

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



MEMOIRE DE MASTER

Spécialité:Eau, Environnement et Développement Durable.

Présenté par :

M^{lle}. DJELLAB Lamia

**Traitement des eaux de cales par
adsorption**

Encadré par :

M^{me} : F.ATMANI

Septembre 2015

Dédicace

Je dédie ce mémoire à mes parents, mon cher père mon premier

*Encadrant depuis ma naissance, sans ses sacrifices je ne pourrais
jamais arriver jusqu'au bout, à ma mère la source de tendresse, de
noblesse et d'affection pour l'effort qu'elle a déployé pour mon
éducation et ma formation*

À

Mes chers frères (Anouar, Maamar et Lotfi)

Et ma belle-sœur Wissem

À

Mon cher neveu (Mohamed Djoud)

Surtout à ma chère grand-mère et ma tante

À mon amie intime Imen celle avec qui je partage mes secrets

Et surtout pour

*Mes chers amis Sofiane, et Hamza pour leur aide utile, leur
soutien efficace*

Et à toute la promotion « EEDD2015 »

Lamia.Dj

Remerciement

Tout d'abord nous remercions Allah le tout puissant pour nous avoir donné le courage et la volonté d'achever ce travail .

Mes remerciements vont à ma promotrice Dr. Atmani Fatiha pour son accueil chaleureux, son aide, sa présence, ses précieux conseils, sa gentillesse

Et ses commentaires précieux qui m'ont permis de surmonter toutes les Difficultés que j'ai rencontré.

Mes remerciements les plus respectueux vont à Mr.le responsable de spécialité Mr.Bouras Omar pour son aide, ses conseils et sa patience durant les deux ans de formation.

Aucun mot ne pourrait exprimer mes remerciements et ma gratitude, et que le présent travail soit un témoignage de ma très haute reconnaissance et mon profond respect pour les deux, et toute l'équipe de laboratoire de notre université et de la faculté des génies des procédés.

Enfin, nous ne terminerons pas sans remercier l'ensemble des Enseignants qui ont contribué à notre formation durant les années d'études et surtout surtout Mr.OUABED.

Un grand merci à toute les personnes qui ont aidé de près ou de loin et à toute

la promotion « EEDD2015 »

المخلص

الهدف من هذا العمل هو دراسة الماء الآسن لميناء بوهارون عن طريق الادمصاص باستعمال قشور البيض وكذلك الكربون المنشط، وظهر هذه الدراسة أن وقت الإصال يساوي 60 دقيقة، ودرجة الحموضة هو = 7.8، كتلة المازة 0.8 غ/لتر. انها أفضل الظروف للحصول على إزالة جيدة للطلب الكيميائي للأكسجين. ومثلا لدراسة الحركية للادمصاص ان الادمصاص باستعمال قشور البيض يمكنه ان يعوض الطرائق المعتمدة للتخلص من الطلب الكيميائي للأكسجين،

الكلمات المفتاحية: الماء الآسن، والطلب الكيميائي الاكسجين، الادمصاص، قشر البيض المكلس.

Résumé

L'objectif de ce travail est d'étudier le traitement des eaux de cales du Port de BOUHAROUN par adsorption sur coquilles d'œufs ainsi que par charbon actif, cette étude montre qu'un temps de contact égale à 60 min, un pH= 7.8 et une dose d'adsorbant de 0.8 g/l présentent les meilleures conditions pour l'obtention d'un bon rendement d'élimination de la demande chimique en oxygène (R= 61%) pour les coquilles d'œufs, le modèle de pseudo second ordre décrit convenablement la cinétique d'adsorption de la DCO par les coquilles d'œufs.

Mot clés : eaux de cales, demande chimique en oxygène, Adsorption, Coquilles d'œufs calcinées.

Abstract

The objective of this work is to study the treatment of BOUHAROUN Port's bilgewater by adsorption on eggshells as well as activated carbon, this study shows that a contact time equal to 60 min, pH = 7.8 its adsorbent mass is about 0.8 g / l present the best conditions for obtaining a good removal efficiency of chemical oxygen demand (R = 61%) for eggshells, model Pseudo second order adequately described the adsorption kinetics of COD by eggshells.

Key words: bilge water, chemical oxygen demand, Adsorption, eggshells calcined.

Liste des tableaux

Tableau II. 1: Principales propriétés texturales des adsorbants **Erreur ! Signet non défini.**

Tableau III.1 : Paramètres physico-chimiques des eaux de cales.....36

Tableau IV.1: Valeurs du temps de contact obtenues pour les trois adsorbants.....

Erreur ! Signet non défini.

Tableau IV.2: Evaluation des constantes de la réaction de pseudo second ordre **Erreur !**

Signet non défini.

Tableau IV.3: Evaluation des constantes de la diffusion intra-particulaire **Erreur ! Signet non défini.**

Tableau IV.4: Paramètres thermodynamiques **Erreur ! Signet non défini.**

pListe des figures

- Figure I.1:** Images des cales d'un navire..... **Erreur ! Signet non défini.**
- Figure I.2:** Répartition des différentes phases obtenues après décantation d'un échantillon réel d'eaux de cales **Erreur ! Signet non défini.**
- Figure I.3 :** Origines des HC retrouvés dans le milieu marin (AFCAN, 2006) **Erreur ! Signet non défini.**
- Figure I.4:** Déversement des eaux de cales directement dans le milieu naturel **Erreur ! Signet non défini.**
- Figure I.5:** Réalisation du pilote (à gauche) et installation à bord du bateau (à droite) **Erreur ! Signet non défini.**
- Figure III.6 :** Diffractomètre des coquilles d'œufs avant et après activation... **Erreur ! Signet non défini.**
- Figure III.7 :** Schéma du dispositif expérimental **Erreur ! Signet non défini.**
- Figure IV.1:** Effet du temps de contact sur le rendement d'élimination de la matière organique par les coquilles d'œufs ($C_0= 960$ mg/l, $C_{ads}= 0,8$ g/l, $T^\circ= 23^\circ\text{C}$, $d=100\mu\text{m}$, $\text{pH}= 7,8$) **Erreur ! Signet non défini.**
- Figure IV.2:** Effet du temps de contact sur la quantité adsorbée de la matière organique par les coquilles d'œufs ($C_0= 960$ mg/l, $C_{ads}= 0,8$ g/l, $T^\circ= 23^\circ\text{C}$, $d= 100\mu\text{m}$, $\text{pH}= 7,8$)..... **Erreur ! Signet non défini.**
- Figure IV.3 :** Effet de la dose du charbon actif granulé sur le rendement d'élimination de la matière organique ($C_0= 850$ mg/l, $\text{pH}= 7,8$, $T=23^\circ\text{C}$)..... **Erreur ! Signet non défini.**
- Figure IV.4:** Effet de la dose du charbon actif granulé sur la quantité adsorbée de la matière organique ($C_0= 850$ mg/l, $\text{pH}= 7,8$, $T=23^\circ\text{C}$)..... **Erreur ! Signet non défini.**
- Figure IV.5:** Effet de la dose du charbon actif en poudre sur le rendement d'élimination de la matière organique ($C_0= 850$ mg/l, $\text{pH}= 7,8$, $T=23^\circ\text{C}$)..... **Erreur ! Signet non défini.**
- Figure IV.6:** Effet de la dose du charbon actif en poudre sur la quantité adsorbée de la matière organique ($C_0= 850$ mg/l, $\text{pH}= 7,8$, $T=23^\circ\text{C}$)..... **Erreur ! Signet non défini.**
- Figure IV.7:** Effet de la dose des coquilles d'œufs sur le rendement d'élimination de la matière organique ($C_0= 960$ mg/l, $\text{pH}= 7,8$, $d= 100\mu\text{m}$, $T=23^\circ\text{C}$).. **Erreur ! Signet non défini.**
- Figure IV.8:** Effet de la dose des coquilles d'œufs sur la quantité adsorbée de la matière organique ($C_0= 960$ mg/l, $d= 100\mu\text{m}$, $\text{pH}= 7,8$, $T=23^\circ\text{C}$)..... **Erreur ! Signet non défini.**

Figure IV.9: Effet de la température sur le rendement d'élimination de la matière organique par le charbon actif granulé ($C_0= 850$ mg/l, $C_{ads}= 0,8$ g/l, pH=7, 8).....**Erreur ! Signet non défini.**

Figure IV.10: Effet de la température sur la quantité adsorbée de la matière organique par le charbon actif granulé ($C_0= 850$ mg/l, $C_{ads}= 0,8$ g/l, pH=7, 8).....**Erreur ! Signet non défini.**

Figure IV.11: Effet de la température sur le rendement d'élimination de la matière organique par les coquilles d'œufs ($C_0= 960$ mg/l, $C_{ads}= 0,8$ g/l, $d= 100\mu$ m, pH=7, 8)..... **Erreur ! Signet non défini.**

Figure IV.12: Effet de la température sur la quantité adsorbée de la matière organique par les coquilles d'œuf.....**Erreur ! Signet non défini.**

Figure IV.13: Modèle du pseudo-second-ordre pour l'adsorption de la matière organique sur le charbon actif granulé :(a) différentes masses (b) différentes températures.... **Erreur ! Signet non défini.**

Figure IV.14: Modèle du pseudo-second-ordre pour l'adsorption de la matière organique sur les coquilles d'œufs:(a) différentes masses (b) différentes températures. ..**Erreur ! Signet non défini.**

Figure IV.15: Modèle du pseudo-second-ordre pour les différentes masses du charbon actif en poudre**Erreur ! Signet non défini.**

Figure IV.16: Evolution de la quantité adsorbée en fonction de $t^{1/2}$ (a) pour les différentes masses de charbon actif granulé (b) pour les températures ($C_0= 850$ mg/l, $T^\circ=23^\circ$ C, pH= 7,8)**Erreur ! Signet non défini.**

Figure IV.17: Evolution de la quantité adsorbée en fonction de $t^{1/2}$ (a) pour les différentes masses des coquilles d'œufs (b) pour les températures ($C_0= 960$ mg/l, $T^\circ=23^\circ$ C, pH= 7,8)**Erreur ! Signet non défini.**

