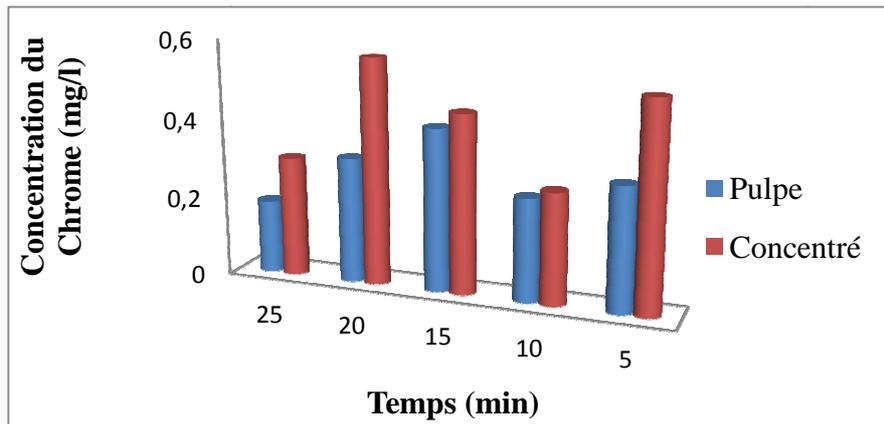


Figure IV.18 : Influence du temps sur la flottation du Chrome.

2. Influence du temps de flottation sur la flottation du plomb (figure IV.19)

Temps (min)		Plomb	
		Absorbance	Concentration (mg/l)
25	Pulpe	0.464	232
	Concentré	0.527	263.5
20	Pulpe	0.575	287.5
	Concentré	0.786	393
15	Pulpe	0.472	236
	Concentré	0.615	307.5
10	Pulpe	0.487	243.5
	Concentré	0.490	245
5	Pulpe	0.504	252
	concentré	0.657	328.5

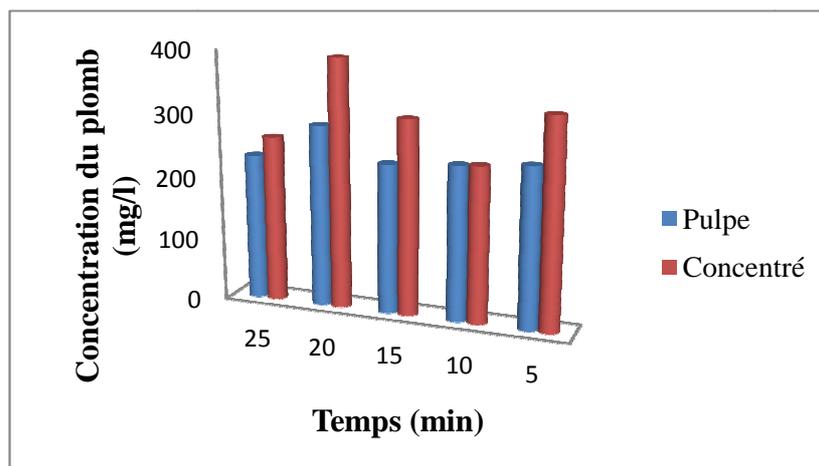


Figure IV.19 : Influence du temps sur la flottation du Plomb.

3. Influence du temps de flottation sur la flottation du Naphtalène : (figure IV.20)

Temps (min)	Concentré	Pulpe
	Concentration (mg/l)	Concentration (mg/l)
5	145.3	114.7
10	109.5	68.9
15	156.5	102.3
20	111.8	50.2
25	132.4	91.9

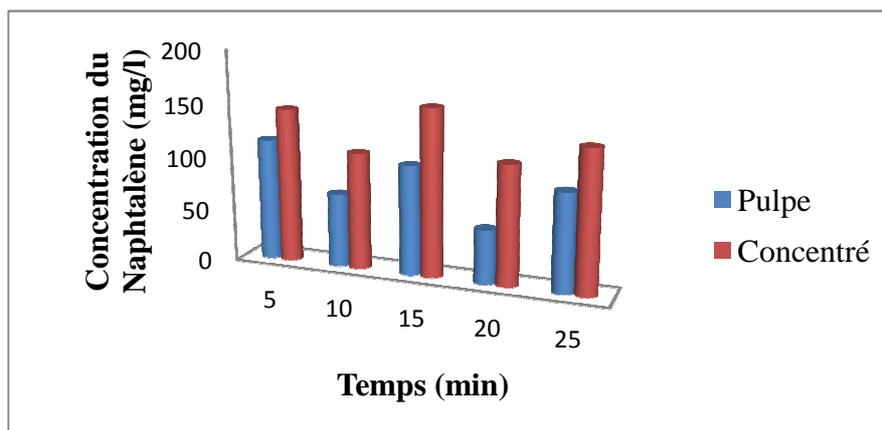


Figure IV.20: Influence du temps sur la flottation du Naphtalène.

-Discussion :

Pour les conditions critiques de la flottation du chrome, du plomb et du naphtalène, on remarque que celles-ci sont optimisées pour un temps de flottation de 20 minutes. Et ceci malgré des concentrations plus élevées dans les concentrés et pulpes aux temps 5, 15 et 25 minutes. Mais ceci avec des écarts relatifs des concentrations moins élevés pour les flottations du naphtalène.