Figure IV.18: Evolution de la quantité adsorbée en fonction du $t^{1/2}$ pour les différentes masses du charbon actif poudre**Erreur ! Signet non défini.**

Figure IV.19: Variation de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ **Erreur ! Signet non défini.**

Abréviation :

HC	HydroCarbures
DCO	Demande Chimique en Oxygène
DBO₅	Demande Biologique en Oxygène pendant 5 jours
NTK	Azote Kjeldahl
MES	Matière En Suspension
OMS	L'Organisation Mondiale de la Santé
pH	Potentiel Hydrogène
ppm	Partie par million
NTU	Nephelometric Turbidity Unit
MARPOL	MARINE POLLUTION

Nomenclature :

C	L'épaisseur de la couche limite	mg/g
C₀	Concentration initiale de polluant	mg/l
C_e	Concentration du soluté à l'équilibre	mg/l
C_{ads}	Concentration de l'adsorbant	mg/l
K₂	Constante de vitesse de pseudo second ordre	g/mg/min
K_{int}	Constante de vitesse de diffusion intraparticulaire	mg/g/min^{-1/2}
q_e	Quantité retenue par un gramme d'adsorbant à l'équilibre	mg/g
q_m	Quantité maximale d'adsorption	mg/g
q_t	Quantité adsorbée au cours du temps	mg/g
R	Rendement d'adsorption	%
R²	Coefficient de corrélation	--
t	Temps	min
V	Volume du soluté	L
m	Masse d'adsorbant	g
T	Température	

Symboles grecs

ΔG°	Energie libre Gibbs	kJ/mol
ΔQ°	Variation d'énergie d'adsorption	kJ/mol
ΔH°	Enthalpie libre	kJ/mol
ΔS°	Entropie	J/mol/K

INTRODUCTION GENERALE

L'eau est un des éléments essentiels pour les êtres vivants. Sans eau aucun organisme ne peut vivre. Après avoir été utilisée, la plus grande partie de cette eau usée est retournée à l'environnement.

La pollution de l'eau qui affecte les rivières, les mers, les nappes phréatiques et les lacs est le résultat des rejets des eaux usées sans traitement ou avec des traitements insuffisants, cela provoque la dégradation de l'écosystème(**Oubagha,2011**)

Comme elle est habituellement chargée en matière organique, elle devient une source de pollution importante pour le milieu qui la reçoit (**Belghytil et al, 2009**)

Les systèmes de propulsion des navires de la flotte marchande (95% du commerce mondial) ainsi que des flottes de pêche et militaires et les bateaux de plaisance produisent des effluents aqueux chargés en hydrocarbures. Les eaux de cales représentent notamment une source anthropique de rejet d'huile dans la mer qu'il convient de traiter au vu de la réglementation internationale **MARPOL**

Dans ce contexte, ce travail de mémoire s'est focalisé sur le traitement des eaux de cales, nous avons mené cette étude en testant et en évaluant l'efficacité d'élimination de la matière organique par adsorption en utilisant plusieurs adsorbants.

Ce travail est structuré en deux parties principales, une étude bibliographique et une étude expérimentale, chacune se décompose alors en deux chapitres.

Le premiers chapitre permet de mieux comprendre la problématique des eaux de cales quant à leur importance en terme de volume rejeté en mer, leur composition ou encore leur impact environnemental.

Le deuxième chapitre présente des généralités sur le phénomène d'adsorption,

Quant au troisième chapitre, il est consacré à la présentation et à la caractérisation de l'effluent (il s'agit d'un effluent réel provenant du port de Bouharoun) ainsi que de l'adsorbant utilisé lors de cette étude.

Le quatrième chapitre concerne l'étude de l'influence des paramètres opératoires menant à une meilleure élimination de la matière organique. Nous avons aussi étudié la cinétique d'adsorption et évalué les paramètres thermodynamiques.

INTRODUCTION GENERALE

Enfin, ce travail se termine par une conclusion générale qui rassemble les principaux résultats obtenus lors de cette étude.

I.1 Introduction

Le développement des activités humaines est devenu aujourd'hui une menace pour l'environnement marin qui subit depuis plusieurs décennies des agressions majeures. Selon *Le livre bleu des engagements du Grenelle de la Mer*¹, 80% de la pollution proviennent des activités terrestres et 20 % des activités maritimes. Les activités maritimes sont génératrices de divers types de pollutions : Atmosphériques (cheminées des navires), Marines (substances liquides nocives, chute à la mer de la cargaison contenant des substances toxiques ou rejets de déchets domestiques). Toutefois, la plus symbolique, la plus ancienne et la plus médiatisée des pollutions marines restent sans conteste, pour l'opinion publique, la pollution par les hydrocarbures.

Le trafic maritime est l'une des principales causes de pollutions pétrolières des mers. Un tiers des déversements d'hydrocarbures dans les océans et les mers proviennent du transport maritime.

Le transport maritime représente aujourd'hui 90% des échanges mondiaux, par exemple, 72% des importations et des exportations s'effectuent par voie maritime. Mais la pollution marine peut également provenir de tous les navires. Alors que pour le trafic pétrolier, il s'agit essentiellement de pollution accidentelle, pour les autres trafics, il s'agira de pollution opérationnelle,

Concernant la pollution accidentelle, les noms de l'Amoco Cadiz, de l'Exxon Valdez, du Torrey Canyon, de l'Erika et du Prestige sont des accidents majeurs qui ont entraîné d'importantes pollutions maritimes.

La pollution opérationnelle est celle qui est causée par les rejets illicites d'hydrocarbures pendant l'exploitation courante des navires, que ce soit pour le transport des marchandises ou des passagers.

La dangerosité de pollution marine provenant des navires a généré un réflexe au niveau international pour la répression et la prévention de ce type de pollution(**Tusseau,1997-1998**)

Cette pollution du milieu marin par les hydrocarbures est difficile à estimer, que ce soit en termes de volume ou encore d'impact environnemental. Cependant, cette pollution apparaît relativement contrôlable, au moins pour ce qui est de celle dont l'origine est le rejet en mer des eaux de cales. En effet, parce que le rejet de ces effluents issus de mélanges majoritairement d'huile, de gasoil et d'eau reste intentionnel, leur stockage et leur traitement à

quai ne semblent pas un obstacle insurmontable lorsqu'il s'agit de préserver nos mers et océans. C'est par ailleurs ce que soulignent les réglementations actuelles qui limitent ces rejets aux effluents dont la teneur en huile n'excède pas 15 ppm (environ 1 cuillère à soupe dans 1000 L d'eau). Au-delà de cette limite, le rejet en mer y est tout simplement interdit et le stockage jusqu'au traitement à quai obligatoire. A noter que les quelques dérogations, accordées notamment aux navires de guerre, ne sont aujourd'hui plus en vigueur ; chaque bâtiment appartenant à un pays signataire des conventions internationales (ex : ceux en France de la Marine Nationale), est donc tenu de respecter les engagements de celui-ci. Pour pallier le problème du stockage à bord, impensable pour beaucoup de navires dont la production d'eaux de cales est trop importante, des méthodes physiques, biologiques et chimiques ont vu le jour. Ces méthodes, bien que prometteuses quant à leur efficacité et/ou leur coût, présentent toutefois certains inconvénients.

Ce chapitre s'intéresse dans un premier temps à donner une description des eaux de cales en précisant leur origine et leur composition chimique. L'importance de ces rejets (volume et impact sur l'environnement) sera alors évoquée puis les réglementations actuelles au niveau international seront abordées. Enfin, quelques précisions seront apportées quant aux méthodes actuellement utilisées pour répondre à ces réglementations dans le but de traiter ces effluents.

I.2 Définition

Dans le langage de la marine internationale, une cale est le compartiment qui correspond à la partie la plus basse d'un navire. Dans la salle des machines, les cales sont alors remplies d'un liquide noir, opaque : les eaux de cales.

Les eaux de cales sont des mélanges d'eau douce, d'eau de mer, d'huile et de boues, qui sont donc susceptibles de contenir des solvants, des sels, des hydrocarbures, de l'urine, des détergents, et bien d'autres composés chimiques. Les eaux proviennent essentiellement des diverses fuites dans les canalisations mais aussi au niveau des pompes et des soupapes.

Les eaux de lavage représentent également une part non négligeable de ces eaux. Les huiles quant à elles trouvent leur origine principalement dans les fuites au niveau des conduites de carburant, du moteur, des différentes opérations de vidanges, *etc.* A noter qu'une part importante des fluides qui se retrouvent dans les cales provient d'incidents difficiles à prévoir. L'accumulation de ces eaux contaminées d'hydrocarbures dans ces compartiments confère aux cales une utilité certaine mais représente également un risque pour la salle des machines.

Il arrive en effet que le niveau des eaux de cales augmente considérablement, atteignant un point critique menant à des accidents ou plus simplement à des situations d'urgence. Ainsi, les cales sont régulièrement vidées par pompage et stockées dans des réservoirs dédiés avant d'être évacuées. (Cazoir, 2011).



Figure I.1: Photos des cales d'un navire

I.3 Composition des eaux de cales

Le travail d'Antoine Lair (**Lair, 2007**) fournit des données intéressantes quant à la nature des eaux de cales. Ces effluents, qui après décantation se présentent sous 3 phases (organique – aqueuse – particulaire), sont constitués d'hydrocarbures et de sels. La présence de ces derniers est due principalement à l'infiltration d'eau de mer dans les cales. Le chlorure de sodium est alors le constituant salin majoritaire. A noter enfin que si l'on compare les propriétés physico-chimiques des eaux de cales avec celles de l'eau de mer, le pH y est sensiblement le même (entre 7,5 et 8). En revanche, la concentration en oxygène dissous y est beaucoup plus faible (voire nulle)

Les hydrocarbures présents dans les eaux de cales sont principalement sous la forme d'émulsions dont le diamètre est de l'ordre du micron (**Karakulski et al, 1998**); (**Lair, 2007**). Une distribution quasi gaussienne des alcanes linéaires est observable en chromatographie en phase gazeuse. La plage d'alcane linéaires présents dans les eaux de cales s'étend de l'octane (C8) au pentacosane (C25). Parallèlement, une quantité importante de composés aromatiques dont les BTEX (benzène, toluène, xylènes et ethylbenzène) et certains dérivés du phénol, a été mise en évidence. Une étude récente (Netherlands national water board –water unit, 2008) a également répertorié la présence dans les eaux de cales néerlandaises de certains Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP). Parmi ceux-ci, le naphthalène, le phenanthrène, l'anthracène et le benzo[a] pyrène sont quelques-uns des exemples cités dans cette étude. Cette dernière signale également la présence de chlorofluorocarbures (CFC) ainsi que de certains composés soufrés. Par ailleurs, alors que le gasoil utilisé par les navires contient environ 0,2% de soufre contre 1,5% pour les huiles lubrifiantes (graisses), la teneur en soufre des eaux de cales varie de 0,5% à 1%.