V. Influence de [Tw80] :

1. Influence de [Tw80] sur la flottation du chrome : (figure IV.21)

temps de flottation 20 min collecteur CaSO₄ pH=6 :

Concentration du tween 80 (%)	Pulpe		Concentré	
	Absorbance	Concentration (mg/l)	Absorbance	Concentration (mg/l)
0,2	0.119	0.193	0.076	0.123
0,3	0.214	0.348	0.235	0.388
0,4	0.104	0.169	0.164	0.266
0,5	0.129	0.210	0.096	0.112
0,6	0.068	0.110	0.203	0.330
0,7	0.066	0.107	0.332	0.539
0,8	0.066	0.107	0.082	0.133
0,9	0.115	0.187	0.132	0.214

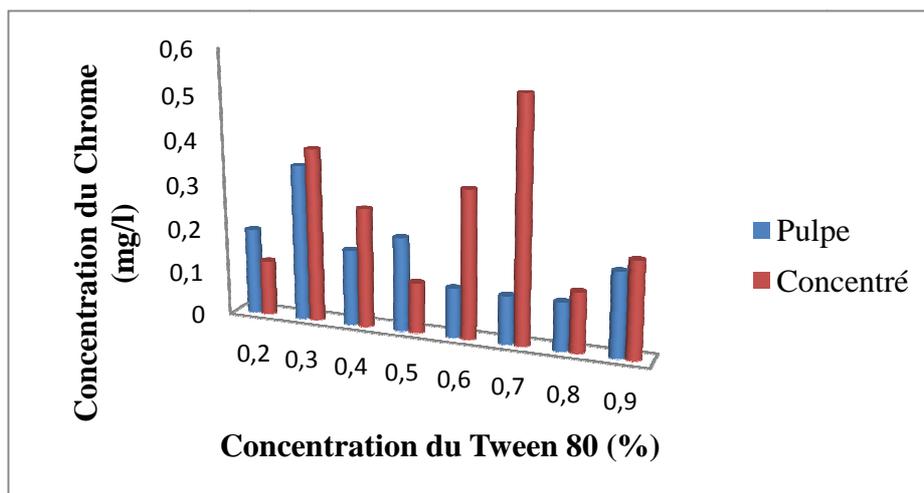


Figure IV.21: Influence de la concentration du Tween 80 sur la flottation du Chrome.

2. Influence de [Tw80] sur la flottation du plomb (figure IV.22)

Temps de flottation 20 min collecteur CaSO₄ pH=2 :

Concentration du tween 80 (%)	Pulpe		Concentré	
	Absorbance	Concentration (mg/l)	Absorbance	Concentration (mg/l)
0.3	0.647	323.5	0.782	391
0.4	0.563	268	0.601	300.5
0.5	0.761	380.5	0.796	398
0.6	0.529	264.5	0.695	347.5
0.7	0.567	238.5	0.932	466
0.8	0.573	286.5	0.656	328
0.9	0.518	259	0.630	315
1	0.542	271	0.753	376.5

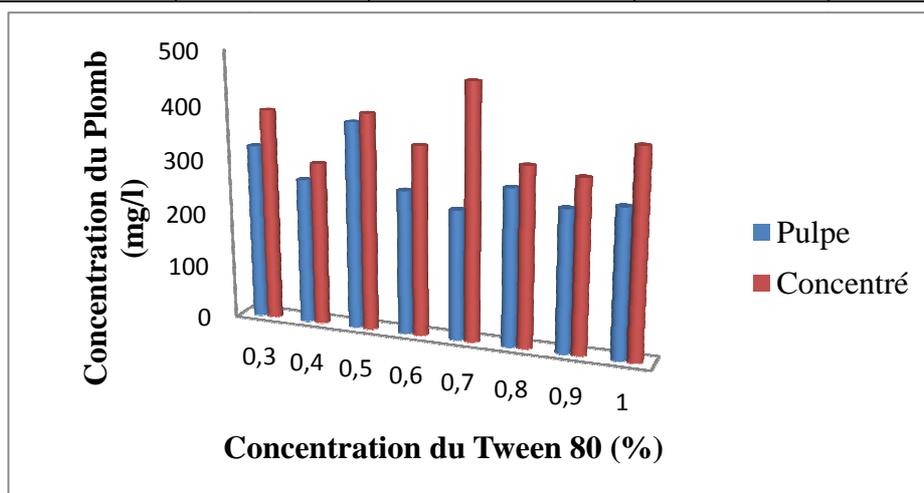


Figure IV.22 : Influence de la concentration du Tween 80 sur la flottation du Plomb.

3. Influence de [Tw80] sur la flottation du Naphtalène (figure IV.23)

temps de flottation 20 min collecteur CaSO₄ pH=2 :

Concentration du tween 80 (%)	Concentré	Pulpe
	Concentration (mg/l)	Concentration (mg/l)
0.3	189.6	100.85
0.4	110.15	80.85
0.5	157.45	95.95
0.6	137.5	84.8
0.7	108.97	52.06
0.8	137.55	91.85
0.9	114.35	105.55
1	174.7	118.75

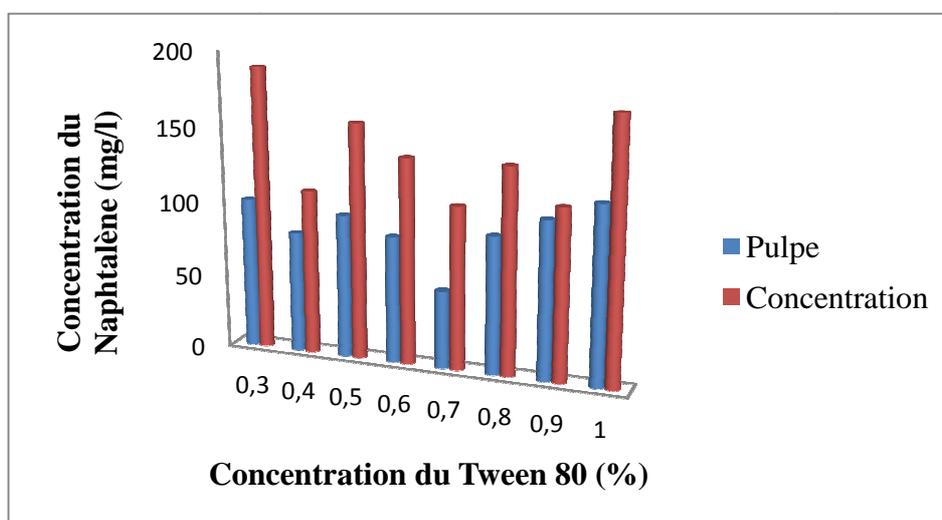


Figure IV.23 : Influence de la concentration du Tween 80 sur la flottation du naphtalène.