En ce qui concerne les concentrations relevées dans les différentes études scientifiques publiées concernant les eaux de cales, une très grande disparité dans les données est observée en fonction du paramètre suivi (Demande Chimique en Oxygène, Carbone Organique Total, teneur en huile, *etc*). Généralement, il est reporté que la DCO est de l'ordre de $1500 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ (**Karakulskiet al, 1998**) et $3500 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ (**Asselin et al, 2008**) respectivement ; que le COT s'élève à quelques centaines de $\text{mgC} \cdot \text{L}^{-1}$ (**Lair, 2007**), et que la teneur en huile (déterminée après extraction au solvant et, selon la définition, mesuré par spectroscopie Infra Rouge ou chromatographie en phase gazeuse) est en générale assez proche de la valeur du COT (**Grytaet al, 2001**) soit quelques centaines de ppm.

Enfin, on note également la présence de certains métaux dont l'arsenic, le cadmium, le chrome, le plomb, l'argent, le mercure, le zinc, *etc.* (Ghidossiet *al*, 2009)

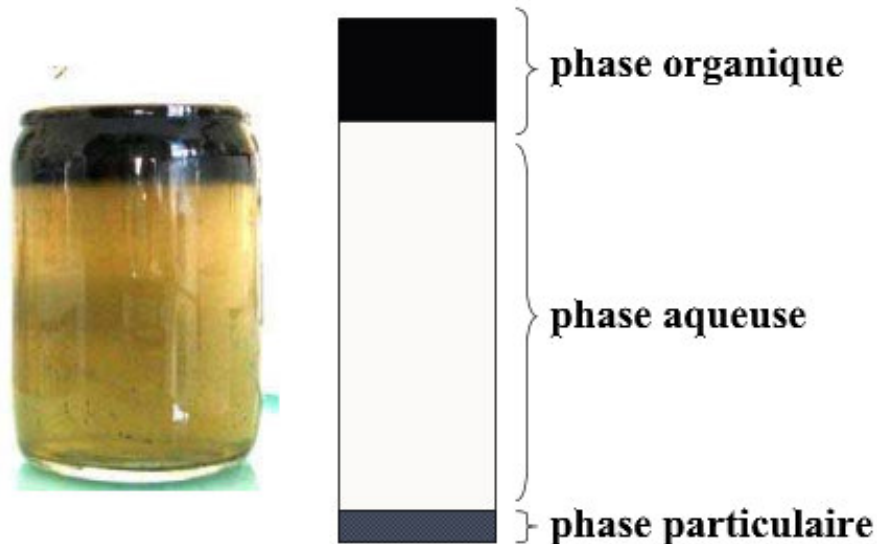


Figure I.2: Répartition des différentes phases obtenues après décantation d'un échantillon réel d'eaux de cales

I.4 Les différents types de pollution par les navires

I.4.1 Pollution marine par les hydrocarbures

Il y a 30 ans, la pollution des mers et des océans par les hydrocarbures (HC) due aux Navires représentait 37% des 3,8 millions de tonnes d'HC répandus annuellement dans les eaux internationales. Cependant, dans un dossier juridique de l'Association Française des Capitaines de Navires (AFCAN), Jean Daniel Troyat indique qu'un effort considérable a été réalisé par les armateurs : pour quasiment la même quantité d'hydrocarbures retrouvés dans les mers et océans, seuls 10% aujourd'hui proviendraient des navires (AFCAN, 2006). Le reste trouverait son origine à 70% dans les eaux de ruissellement depuis les zones continentales (pollutions industrielle et domestique dites d'origine tellurique). La part de la pollution naturelle (fissures dans les fonds marins) et celle des activités d'extractions du pétrole off-shore représenteraient quant à elles le reste, à savoir chacune 10% des hydrocarbures retrouvés en mer

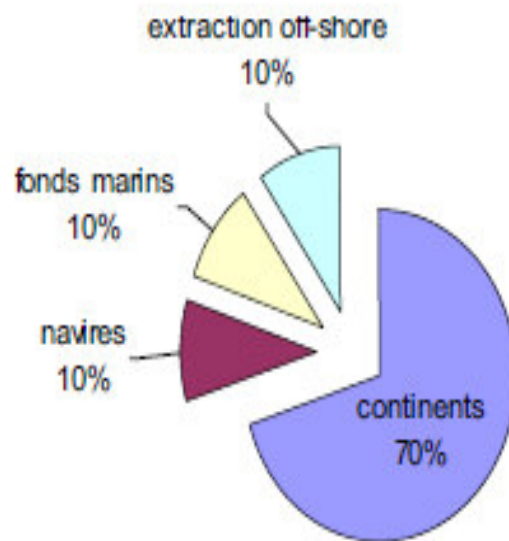


Figure I.3: Origines des HC retrouvés dans le milieu marin (AFCAN, 2006)

I.4.2 Résidus de cargaison

Dès qu'apparaît une nappe d'hydrocarbure à la surface de l'eau ou des boulettes sur une plage, la « mésinformation » ambiante pour employer un néologisme qualifiant la désinformation par ignorance, fréquente dans notre monde paradoxalement surinformé et surmédiatisé nous conduit à parler de « dégazage »,

D'abord, il n'y a que les pétroliers qui dégazent, au sens étymologique du terme, c'est-à-dire qui rejettent à l'air libre les gaz d'hydrocarbure, explosible, qui se développent à la surface des hydrocarbures contenus dans leurs citernes à cargaison.

Autrefois, pour chasser ces gaz, on remplissait d'eau de mer les citernes une fois vides afin de refouler à l'atmosphère les gaz qu'elles contiennent. A la fin de cette opération, l'eau chargée de résidus de cargaison était rejetée à la mer, sans traitement préalable. Il s'agit là d'un passé déjà lointain car, avant, la réglementation internationale édictée par l'Organisation Maritime Internationale (OMI) a considérablement évolué en une trentaine d'années. Désormais, cette réglementation interdit tout rejet à la mer d'eau contenant plus de 15 ppm d'hydrocarbure.

I.4.3 Eaux de cales

I.4.3.1 Résidus des machines

Un navire est un engin à l'autarcie étonnante, évoluant dans un milieu hostile par nature avec à son bord un équipage pouvant atteindre plusieurs dizaines de marins. Un navire est un concentré de technologies qui permettent non seulement de le propulser mais aussi de produire de l'électricité, de la vapeur, du froid, de l'eau douce, de l'air comprimé, etc. on imagine donc aisément que, outre le moteur principal destiné à la propulsion proprement dite et dont la puissance peut souvent dépasser la dizaine de milliers de kilowatts, de nombreux autres appareils et moteurs auxiliaires sont nécessaires. Toute cette machinerie est contenue dans un espace du navire appelé la salle des machines. Pour assurer son fonctionnement il faut du carburant et de l'huile pour sa lubrification. L'un et l'autre sont susceptibles de polluer le milieu marin au cas où ils y seraient rejetés sans traitement préalable.

Le carburant le plus courant utilisé pour la propulsion des navires est le fuel lourd. De couleur noire, très visqueux à la température ambiante, il faut le chauffer à plus de 100°C pour le rendre suffisamment fluide et pouvoir l'utiliser dans les moteurs ou les brûleurs de chaudières. Aux allures réduites (chenalage, manœuvres) le moteur principal est alimenté avec du diesel (gasoil) tout comme les moteurs des groupes électrogènes. La consommation de carburant d'un grand navire est de l'ordre de 30 à 50 tonnes/24 heures et peut dépasser 100 tonnes. Avant son utilisation le combustible passe par un séparateur, c'est-à-dire une centrifugeuse, qui va permettre sa clarification (séparation des sédiments) et sa purification (séparation de l'eau). Les résidus sont stockés dans des chambres nommées fond de cales. A ces résidus s'ajoute des combustible provenant de l'huile de lubrification, un navire peut avoir 20 à 30 tonnes d'huile à bord et un moteur de 10.000 kilowatts consomme allègrement 200 kilos d'huile par jour. Les résidus de clarification sont envoyés aussi dans le fond de cale.

I.4.3.2 Eaux usées

Les eaux usées sont constituées des eaux provenant de la cuisine ou des douches (eaux dites grises) et de celle provenant des chasses des toilettes (eaux dites noires), il est généralement admis que les mers et les océans, grâce aux bactéries qu'ils contiennent, peuvent recevoir sans traitement préalable les eaux usées rejetées par les navires. Mais dans le cas où les eaux usées

sont stockées dans le fond de cale avec les autres résidus cela va poser un sérieux problème de pollution.

I.5 Pollution des mers et océans

Les pollutions marines ne proviennent pas toutes des navires, et. Elles ne sont pas non plus toutes constituées d'hydrocarbures, D'après une étude publiée en 2007 par le groupe d'experts sur les aspects scientifiques de la protection de l'environnement maritime (**GESAMP, 2007**), la quantité des rejets opérationnels d'huile imputables aux navires – cargos y compris - est estimée à 210 000 tonnes par an. Parmi ceux-ci, on distingue entre autres les boues mazouteuses (89%), les huiles de ballast des cargos (10%) et les huiles provenant des cales (1%). Les huiles de cales représenteraient ainsi environ 2 000 tonnes d'huiles épandues chaque année dans les mers et océans. (**Tomaszewska et al, 2005**) Soulignent même qu'un navire est susceptible de générer un volume d'eaux de cales compris entre 0,5 et 50 m³ par jour en fonction de sa taille.

Au total, les rejets des navires et cargos s'élèvent à 460 000 tonnes par an dont 45% de rejets opérationnels et 38% de rejets accidentels. Pour compléter le bilan de la pollution des mers et océans par les hydrocarbures d'origines maritimes (exclus les déversements d'origine tellurique – domestiques et industriels), il faut encore ajouter : (i) les installations off-shore (20 000 tonnes par an), (ii) les installations côtières (115 000 tonnes par an), (iii) les infiltrations naturelles (600 000 tonnes par an).

Les 2 000 tonnes d'huile de cales épandues chaque année représenteraient ainsi :

- 0,05% de la pollution des mers et océans par les HC (~ 4 x 10⁶ tonnes),
- 0,2% de cette pollution, exclue celle d'origine tellurique (~ 1,1 x 10⁶ tonnes),
- 0,3% si l'on exclut les infiltrations naturelles (fissures dans les fonds marins).

A titre comparatif, le naufrage de l'Erika en 1999 avait eu pour conséquence le rejet de 19 800 tonnes d'huile (233 565 tonnes pour l'Amoco Cadiz en 1978) soit l'équivalent de 10 ans de rejets d'eaux de cales.

Autre point de comparaison intéressant, les rejets d'origine militaire représentaient pendant la guerre du Golfe en 1991 entre 500 000 et 1 000 000 de tonnes d'huile déversées dans les eaux internationales soit l'équivalent de 500 années de rejets d'huile de cales. Sans compter que près de 70 000 000 de tonnes de produits de combustion d'huile furent également émis dans

l'atmosphère et que les retombées dans les mers et océans ne peuvent être ignorées (Fowler, 1993).

❖ *Pollution des eaux de mers par les matières en suspension:*

Des eaux usées sont produites à bord de tous les navires, parfois en grandes quantités. Leur rejet dans les eaux des ports peut libérer des polluants organiques, biologiques, chimiques et toxiques, parmi ces pollutions on distingue les matières en suspension qui peuvent être d'origine minérale ou organique.

Bien que l'accroissement des quantités de matière en suspension puisse avoir des conséquences indirectes, par l'obstacle à la pénétration de la lumière, l'enrobage des substrats marins, et le ralentissement des fonctions d'adsorption, peuvent provoquer des modifications importantes de l'environnement et des communautés océaniques. Les MES rendent l'eau turbide (trouble) et réduisent ainsi la profondeur de pénétration de la lumière nécessaire à la photosynthèse des plantes et algues, l'eau trouble réduit la capacité photosynthétique de ces producteurs primaires.



Figure I.4: Déversement des eaux de cales directement dans le milieu naturel

Port de Bouharoun

I.6 Impact environnemental

La quantité importante d'huile déversée dans le milieu n'est bien sûr pas sans conséquence pour celui-ci. Les pollutions peuvent être physiques, chimiques ou biologiques.

Les polluants sont des substances naturelles (matière organique, bactéries, algues, virus, *etc.*) ou de synthèse, dégradables ou non et parfois toxiques. Leur impact sur la faune aquatique par exemple peut avoir des conséquences sur le développement, la reproduction, les maladies, *etc.*

La flore subit également les conséquences de cette pollution marine avec une baisse de la photosynthèse des algues et du phytoplancton. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) présents dans les différents rejets sont pour la plupart toxiques et font partie des polluants classés prioritaires par l'Agence de Protection de l'Environnement des Etats-Unis (EPA, USA), notamment vis-à-vis de leurs propriétés cancérogène et/ou mutagène. Ces molécules sont un des nombreux exemples de composés que l'on retrouve dans le cas de la pollution par les hydrocarbures de l'environnement marin et pouvant se retrouver dans la chaîne alimentaire. Les BTEX constituent un autre exemple de composés ayant un impact particulièrement néfaste pour le milieu marin. Enfin, il a été relevé dans les eaux de cales la présence de métaux lourds, notamment de mercure et d'arsenic (**Ghidossiet al, 2009**), sources d'empoisonnement et autres effets indésirables sur la santé. Aujourd'hui, il paraît clair que l'impact des eaux de cales sur l'environnement et plus généralement sur la santé des écosystèmes (dont l'homme) doit être une préoccupation majeure. La société civile dans son ensemble est en effet concernée par cette question et il n'est pas surprenant que la presse en relate alors régulièrement l'importance du problème (**Abu Sayed, 2011**).

I.7 Les paramètres physico-chimiques de la pollution des eaux

I.7.1 Les paramètres physiques

I.7.1.1 La turbidité

La turbidité est la mesure de l'aspect trouble de l'eau. C'est la réduction de la transparence d'un liquide due à la présence des matières non dissoutes. Elle est causée, dans les eaux, par la présence des matières en suspension (MES) comme les argiles, les limons et les micro-

organismes. Une faible part de la turbidité peut être due également à la présence de matières colloïdales d'origine organiques ou minérales (**Ronalad, 2003**)

- ✓ NTU < 5 => eau Claire
- ✓ NTU < 30 => eau légèrement trouble
- ✓ NTU > 50 => eau trouble

I.7.1.2 L'odeur

Une eau destinée à l'alimentation doit être inodore. En effet, toute odeur est un signe de pollution ou de présence de matières organique en décomposition. (**Rodier, 2009**)

I.7.1.3 Le pH

Le pH est un indicateur de la pollution par excellence, il varie suite à la nature des effluents, le pH mesure la concentration en ion H^+ de l'eau, il traduit ainsi la balance entre acide et base sur une échelle de 0 à 14, 7 étant le pH neutre. Ce paramètre caractérise un grand nombre d'équilibre physico-chimique et dépend de facteurs multiples, dont l'origine de l'eau. Le pH est mesuré à l'aide d'un pH mètre. (**Beaudry, 1984**)

I.7.1.4 La température

La température de l'eau, est un facteur écologique. Elle agit sur la densité, la viscosité, la solubilité des gaz dans l'eau, la dissociation des sels dissous, de même que sur les réactions chimiques et biochimiques, le développement et la croissance des organismes vivant dans l'eau et particulièrement les microorganismes. Il est important de connaître la température de l'eau avec une bonne précision.

I.7.1.5 La conductivité

La conductivité permet d'avoir une idée sur la salinité de l'eau, mesure la capacité de l'eau à conduire le courant entre deux électrodes. La plus part des matières dissoutes dans l'eau se trouvent sous forme d'ions chargés électriquement. La mesure de la conductivité permet donc d'apprécier la quantité de sels dissous.

I.7.1.6 Les matières en suspension (MES)

Les MES comprennent les argiles, les sables, les limons, les matières organiques et minérales insolubles de faible dimension et autre micro-organismes (le plancton). La quantité de MES varie selon les saisons et le régime d'écoulement des eaux. Ces matières affectent la transparence de l'eau et diminuent la pénétration de la lumière et, par suite, la photosynthèse,

les MES peuvent accumuler des quantités élevées de matière toxiques (métaux, pesticides, huile minérales, hydrocarbures aromatiques polycycliques...). Elles peuvent également gêner la respiration des poissons.

I.7.2 Les paramètres chimiques

I.7.2.1 La demande chimique en oxygène (DCO)

La demande chimique en oxygène, ou DCO, est l'un des paramètres de la qualité d'une eau. Elle représente la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder toute la matière organique contenue dans une eau.

I.7.2.2 Le carbone total organique (COT)

Le COT est définie comme la concentration en mg de carbone/l d'échantillon, c'est une méthode directe pour mesurer la tenue en matière organique d'une eau. Il consiste à brûler l'échantillon d'eau à 950°C sous l'action de l'oxygène gazeux et de mesurer le CO₂ dégagé, et par suite de mesurer le carbone total (organique et minéral).

I.7.2.3 Les métaux lourds

Les métaux lourds, qui parviennent dans les eaux, font partie des polluants de l'eau. Ils sont toxiques et ne peuvent pas être dégradés biologiquement ou chimiquement. Les métaux lourds existent sous forme dissoute et en suspension ainsi que sous une forme difficilement soluble dans les sédiments.

I.7.2.4 Les chlorures

Les chlorures sont des anions inorganiques importants contenus en concentrations variables dans les eaux naturelles, généralement sous forme de sels de sodium (NaCl) et de potassium (KCl). Ils sont souvent utilisés comme un indice de pollution. Ils ont une influence sur la faune et la flore aquatique ainsi que sur la croissance des végétaux.

I.7.2.5 Nitrate

Les nitrates constituent le stade final de l'oxydation de l'azote organique dans l'eau. Les bactéries nitratâtes (nitrobacters) transforment les nitrites en nitrates, ils ne sont pas toxiques ; mais des teneurs élevées en nitrates provoquent une prolifération algale qui contribue à l'eutrophisation du milieu

I.7.2.6 Les ortho phosphates

Les orthophosphates (PO_4^{3-}) sont issus de la dégradation de la matière organique, soit dans les stations d'épuration (avec un rejet dans le milieu lorsque le traitement des éléments nutritifs n'est pas mis en place), soit dans le milieu lui-même. Les apports à l'estuaire sont essentiellement issus des rejets urbains et industriels. Les orthophosphates sont adsorbés sur les particules déposées ou en suspension, processus peu important en dehors de la zone du bouchon vaseux compte tenu des faibles teneurs de matières en suspension.

I.8 Traitement des eaux de cales

Les traitements qui peuvent être appliqués aux effluents liquides sont fonction des caractéristiques de l'effluent : nature de la pollution, concentration, charge (masse de polluant rejetée par unité de temps)

I.8.1 Traitement physique

I.8.1.1 Gravité et décantation par coalescence

La méthode la plus utilisée actuellement pour le traitement à bords des eaux de cales est sans conteste celle faisant appel à la gravité pour séparer par coalescence et décantation (crémage) l'huile de l'eau

Le système de séparation par gravité utilise des plaques parallèles ou bien des filtres pour séparer l'huile et l'eau en employant les différentes densités des deux liquides, l'eau de cales est chauffée à environ 120°F (ou plus) avant le traitement parce que ceci améliore la séparation d'huile ,

L'effluent aqueux est ensuite envoyé (puis stocké et/ou rejeté à la mer) dans une citerne de décantation alors que la phase huileuse est traitée avec les résidus hydrocarbures. Les problèmes des procédés de traitement reposant sur le principe de la décantation par gravité proviennent (i) de la présence dans les eaux de cales de détergents favorisant les émulsions (**Karakulskiet al, 1998**), du temps de contact entre les deux phases favorisant la décantation de la suspension huileuse mais également la dissolution des composés organiques qui ne peuvent alors plus être éliminés simplement par décantation (**Lysyjet al, 1979 ; Woytowichet al, 1993**). Caplan *et al.* (2000) précisent même que les gouttelettes d'huile émulsifiées dont le diamètre est inférieur à $20\ \mu\text{m}$ ne peuvent pas être éliminées par ce type de traitement.