-Discussion :

D'après les résultats des essais de flottation du chrome, plomb aux conditions critiques, à différents pourcentage de tween 80 (collecteur), on remarque que tous les essais ont été optimisés avec 0.7% de tween. Sauf pour le naphtalène, qui adonné la concentration la plus élevée du concentré avec seulement 0.3% de tween. Ceci est expliqué par le fait que l'augmentation de la quantité du collecteur (hydrophobe) défavorise généralement la flottation du naphtalène par augmentation de l'énergie à l'interface entre les bulles d'air et les molécules du naphtalène, ce qui diminue leur flottation. Mais, lorsque cette quantité atteint 1%, on remarque que la flottation est favorisée par la fixation des molécules du collecteur à la surface des bulles d'air, ce qui augmente cette fois-ci l'énergie à l'interface eau-bulle d'air, en augmentant l'angle de contact d'Young avec les molécules plus hydrophobes (naphtalène, tween).

Conclusion

Conclusion

Etant le procédé de séparation solide-liquide, les essais de flottation effectués nous ont permis d'extraire des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et métaux lourds visés dans un échantillon d'eau de purge.

Les résultats d'analyse et de la microanalyse ont montré que cette eau de purge est fortement chargée en métaux, dont les concentrations dépassent les normes requises, en plus des matières en suspension.

Les analyses Infrarouge nous ont montré l'existence de composés aromatiques polycycliques, et d'une triple liaison $C\equiv C$ relatif aux alcynes ou bien les allènes.

Les analyses par DRX ont mis en évidence des éléments appartenant à la catégorie de métaux lourds, de transitions, et noble, et de cristaux de $NaCl$ (pur).

D'après les analyses UV-Visible, la flottation est favorisée pour :

❖ Naphtalène à :

- ✓ pH=2 ;
- ✓ [Tween80]=0.3% ;
- ✓ Activant : $CaSO_4$;
- ✓ Temps de la flottation=20 mn ;
- ✓ Sans ajout d'huile de pin.

❖ Plomb à :

- ✓ pH=2 ;
- ✓ [Tween80]=0.7% ;
- ✓ Activant : $CuSO_4$;
- ✓ Temps de la flottation=20 mn ;
- ✓ Sans ajout d'huile de pin.

❖ Chrome à :

- ✓ pH=6 ;
- ✓ [Tween80]=0.7% ;
- ✓ Activant : $CaSO_4$;
- ✓ Temps de la flottation=20 mn.
- ✓ La flottation du Chrome à pH=2, avec ajout d'activant est favorisée avec ajout du moussant contrairement à pH=6.

Quant à la flottation du fer, les pH étudiés ne favorisent pas son élimination. Et pour le Baryum et le Lithium, les analyses n'ont pas été complétées pour conclure si oui ou non la flottation de ces éléments est efficace.

Pour conclure,

- Des analyses par Chromatographie Liquide à Haute Performance (HPLC) et Spectrométrie d'Absorption Atomique (SAA) sont indispensables pour bien cerner et identifier les HAP et métaux présents dans les eaux de purge avant et après la flottation ;
- Optimiser les paramètres influençant le procédé de flottation;
- Modélisation et simulation du procédé de flottation.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1]: Le site officiel de la SONATRACH : www.sonatrach-dz.com.
- [2]: Journal officiel de la république algérienne, Décret présidentiel N°63-491 du 31 décembre 1963.
- [3]: Le site officiel du Ministère de l'Energie et des Mines : www.mem-algeria.org.
- [4]: Lahcen NABZAR, Jean-Luc DUPLAN, Manuscrit, L'eau dans la production de carburants, Production pétrolière et raffinage, PANORAMA, France, décembre 2010.
- [5]: Jean-Claude GUIBET, Emmanuelle Faure, livre, Carburants et moteurs: technologies, énergie, environnement, Volume 1, Editions TECHNIP, Paris, 1997.
- [6]: Jeanne Mager STELLMAN, Chantal DUFRESNE, livre, Encyclopédie de sécurité et de santé au travail Volume 4, BIT Genève, 2000.
- [7]: François RAMADE, livre, DICTIONNAIRE ENCYCLOPEDIQUE DES POLLUTIONS, les polluants : de l'environnement à l'homme, Editions EDISCIENCE International, 2000.
- [8]: RAPPORT D'ETUDE N°66244-DESP-R01, Guide méthodologique, Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques.
- [9]: Utilisation of Experimental Designs for Optimization of *Rhizopus arrhizus* Culture. B. Lhomme et J. C. Roux. 1990.
- [10]: Lenntech : traitement de l'eau et de l'air, copyright 1998-2008.
- [11] : Abdelhakim Bouchelaghem et Marie Claire Magnie , Technique de l'ingénieur (j3968) inertage et mise en forme des déchets industriels, p 2-3.
- [12] : Traitement et valorisation des effluents liquides industriels. Groupe français de génie des procédés et Technique et documentation Lavoisier. 1993.
- [13]: Heavy metal leaching from sewage sludges: a techno-economic evaluation of the process options. T. R. Sreekrishnan et R. D. Tyagi. 1994.
- [14] : Catherine Fantozzi-Merk, thèse en science et technique du déchet n° d'ordre : 03ISAL0038/2003. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.
- [15] : Spence, R.D. Gilliam, T.M. Mrgane, I.L, and Osborne, S.C. Stabilization/Solidification of wastes containing volatile organic compounds in commercial cementitious waste forms. In:

Gilliam, M., C.C., Stabilization and solidification of Hazardous, Radioactive, and mixed wastes. Philadelphia: ASTM, 1992, pp. 61-72.

[16]: U.S. Environmental Protection Agency. Health advisory—Barium. Office of Drinking Water (1985).

[17]: Cotton, F.A. et Wilkinson, G. Advanced inorganic chemistry: Comprehensive text. 4^e édition. J. Wiley, New York, NY. p. 286 (1980).

[18]: Hem, J.D. Barium. Dans : Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. Geological Survey Water-Supply Paper 1473, U.S. Government Printing Office, Washington, DC. p. 197 (1970).