I.8.1.2 Techniques membranaires

Afin de rendre la séparation plus efficace, certains auteurs proposent la filtration sur membranes. La microfiltration laisse passer les molécules solubles mais retient les bactéries et toutes les particules de taille supérieure à celle des pores (0,1 à 10 μ m). La microfiltration s'avère être une pré-étape essentielle lorsque l'ultrafiltration (pores plus petits et pression plus élevée – ne retient que les ions et les molécules légères) est utilisée. En effet, la microfiltration permet d'éviter de bloquer les pores de la seconde membrane par les trop gros colloïdes primaires (**Tremblay et al, 2000, Peng et al, 2005**). Ce type de traitement combiné permet alors de produire un effluent dont la teneur en HC est abaissée.

Un procédé membranaire (décantation + ultrafiltration) accrédité par l'OMI est installé aujourd'hui sur sept transbordeurs (ferrys), est décrit par (**Ghidossiet al.2009**): ce procédé permet de réduire par six le volume de l'effluent à traiter à quai en rejetant en mer une eau faiblement chargée en HC (<1 ppm). Ce procédé est par ailleurs capable de traiter plus de 1500 L d'eau contaminée par heure. Un des problèmes à relever reste malgré tout, d'après **Caplan et al**, l'encrassement des membranes qu'il est nécessaire de changer chaque année en plus d'une régénération risquée, polluante et coûteuse à réaliser régulièrement. Les auteurs précisent également que par ce type de procédé, une quantité importante d'eau se retrouve dans les hydrocarbures qui rend alors leur recyclage ou leur incinération plus difficile. L'osmose inverse peut également être utilisée en combinaison d'un traitement par ultrafiltration (**Karakulskiet al, 1995**). L'osmose inverse force l'eau par pression osmotique à passer à travers une membrane hydrophobe. Cette technique est particulièrement efficace dans le but de dessaler un effluent. La distillation membranaire enfin peut être utilisée avec l'ultrafiltration : ce type de traitement combiné permet par un processus similaire à une distillation classique d'abattre totalement la teneur en huile et jusqu'à 99,5% du carbone organique total (**Tomaszewska et al, 2005**).

Ghidossi et al. 2009 se sont intéressés aux traitements des eaux de cales par une ultrafiltration développée de l'échelle laboratoire à l'échelle industrielle un procédé compact capable d'épurer une eau salée contenant des hydrocarbures. Cette étude concerne l'ensemble des navires qui produisent de grands volumes d'eau huileuse sous forme d'eaux de fond de cales. Le traitement mis en place s'est avéré efficace pendant la campagne d'essai.



Figure I.5:Réalisation du pilote (à gauche) et installation à bord du bateau (à droite)

I.8.2 Traitement biologique

Puisque certaines bactéries ont été mises en évidence dans les eaux de cales, certains auteurs ont souhaité aborder un nouvel axe de recherche dans le traitement des hydrocarbures : la biodégradation. En effet, (Nievaset *al.*2006) ont isolé des huiles de cales par des bactéries appartenant au genre *Pseudomonas*. Ces bactéries ont ensuite été utilisées dans un bioréacteur et ont montré qu'elles étaient capables de dégrader en 14 jours 70% des composés extraits à l'hexane et 90% des composés aromatiques. Plus récemment, une étude a montré que la présence de molécules cages telles que les cyclodextrines augmentait l'efficacité de la biodégradation. Par exemple, après 120h de traitement par des bactéries type *Pseudomonas* et dans un milieu dont la concentration en β -cyclodextrine était de l'ordre de 2,5mM, seul 15% de l'hexadécane étudié n'avait pas été dégradé contre 43% dans le procédé sans molécule cage (Sivaramanet *al.*, 2010). En 2000 déjà, un réacteur pilote de 2 m³ avait été dimensionné et installé sur le navire Cape Lobos de la MARAD (Agence Américaine du Ministère des Transports Américains). Le bioréacteur a alors traité pendant 70 jours 90 m³

d'eaux de cales contaminées à une concentration initiale comprise entre 70 et 90 ppm. Avec l'élimination de plus de 99% de la charge initiale, le procédé permettait alors de descendre en dessous de la limite des 15 ppm imposée par MARPOL. Ces résultats ont permis aux auteurs d'estimer à plus de 300 m³ par mois la quantité d'effluent pouvant ainsi être traitée (**Caplan et al, 2000**). Bien que prometteur, il faut toutefois relever à la fois la lenteur du procédé et le côté complexe des réactions biochimiques impliquées. Celles-ci nécessitent en effet pour fonctionner dans des conditions bien particulières et surtout stables tout au long du traitement.

I.8.3 Traitement électrochimique : (*Electrocoagulation*)

Il n'est pas possible de décanter naturellement les suspensions colloïdales (particules ayant une taille comprise entre 1mm et 10µm) soumises d'une part aux forces d'attraction de Van der Waals, d'autre part aux forces de répulsion électrostatiques entre particules. Pour déstabiliser la suspension colloïdale et ainsi favoriser la séparation des phases aqueuse et huileuse, il convient de neutraliser cette charge par ajout d'ions de charge opposée jouant le rôle d'agents coagulants. La température du milieu, sa nature, la concentration en colloïdes, la présence d'inhibiteurs sont des paramètres importants. Les conditions de coagulation dépendent du pH alors ajusté par ajout de base ou d'acide : c'est la coagulation chimique. Cette méthode de traitement n'est pas viable sur un navire notamment puisqu'elle nécessite l'intervention de personnel qualifié.

L'électrocoagulation est alors un procédé alternatif qui en imposant un courant continu entre des électrodes « sacrificielles » va générer la formation de cations et d'hydroxydes provoquant la coagulation des colloïdes et la formation d'un floc qui pourra alors être éliminé par décantation. L'électrolyse a également une action sur les composés solubles oxydables ou réductibles contenus dans l'effluent. Il est ainsi possible d'abattre la teneur en huile d'un échantillon d'eaux de cales de 96% en moins de 2h de traitement et la DCO totale de 78% (**Asselin et al, 2008**). **Droguet et al.** ont publié en 2009 des résultats similaires avec une estimation du coût du traitement évalué alors entre 1,34 et 2,20 \$ canadiens. Enfin, une étude cinétique publiée récemment (**Korbahti et Artut, 2010**) a montré qu'avec des électrodes en Pt/Ir à 32°C et sous un courant de 12,8 mA.cm⁻², la réaction d'électrocoagulation était d'ordre 1 par rapport à la DCO et que l'énergie d'activation était de l'ordre de 26 kJ.mol⁻¹.

I.8.4 Oxydation par voie humide et photocatalyse

Pour répondre aux inconvénients des procédés biologiques et physiques, l'oxydation est apparue comme une solution permettant la dégradation rapide jusqu'à la minéralisation complète ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) ou partielle (présence de composés organiques à faible poids moléculaire : acide acétique, *etc.*) de l'effluent. L'oxydation par voie humide utilise généralement des températures et des pressions comprises entre 150 et 350°C et 2 et 20 MPa respectivement. En 1999, une étude a utilisé cette méthode sur les eaux de cales et a montré qu'à 350°C et sous 20 MPa, la teneur en huile/graisse était réduite à 99,9% et la DCO à 91% (**Bernalet *al*, 1999**). Les résultats montrent que la cinétique d'élimination suit l'ordre 1. Ils trouvent une énergie d'activation de l'ordre de 34,56 kJ.mol⁻¹.

(**Mischet *al*, 2000**), ont utilisé cette technique d'oxydation pour le traitement des eaux de cales, ils ont alors obtenu des résultats particulièrement intéressants : 80% de la charge (COT) abattue en un temps de résidence extrêmement faible (75s). L'inconvénient de telles techniques d'oxydation, bien qu'étant intéressantes d'un point de vue énergétique tant la réaction mise en jeu est exothermique, est qu'elles nécessitent une installation particulière et des conditions de pression et température élevées, soit un risque évident pour le personnel particulièrement dans le cas d'un traitement à bord.

Récemment, parmi les procédés d'oxydation avancée (AOP), la photocatalyse a ouvert des possibilités intéressantes. Déjà en 1998, Karakulskiet *al*. Ont combiné l'ultrafiltration à la photocatalyse, cette dernière étant alors utilisée en tant que traitement en aval afin de compléter l'élimination de la charge hydrocarbonée des eaux de cales. Les auteurs ont ainsi généré un filtrat de faible teneur en huile (< 15 ppm et DCO abattue à plus de 92%). La dégradation photocatalytique permettait alors de compléter la réaction en éliminant la totalité de l'huile restante en seulement 2h avec un photocatalyseur type dioxyde de titane dopé au potassium. Dans son travail de thèse, (**Lair, 2007**) quant à lui il a montré la faisabilité du procédé photocatalytique dans un réacteur fermé de 1L et en utilisant un photocatalyseur supporté de TiO₂. Il a ainsi montré que le carbone organique total n'était que lentement diminué. En revanche, son étude consistant à suivre par fluorescence la dégradation des hydrocarbures (aromatiques) lui a permis d'optimiser le traitement : en 150h, cette étude à permet de réduire de 67 à 12 mg C .L⁻¹ le carbone organique présent dans l'échantillon et à éliminer tous les composés aromatiques. Un inconvénient toutefois dans ce travail repose sur

un manque de données cinétiques suffisantes dans le but de réduire la teneur en huile à la valeur limite de 15 ppm.

I.9 Cadre législatif

La haute mer échappe à toute souveraineté étatique. Néanmoins, le transport maritime est une activité qui s'exerce sans limite sur l'ensemble des océans et des mers du globe et, très tôt, de nombreux États ont compris que les mesures qui pouvaient être prises en matière de sécurité de ce mode de transport gagneraient en efficacité si elles étaient appliquées à l'échelle mondiale. C'est dans ces conditions que sera créée, en 1948, une Agence de l'Organisation des Nations Unies en charge des questions maritimes. Elle aura d'abord un rôle consultatif mais va rapidement s'émanciper et devenir un organisme incontournable pour tout ce qui touche à la sécurité du transport maritime et à la prévention de la pollution du milieu marin.

C'est ainsi que l'Organisation Maritime Internationale (OMI), va faire adopter, en 1973, la Convention internationale pour la prévention de la pollution par les navires, dite Convention MARPOL. Cette Convention prévoit une réduction des quantités d'hydrocarbures pouvant être rejetées à la mer par des navires et interdit même ces rejets dans certaines zones. Elle introduit également des règles pour la gestion des résidus de cargaison, notamment par l'utilisation de citernes de décantation («slop tanks»)

C'est ce qui sera fait en Février 1978, quelques semaines avant le naufrage au large des côtes bretonnes, le 16 mars 1978, de l'AMOCO CADIZ.

La Convention modifiée prend le nom de MARPOL 73/78 et prévoit des dispositions constructives nouvelles pour les pétroliers - en particulier des capacités de ballastages disposées de manière à protéger les citernes à cargaison - ainsi que des prescriptions relatives au nettoyage des citernes à cargaison par le pétrole brut lui-même («CrudeOilWashing» ou «COW») et non plus au moyen de l'eau de mer. La Convention MARPOL 73/78 est entrée en vigueur en Octobre 1983.

➤ **Les eaux de cales et MARPOL :**

Les rejets d'eaux de cales sont concernés par la convention MARPOL, révisée par la résolution MEPC 117(52) adoptée le 15 octobre 2004 et entrée en vigueur au 1er janvier 2007. Il y est indiqué que les rejets d'huile (hydrocarbures) en mer ne sont autorisés que dans le cas où le navire fait route et si la teneur en huile de l'effluent est inférieure à 15 ppm.

I.10 Conclusion

Les eaux de cales font partie des rejets opérationnels des navires et cargos, de par leur composition, elles sont particulièrement difficiles à traiter et chaque méthode utilisée aujourd'hui dans ce but possède ses propres inconvénients. Cette pollution du milieu marin provenant des navires a préoccupé la Communauté internationale qui a consacré un système international particulier pour protéger le milieu marin de ce type de pollution à partir d'un régime de prévention de la pollution jusqu'au régime de la responsabilité.

Dans le présent travail, nous nous sommes limités à décrire une méthode de séparation physique, l'adsorption ainsi que les bases théoriques concernant quelques modèles cinétiques et isothermes d'équilibre. Cette méthode d'épuration a été choisie à cause de la réduction efficace et rapide de la pollution. Cette technologie a montré son potentiel dans le traitement de polluants organiques toxiques

II.1 Définition

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant par une modification de la concentration à l'interface de deux phases non miscibles. L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène de concentration de molécule d'une phase liquide sur la surface de l'adsorbant. Le terme surface doit s'étendre à la totalité de la surface de solide, surface externe et interne engendrées par les pores et les fissures. Ce phénomène provient de l'existence, à la surface du solide des forces non compensées, qui sont de nature physique ou chimique (Chitour. C. E,2004).

II.2 Type d'adsorption

Selon les forces intervenant entre les molécules de l'adsorbat et la surface de l'adsorbant, on distingue deux types d'adsorption : physisorption et chimisorption.

-**La physisorption** met en jeu des interactions faibles telles que les forces d'attraction de Van der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. Les forces de liaisons créées peuvent être estimées par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 KJ/mol ce qui est considérée comme faible. Ces interactions sont peu spécifiques et réversibles et la désorption peut être totale. L'adsorption physique est rapide généralement limitée par les phénomènes de diffusion.

-**La chimisorption** est une interaction chimique. Les énergies de liaison mises en jeu sont de l'ordre de 40 KJ/mol et plus. C'est un phénomène qui, par sa spécificité, son énergie d'activation et sa chaleur dégagée, s'apparente à une réaction chimique entre une molécule en solution et la surface du support. Il y a formation de liaisons de type covalent (ou liaisons fortes) entre l'adsorbat et certains sites spécifiques de la surface. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. La vitesse d'adsorption est lente et la désorption est difficile.

II.3 Mécanisme d'adsorption

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant, (figure II 1). Dans un milieu agité, ce processus s'opère en trois étapes :

-1- Transfert de masse externe (diffusion externe) : qui correspond au transfert du soluté (molécule de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules. Le transfert de matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement.

-2- Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide remplissant les pores; les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores. Cette étape est plus lente et implique la pénétration de l'adsorbat dans les pores de l'adsorbant. Dans ce cas, c'est l'étape de transfert de matière interne qui limite la vitesse d'adsorption.

-3- Adsorption : cette étape peut être rapide si l'adsorbant n'est pas poreux, dans ce cas, c'est l'étape de transfert de masse externe qui contrôle la vitesse d'adsorption.

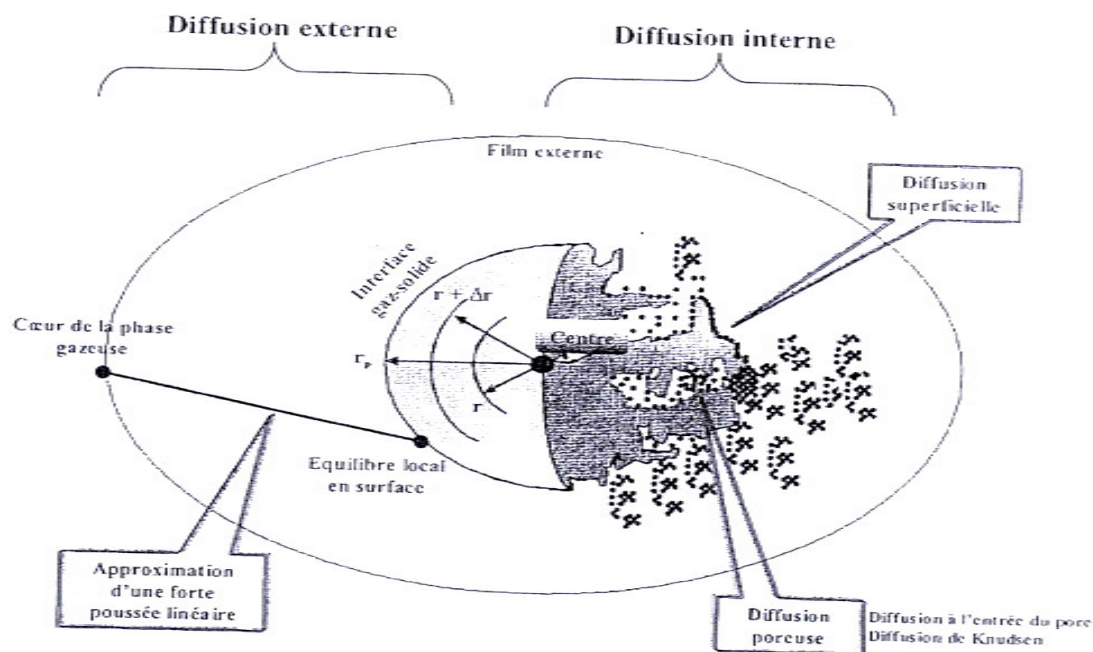


Figure II.1 : Description des différentes étapes du transfert de masse

II.4 Facteurs influençant l'adsorption

L'adsorption d'un soluté sur une surface solide dépend des différentes interactions adsorbat-adsorbants. La capacité et la cinétique d'adsorption sont fonction des propriétés de l'adsorbat (taille, solubilité), des caractéristiques physico-chimiques de l'adsorbant (origine, aire spécifique, granulométrie, polarité et acidité de la surface) et des caractéristiques du milieu réactionnel (agitation, pH et température).

II.5 Modélisation des isothermes d'équilibre

La modélisation de l'adsorption d'un soluté consiste à représenter par des lois mathématiques d'une part l'équilibre existant entre la phase liquide et l'adsorbant pour une température donnée, et d'autre part son transfert de la phase liquide jusqu'aux sites actifs. La représentation la plus utilisée est l'isotherme d'adsorption qui exprime la relation entre la quantité d'adsorbat adsorbée par unité de masse d'adsorbant et la concentration d'adsorbat en solution.

$$q_e = (C_i - C_e) \frac{V}{m} \quad \text{II.1}$$

Où :

q_e : Quantité de composé adsorbé par unité de masse d'adsorbant (mg/g)

C_i : Concentration initiale d'adsorbat (mg/L)

C_e : Concentration d'adsorbat à l'équilibre (mg/L)

V : volume de la solution (L)

m : masse de l'adsorbant (g)

L'isotherme d'adsorption du produit considéré est obtenu en traçant la courbe q_e en fonction de C_e .

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption. Nous rappellerons ci-dessous les principales lois utilisées.

➤ **Isotherme de Freundlich (1906)**

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle ne repose sur aucune base théorique. Toutefois l'expérience montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des polluants par les solides tels que les charbons actifs et les argiles (Calvet, R, et al. 1980). Elle se présente sous la forme:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad \text{II.2}$$

K_F et n sont des constantes de Freundlich caractéristiques du système, ils sont des indicateurs respectivement de la capacité et de l'intensité d'adsorption. La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique

$$\text{Ln} q_e = \text{Ln} K_F + \frac{1}{n} \text{Ln} C_e \quad \text{II.3}$$

En traçant $\text{Ln} q_e$ en fonction de $\text{Ln} C_e$, on obtient une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\text{Ln} K_F$.

➤ **Isotherme de Langmuir**

C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse (Stumm, W. et al 1981) A une température constante, la quantité adsorbée q_e est liée à la capacité maximale d'adsorption q_{\max} , à la concentration à l'équilibre C_e du soluté et à la constante d'affinité b par l'équation II.4:

$$q_e = q_{\max} \left(\frac{b C_e}{1 + b \cdot C_e} \right) \quad \text{II.4}$$

La linéarisation de l'équation II. 4 conduit à l'équation suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} b} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad \text{II.5}$$

En portant C_e/q_e en fonction de C_e on obtient une droite de pente $1/q_{\max}$ et d'ordonnée à l'origine $1/q_{\max} \cdot b$, cela permet la détermination des deux paramètres d'équilibre de l'équation q_{\max} et b .