[19]: Brooks, S.M. Pulmonary reactions to miscellaneous mineral dusts, man-made mineral fibers, and miscellaneous pneumoconioses. Dans : Occupational respiratory diseases. J.A. Merchant (dir. de publ.). U.S. Department of Health and Human Services. p. 401 (1986).

[20]: Schroeder, H.A., Tipton, I.H. et Nason, P. Trace metals in man: Strontium and barium. J. Chronic Dis., 25: 491 (1972).

[21]: Stockinger, H.E. The metals. Dans : Patty's industrial hygiene and toxicology. Vol. II(A). G.D. Clayton et F.E. Clayton (dir. de publ.). J. Wiley, New York, NY. p. 1531 (1981).

[22]: Gille BARBERY, SEPARATION, Flottation, Mécanismes et réactifs, Technique de l'ingénieur, Traité Génie des procédés J5350 (p. 1-16), 2008.

[23]: J.S. LASKOWKI, D.W. FUERSTENAU/advisory editor, livre, Coal Flotation and Fine Coal Utilization, Developments in Mineral Processing, Volume 14, Elsevier, 2001.

[24]: Emilian KOLLER, livre, TRAITEMENT DES POLLUTIONS INDUSTRIELLES : Eau, air, déchets, sols, boues, Editions l'Usine Nouvelle Dunod, 2004.

[25]: HUANG Zhujun, THESE, Efficacité de Capture dans les Procédés de Flottation, Université de Toulouse, 10 décembre 2009.

[26]: Nickolaj.N. RULYOV, livre, Application of ultra-flocculation and turbulent micro-flotation to the removal of fine contaminants from water, Revue Elsevier Science B.V, 1999.

[27]: G. J. JAMESON, S. NAM, M. MOO YOUNG, livre, physical factors affecting recovery rates in flotation, Minerals Sci. Engng., Vol 9, no 3, p.103-118, 1977.

- [28]: A. GOSSELIN, D. BLACKBURN, M. BERGERON, livre, Protocole d'évaluation de la traitabilité des sédiments, des sols et des boues à l'aide des technologies minéralurgiques, Sainte-Foy 133p, 1997.
- [29]: S.D. HUANG, livre, Preconcentration techniques for trace elements, chapitre 9, Science and technology, 2000.
- [30] Anne GOSSELIN, Denis BLACKBURN et Mario BERGERON, Protocole d'évaluation de la traitabilité des sédiments, des sols et des boues à l'aide des technologies minéralurgiques, Programme de développement et de démonstration technologiques N° de catalogue : En 40-542/5-1997F, ISBN, Sainte-Foy (Canada), mars 1999.
- [31] René HUPPE, Évaluation, optimisation et comparaison des cellules et des colonnes de flottation afin de retirer des contaminants organiques de sédiments portuaires, Mémoire de Maître ès sciences (M.Sc.), Université du QUEBEC (INRS Géo-Ressources), 2001.
- [32]: J. P. TORTORELLI, J. W. CRAVEN, J. M. TOGURI, G. S. DOBBY, G. E. AGAR, livre, The effect of external gas/slurry contact on the flotation of fine particules, Minerals Engineering, Vol 10, no 10, p.1127-1138, 1997.
- [33]: A. JOWETT, livre, Investigation of residence time of fluid in froth flotation cells, Br. Chem. Engng., Vol. 6, pp. 254-258.
- [34]: B.A. WILLS, livre, Mineral Processing Technology, 5ème édition, Pergamon Press, 1992.
- [35]: M. J. ROSEN, livre, Surfactants and interfacial phenomena, John Wiley and Sons, Inc, 1989.
- [36]: B.A. WILLS, Mineral Processing Technology, An introduction to the practical aspect of ore treatment and mineral recovery, Butterworth – Heinemann, sixth edition, pp 269 – 273, 2001.
- [37]: E.G. KELLY, et D.J. SPOTTISWOOD, livre, Introduction to Mineral Processing, chapitre 16, John Wiley & Sons, 1982, New York, NY, USA.
- [38]: D.A. EDWARDS et R.G. LIU, livre, Surfactant solubilization of organic compounds in soil/aqueous systems. J. Environ. Eng., 120,5-22, 1994.
- [39]: Pierre BLAZY, El-Aid JDID, Flottation, Mécanismes et réactifs, Technique de l'ingénieur, Traité Génie des Procédés J3350 (p. 1-21), 2005.
- [40]: S. BOUCHARD, livre, Traitement du minerai : Flottation – Méthode physique, Ed. Le Griffon d'argile, pp 206 – 230, 2001.