La valeur de b est liée à la force d'interaction entre la molécule adsorbée et la surface du solide. La valeur de q_{\max} exprime la quantité de soluté fixée par gramme de solide dont la surface est considérée comme totalement recouverte par une couche mono moléculaire. L'isotherme de Langmuir présente l'avantage d'être simple, de reposer sur des bases physiques, et d'être de plus compatible avec le phénomène de saturation. Néanmoins il présente plusieurs points faibles qui résident dans la considération d'une adsorption de type monocouche, d'une réversibilité dans les liaisons adsorbat-adsorbant.

➤ Isotherme de Temkin

L'équation de Temkin a été formulée pour l'adsorption des gaz sur des solides et transposée à la phase liquide par plusieurs auteurs (Ayranci. E. et al, 2005). Le modèle est basé sur l'hypothèse que la chaleur d'adsorption de toutes les molécules sur la couche extérieure d'adsorbant diminue linéairement avec le film dû aux interactions adsorbat-adsorbant.

L'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison, jusqu'à une certaine énergie de liaison maximum. L'isotherme de Temkin est représentée par l'équation suivante (Mall. I.D, 2006):

$$q_e = \frac{RT}{B} \ln(K_T C_e) \quad \text{II.6}$$

L'équation I.6 peut être exprimée sous la forme linéaire donnée par l'équation II.7

$$q_e = \frac{RT}{B} \ln K_T + \frac{RT}{B} \ln C_e \quad \text{II.7}$$

Où

K_T est la constante d'équilibre de liaison (L/mg) correspondant à l'énergie de liaison maximum et B est l'énergie d'adsorption liée à la chaleur d'adsorption (J/mole)

II.6 Modélisation de la cinétique d'adsorption

Lorsqu'un matériau est mis en contact avec une solution et que des échanges doivent se produire, l'équilibre ne s'établit pratiquement qu'au bout d'un certain temps, pouvant aller de quelques secondes à plusieurs jours. Cet équilibre dépend surtout de la vitesse de transfert. Cette dernière dépend des caractéristiques du système étudié (résistance externe et interne

opposé au transfert). On admet que ce sont les étapes de transfert de masse externe et du transfert de masse interne qui imposent la vitesse globale d'adsorption (**Chitour. C. E, 2004**). Il existe plusieurs modèles dans la littérature qui permettent de décrire la cinétique d'adsorption, nous citons :

II.6.1 Modèle de pseudo premier ordre

Le modèle des cinétiques de premier ordre est présenté par la relation de (**Lagergren1898**) basé sur la quantité adsorbée. C'est la première équation de vitesse établie pour décrire la cinétique d'adsorption dans un système Liquide/solide. Ce modèle de pseudo premier ordre est présenté par la relation suivante (**Bouaniba, 2009**) :

$$(dq_t/dt) = k_1(q_e - q_t) \text{ II.8}$$

Avec :

K_1 : constante de vitesse d'adsorption du modèle de pseudo premier ordre (min^{-1}).

q_e, q_t : quantité de soluté adsorbée à l'équilibre et à l'instant t respectivement (mg/g).

à partir des conditions aux limites de $q_t = 0$ à $t = 0$ et $q_t = q_t$ à $t = t$, l'intégration de l'équation mène à :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \text{ II.9}$$

II.6.2 Modèle de pseudo second ordre

Le modèle du pseudo second ordre est représenté sous la forme suivante:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \text{ II.10}$$

Où

K_2 : constante de vitesse du modèle de pseudo second ordre en g/mg.min

q_e : quantité de soluté adsorbée à l'équilibre en mg/g

q_t : quantité de soluté adsorbée à l'instant t en mg/g

Après intégration de l'équation I.12 pour les conditions aux limites $q_t=0$ à $t=0$ et $q_t = q_e$ à $t = t$ la forme de l'équation suivante est obtenue :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{II.11}$$

Le terme $k_2 q_e^2$ représente la vitesse initiale d'adsorption h .

Les constantes de ce modèle peuvent être déterminées en traçant t/q_t en fonction du temps

II.6.3 Modèle de diffusion

Pour décrire la cinétique d'adsorption, des modèles de diffusion ont été établis tels que :

Le modèle de transfert de matière interne

Weber et Morris (1963) ont établi un modèle pour décrire la diffusion intra particulaire en supposant cette dernière dominante. Dans ce modèle, la vitesse d'adsorption est considérée comme étant indépendante de la vitesse d'agitation et la diffusion externe est négligeable par rapport à la vitesse globale d'adsorption. Ce modèle permet de déterminer la constante de vitesse de diffusion K_i , il s'écrit :

$$q_t = K_i t^{1/2} + L \quad \text{II.12}$$

On évalue les valeurs de k_i et L en portant q_t en fonction de la racine carrée du temps. Les valeurs de L donnent une idée sur l'épaisseur de la couche limite.

II.7 Etude thermodynamique d'adsorption

Les paramètres thermodynamiques qu'on peut déterminer expérimentalement en appuyant sur des relations mathématiques sont : l'enthalpie, l'entropie, l'enthalpie libre et l'énergie d'activation. La variation de l'enthalpie libre est donnée par :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad \text{II.13}$$

Les constantes de vitesse de pseudo second ordre sont employées pour déterminer l'énergie d'activation en utilisant l'équation d'Arrhenius.

$$\ln K_2 = \ln K_0 - \frac{E_a}{RT} \quad \text{II.14}$$

Avec :

E_a :Energie d'activation (J/mol)

K_2 : constante de vitesse de la réaction de pseudo second ordre (g/ mg min)

K_0 : facteur d'Arrhenius qui dépend de la température (g/mol min)

R : constante des gaz parfaits (J/K.mol)

T : température de la solution (K)

L'énergie d'activation est déterminée à partir de la représentation de $\ln K_2$ en fonction de $1/T$.

Les paramètres thermodynamiques ΔG^0 , ΔH^0 et ΔS^0 peuvent être estimées en utilisant la constante d'équilibre K_d à différentes températures.

L'expression de ΔG^0 est donnée par l'expression :

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c \quad \text{II.15}$$

Et les valeurs de ΔH^0 et de ΔS^0 sont données par la relation de Vant'hoff

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad \text{II.16}$$

Les valeurs négatives de ΔG^0 indiquent la faisabilité et la spontanéité du processus d'adsorption. Les valeurs négatives de ΔH^0 , impliquent que l'adsorption est exothermique, si par contre elles sont positives, alors l'adsorption est endothermique. Les valeurs positives de l'entropie montrent l'irréversibilité du processus d'adsorption et révèlent l'augmentation du désordre à l'interface solide-liquide.

II.8 Adsorbants

Les choix d'un adsorbant repose sur sa capacité d'adsorption exprimée généralement en mg polluant/g d'adsorbant, elle –même reliée à la grandeur de la surface spécifique et au volume poreux total. En effet, plus la surface spécifique et le volume poreux sont élevés, plus il y aura des sites spécifiques capables d'adsorber. La capacité d'adsorption serait donc plus élevée et l'adsorbant considéré est efficace.

On peut classer les adsorbants en cinq familles principales : les charbons actifs, les alumines activées, les zéolites, les gels de silice et les bioadsorbants ou adsorbants naturels. Ces derniers sont fabriqués à partir des résidus naturels tels que les chitosanes, la mousse de tourbe, les algues, les noix, de coco etc..... Le tableau II.1 représente les principales propriétés texturales des adsorbants (Ofama. A. E, Ho. Y. S.2007).

Tableau II.1: Principales propriétés texturales des adsorbants

Adsorbant	Surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Taille des pores (nm)	Porosité interne
Charbons actifs	400-2000	1,0-4,0	0,4-0,8
Alumines activées	200-400	1,0-6,0	0,3-0,6
Zéolithes	500-800	0,3-0,8	0,3-0,4
Gels de silice	600-800	2,0-5,0	0,4-0,5
bioadsorbant	<200	---	---
Coquilles d'œufs	115	0.12	

Dans ce chapitre, nous exposons le matériel et les méthodes utilisés, ensuite nous présentons les caractéristiques du matériau adsorbant utilisé ainsi que celles de l'effluent avant et après traitement. Les adsorbants sélectionnés sont :

- Le charbonactif en poudre
- Le charbonactifgranulé
- Un matériau calcique : les coquilles d'œufs. Ce matériau est utilisé en tant qu'adsorbant pour le traitement des eaux de cales pour sa grande disponibilité comme déchet agricole et aussi pour sa matrice riche en sites actifs.

III.1 Matériel et méthodes

Le matériel ainsi que les méthodes utilisées pour la détermination des différents paramètres physicochimiques sont donnés en annexe 1

III.2 Les adsorbants

III.2.1 Présentation des adsorbants

Le charbon actif ou charbon activé (en poudre ou granulé Figure III.1) est un matériau constitué essentiellement de matière carbonée à structure poreuse.



Figure III.1 : Charbon actif

Les coquilles d'œufs possèdent une structure régulière de cristaux minéraux qui consiste surtout en carbonate de calcium (CaCO_3) et molécules organiques, notamment les protéines (Tsai et coll, 2006). Ces dernières existent au niveau de la membrane coquillière et se composent de kératine et de collagène (Young Wan et al, 2007).