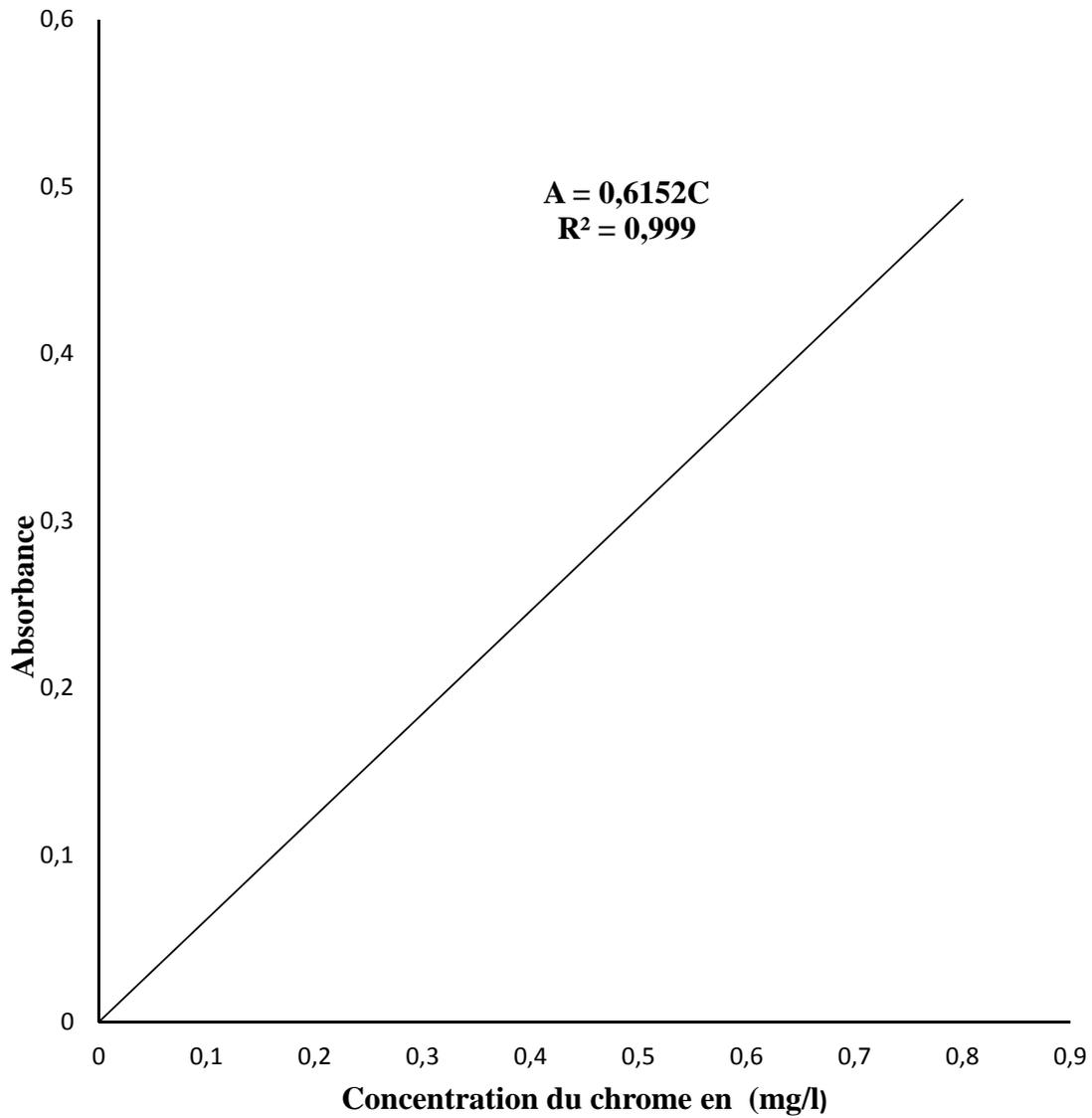
- [41] : SKOOG.HOLLER.NIEMAN, Livre, Principe d'analyse instrumentale, Edition: boeck, 1997.
- [42] : J. FAERBER, livre, Microscopie électronique à balayage, Microanalyse X par sonde électronique, IPCMS (Institut de physique et chimie des matériaux de Strasbourg), 2004.
- [43] : P. KAMOUN, Livre, Méthode d'analyses, Edition: Flammarion, 1993.
- [44] : **F. ROUESSAC, A. ROUESSAC, D. CRUCHE, Livre, Analyse chimique, Méthodes et techniques instrumentales modernes, Edition DUNOD, 2004.**
- [45] : **D. SAMAKE, Thèse de doctorat, Traitement des eaux usées de tannerie à l'aide de matériaux à base d'argile, Université Josèphe Fourier de Grenoble et de l'université de Bamako, 2009.**
- [46] : CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Détermination du pH : méthode électrométrique*, MA. 100 – pH 1.1, Rév. 2, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, 2010, 11 p.
- [47] : Abdellatif HAKMI « Traitement de l'eau de source Bousfer ORAN », Université des Sciences et de la Technologie Oran - Licence 2006
- [48] : CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC, *Détermination de la conductivité: méthode électrométrique*, MA. 115 – Cond. 1.0, Rév. 4, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, 2010, 8 p.
- [49] : CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC, *Détermination des solides en suspension totaux et volatils dans l'eau : méthode gravimétrique*, MA. 104 – S.S. 1.1, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, 2008, 10 p.
- [50]: La 21e édition de « Standard Methods for the evaluation of water and wastewater ».
- [51]: CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Détermination des solides en suspension totaux et volatils: méthode gravimétrique*, MA. 115 – S.S. 1.1 (SM 2540 D), Rév. 4, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, 2009, 11 p.
- [52] : Jean RODIER, Bernard LEGUBE, Nicole MERLET et coll. L'Analyse de l'eau 9^e édition

- [53]: G.H JEFFERY, J. BASSET, J.MENDHAM, R.C.DENNEY;“NEW EDITION VOGEL’s TEXTBOOK OF QUANTITATIVE CHEMICAL ANALYSIS FIFTH EDITION”,
- [54]: BOUAZIZ. Nordine ; KHELLAF .Karim, projet de fin d’étude en vue de l’obtention du diplôme D.E.U.A en Chimie Industrielle option ANALYSE, Université de Bejaia,2005,p 35.
- [55]: SOMEKH (G.S.). – New Union Carbide aromatics extraction process. Dans : Proc. Intern. Solvent Extr. conf. ISEC’71. 1971 Society of Chemical Industry, Londres, vol. 1,p. 323-8.

Annexe

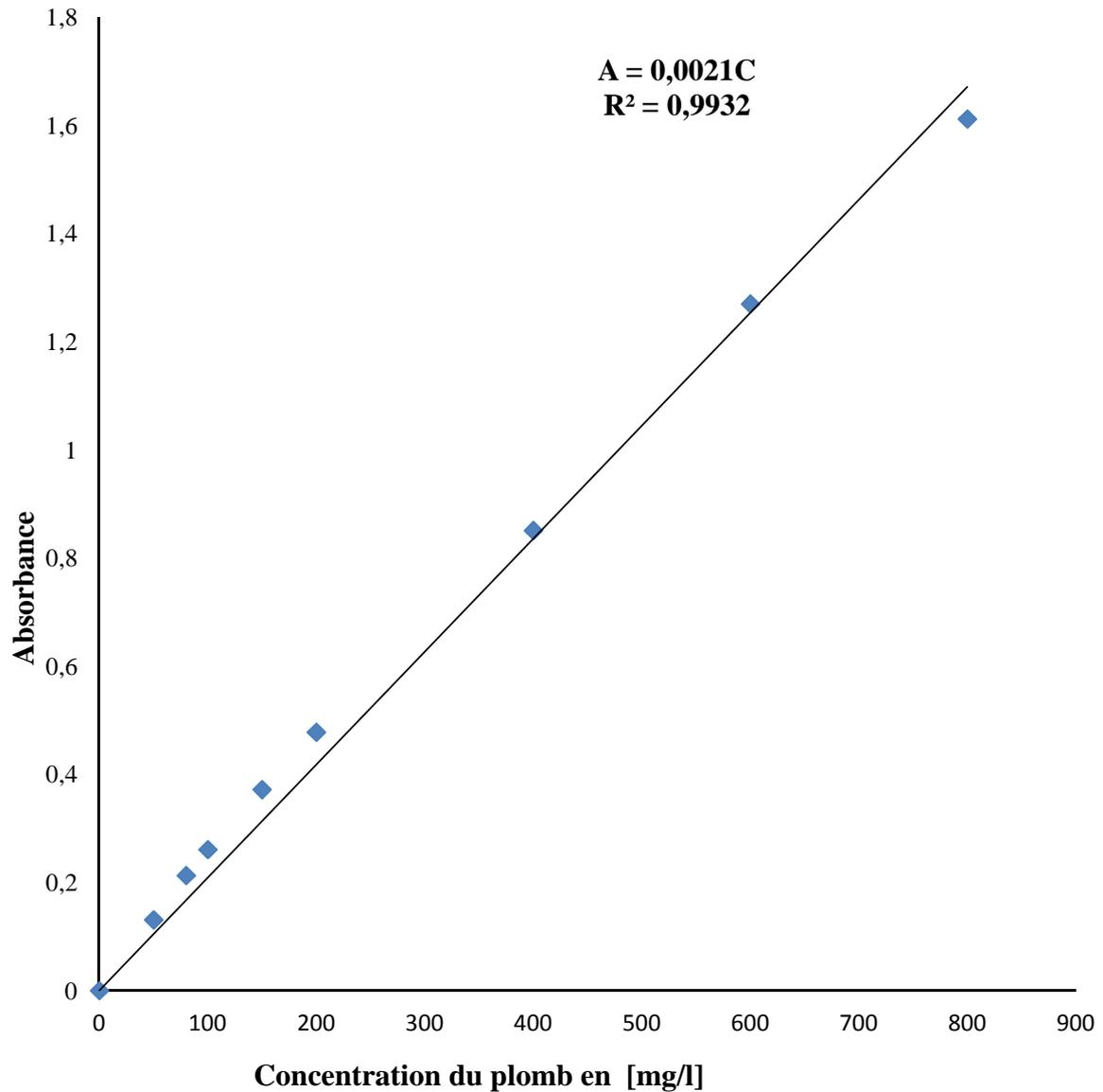
Résultats obtenus pour la courbe d'étalonnage du chrome:

C_{Cr} (mg /l)	0	0.2	0.4	0.6	0.8
Absorbance	0	0.104	0.247	0.378	0.485

**Figure1** : Courbe d'étalonnage du Chrome par UV-Visible avec $\lambda = 540$ nm

Résultats obtenus pour la courbe d'étalonnage du plomb :

C_{Pb} (mg/l)	50	80	100	150	200	400	600	800
Absorbance	0.131	0.213	0.261	0.372	0.478	0.851	1.27	1.612

Figure 2: Courbe d'étalonnage du Plomb par UV-Visible avec $\lambda = 550$ nm

Résultats obtenus pour la courbe d'étalonnage du Baryum :

C_{Ba} (mg/l)	0,01	0,1	0,2	0,4	1
Signal électrique	0,05	0,07	0,09	0,13	0,26

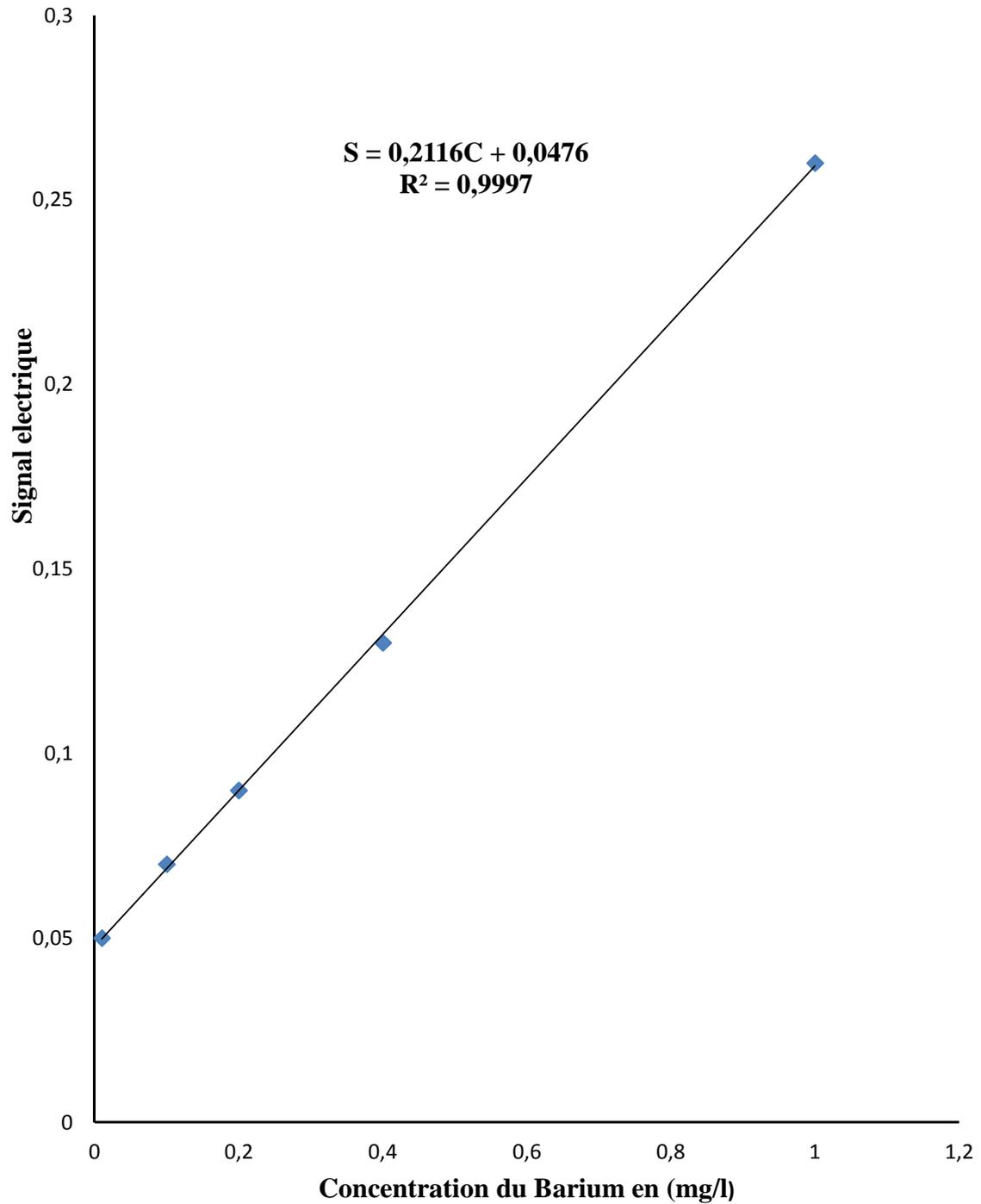
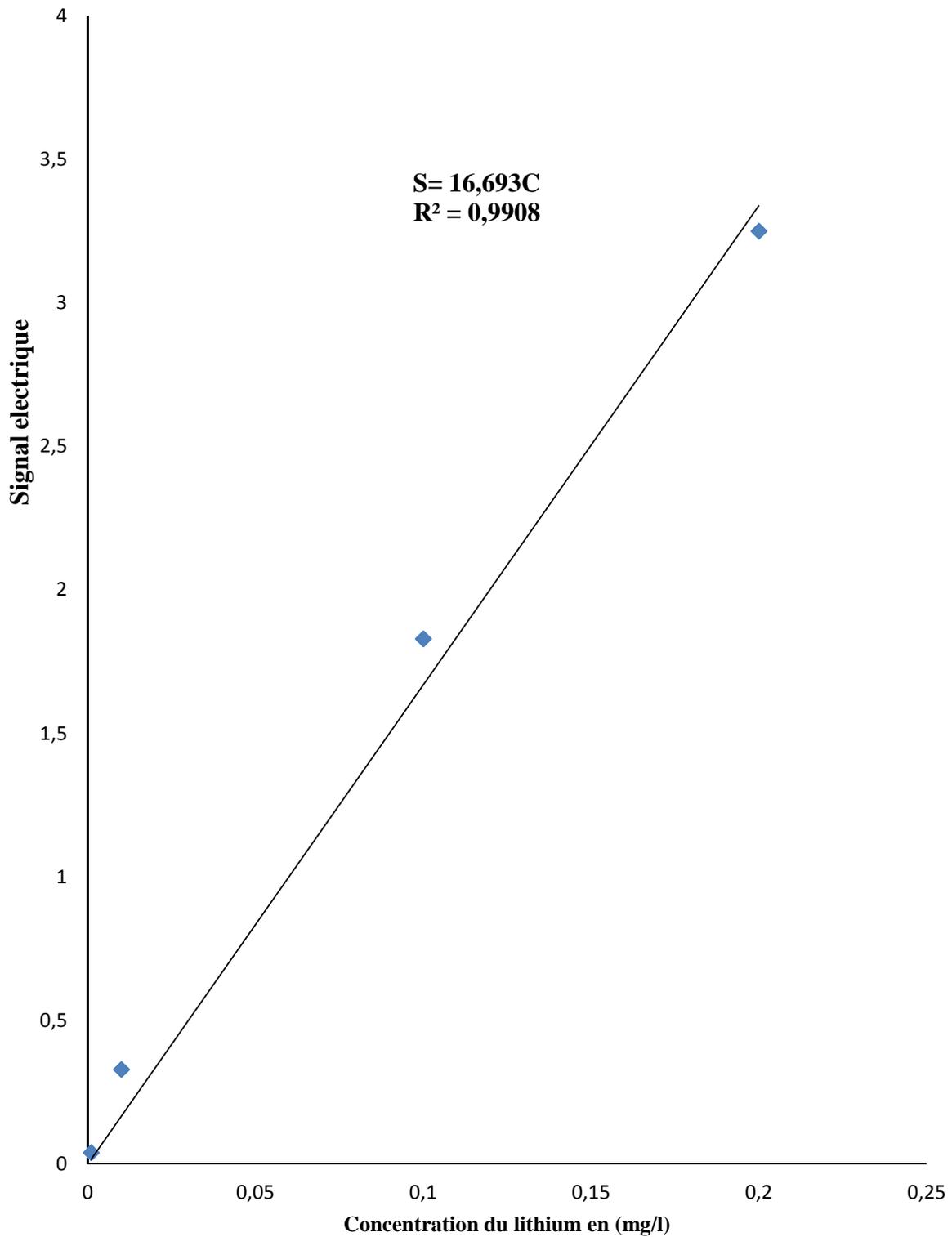


Figure 3 : Courbe d'étalonnage du Baryum avec le photomètre de flamme

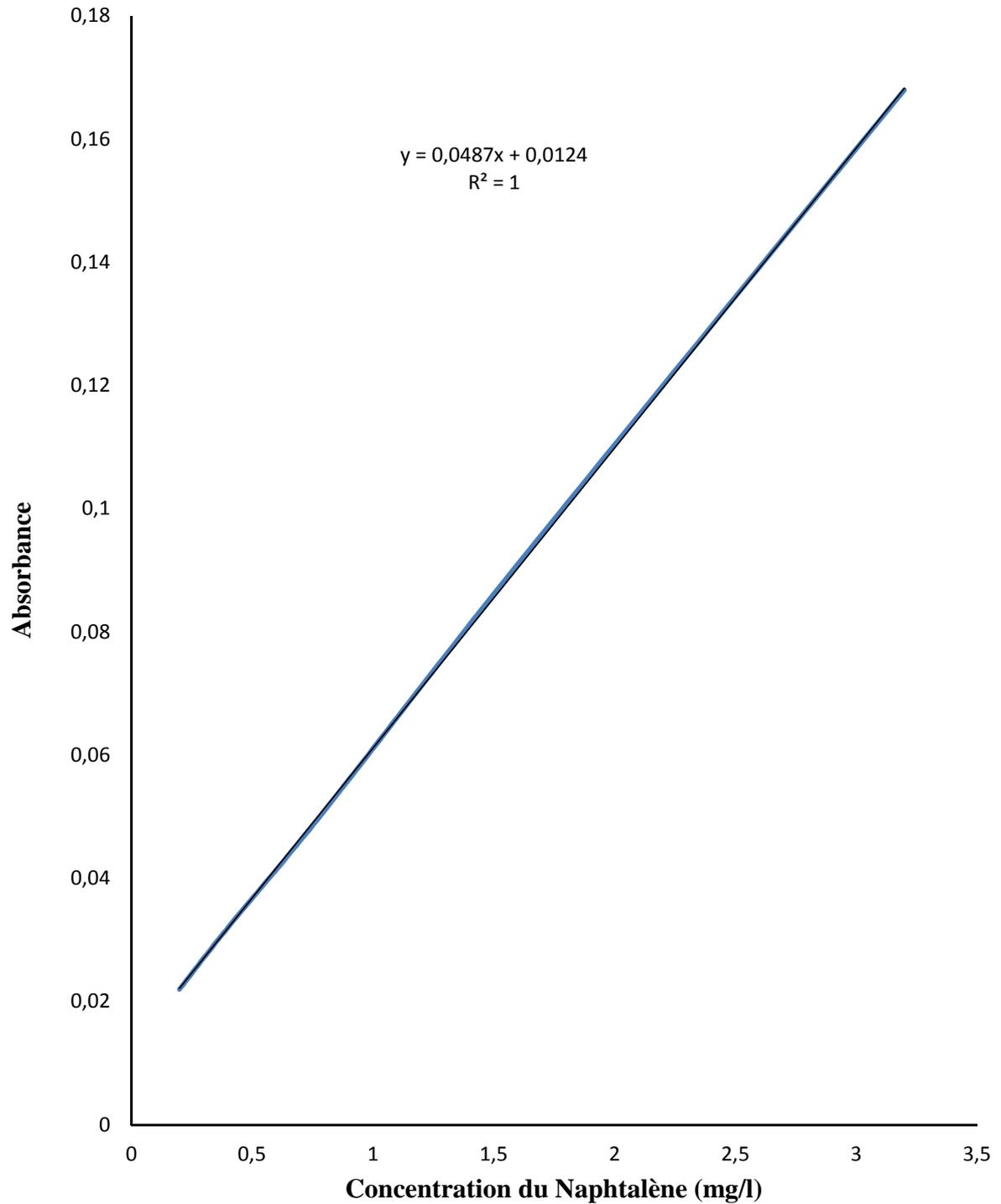
Résultats obtenus pour la courbe d'étalonnage du Lithium :

C_{Li} (mg/l)	0,001	0,01	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8
Signal électrique	0,04	0,33	1,83	3,25	4,86	5,87	7,01

**Figure 4:** Courbe d'étalonnage du Baryum avec le photomètre de flamme

Résultats obtenus pour la courbe d'étalonnage du Naphtalène :

C_{Naphtalène} (mg/l)	0,2	0,4	0,8	1,6	3,2
Absorbance	0,022	0,035	0,051	0,091	0,168

**Figure 5 :** Courbe d'étalonnage du Naphtalène par UV-Visible avec $\lambda = 219$ nm

Résumé

Des eaux de production pétrolière, sont purgées régulièrement dans des réservoirs de stockage des hydrocarbures. Soumises à une décantation naturelle, ces eaux chargées en métaux lourds et en hydrocarbures sont d'abord stockées dans des fausses de purge au niveau de l'entreprise SONATRACH, affiliée à la Direction Régionale de Bejaïa (DRGB), puis rejetées dans la mer.

Une caractérisation de cette eau a été réalisée par différentes méthodes d'analyses (DRX, IR, MEB, SAA, UV, méthodes titrimétriques), ce qui nous a permis de découvrir des concentrations élevées en métaux lourds et en HAP, ces concentrations sont inquiétantes vue qu'elles posent des problèmes environnementaux majeurs du fait de leur toxicité.

La flottation a été appliquée à cette eau en variant certains paramètres qui sont : le pH, le temps de flottation, la concentration du collecteur, l'ajout du moussant, les différents activateurs.

Les performances du procédé de flottation utilisé pour la flottation du plomb, du chrome et du naphthalène ont été évaluées par UV-Visible.

Mots clés : métaux lourds-HAP- pollution – flottation – environnement.

Abstract

Waters oil production, are regularly purged in tanks of storage of hydrocarbons. Subject to natural settling, these waters containing heavy metals and hydrocarbons are, first stored in false purge at SONATRACH Company affiliated with the Regional Directorate of Bejaia (DRGB), then discharged into the sea.

Characterization of this water was carried out by different methods of analysis (XRD, IR, SEM, AAS, UV, titrimetric methods), which allowed us to discover high concentrations of heavy metals and PAHs, these concentrations are worrisome for they pose major environmental problems because of their toxicity.

The flotation was applied to the water by varying certain parameters that are: pH, flotation time, the concentration of the collector, the addition of foaming, and the various activators.

Performance of the flotation process used for flotation of lead, chromium and naphthalene were evaluated by UV-Visible.

Keywords: heavy metal-PAHs-pollution - flotation - environment.