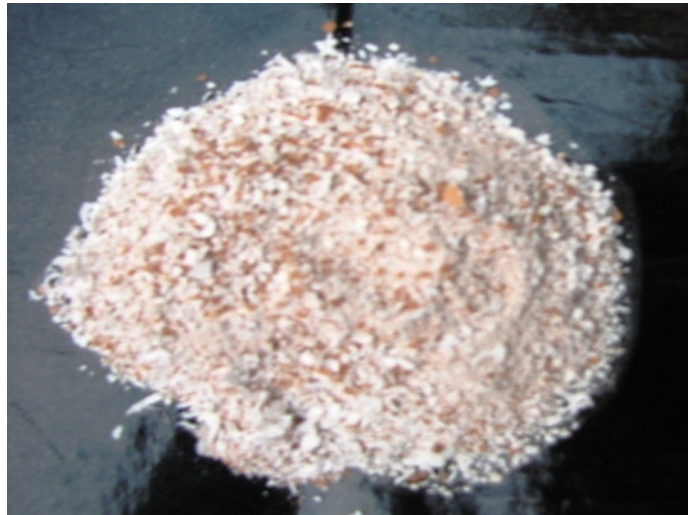


Figure III.2 : Les coquilles d'œufs après séchage et broyage

III.2.2 Prétraitement de l'adsorbant

Ce prétraitement consiste, tout d'abord en plusieurs lavages répétés à l'eau de robinet puis à l'eau distillée. Les coquilles d'œufs ainsi lavées subissent un séchage dans l'étuve à une température de 50°C pendant 24 heures puis un broyage mécanique suivi d'un tamisage.

III.2.3 Activation de l'adsorbant

Une activation des adsorbants de diverses origines se traduit par l'apparition de nouveaux sites superficiels et par le développement de la porosité et de la surface spécifique. Nous avons donc tenté d'améliorer la capacité des coquilles d'œufs en leur faisant subir une calcination. La calcination de cet échantillon s'effectue dans un four électrique (modèle NABERLHERM) muni d'un programmateur régulateur de température. L'échantillon est calciné à la température choisie ($T= 700^\circ\text{C}$) et maintenu pendant deux heures à cette température ; il est ensuite refroidi progressivement jusqu'à la température ambiante (Abdel Malek, 2014).



Figure III.3: les coquilles d'oeufs après calcination

III.2.4 Caractérisation

La caractérisation du matériau étudié comporte l'analyse structurale (Diffraction des rayons X).

III.2.4.1 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode universelle utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. Le spectre obtenu pour les coquilles d'œufs avant et après activation (Figure III.4 et III.5), montre principalement l'existence d'une phase cristalline la calcite CaCO_3 , et le Quartz, Si O_2 en trace.

En comparant le spectre des rayons X des coquilles d'œufs calcinées avec celui des bruts (Figure III.6), nous remarquons une variation dans les intensités des pics détectés traduisant une augmentation de la teneur et plus particulièrement pour le CaCO_3

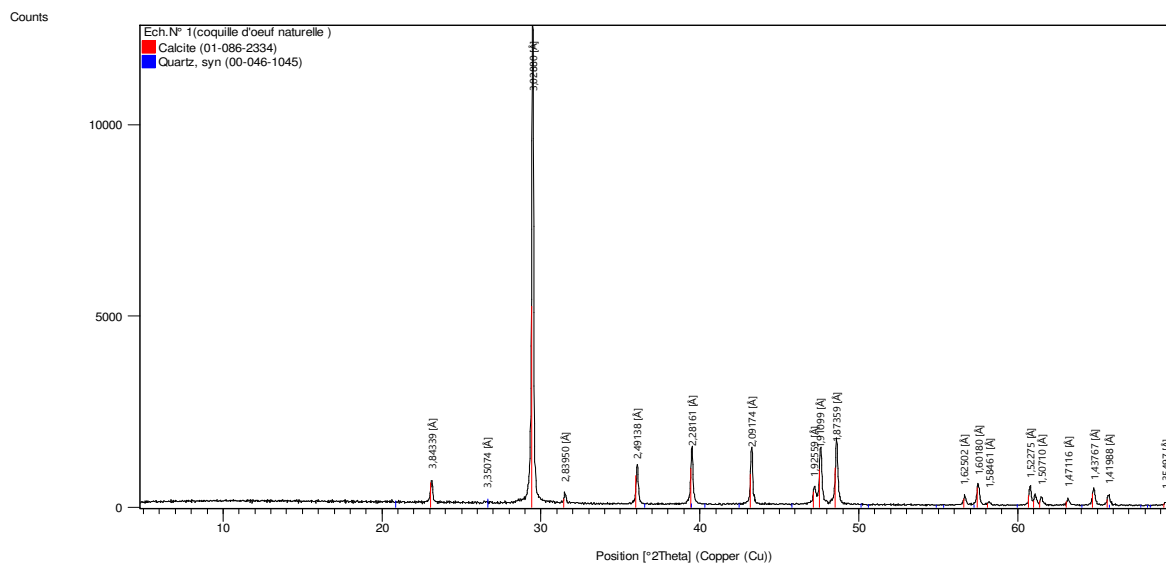


Figure III.4 : Spectre des rayons X des coquilles d'oeufs avant activation

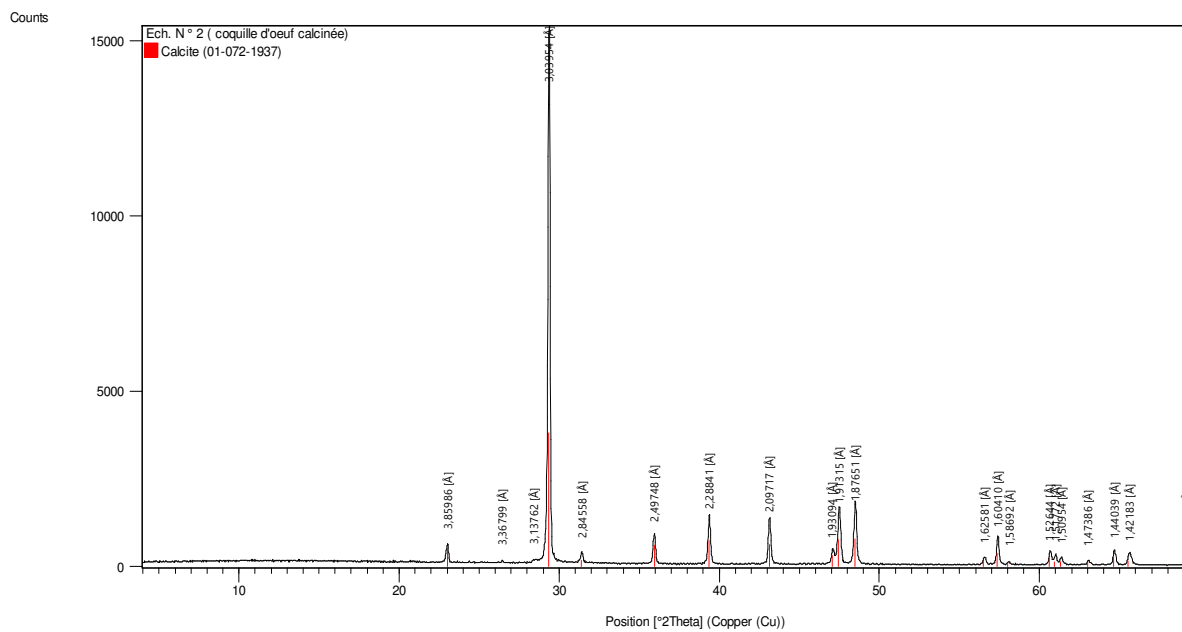


Figure III.5 : Spectre des rayons X des coquilles d'oeufs après activation

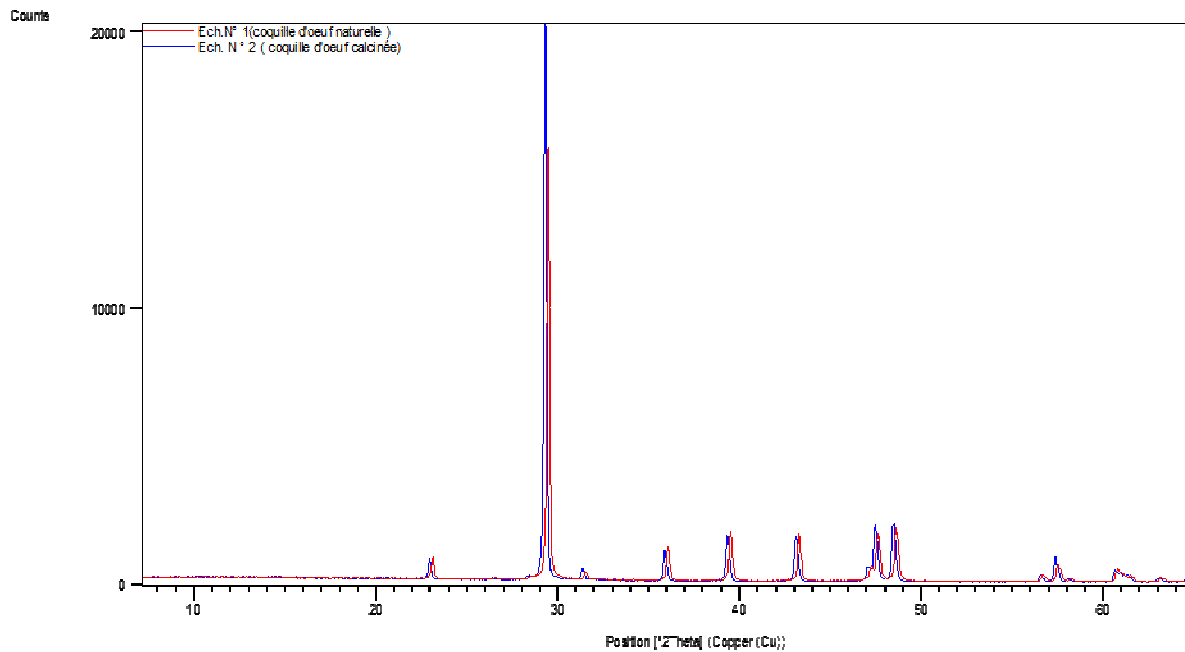


Figure III.6 : Diffractomètre des coquilles d'œufs avant et après activation

Le résultat obtenu par diffraction aux rayons X est en conformité avec ceux trouvés par la fluorescence qui ont présenté un taux en carbonate de calcium élevé de l'ordre de 86,34 (Abdelmalek, 2014).

III.3 L'adsorbat

III.3.1 Prélèvement et origine

L'eau utilisée dans les différents essais est un effluent réel (eau de cale) provenant du port de Bouharoun willaya de Tipaza, Les prélèvements se sont étalés sur une période de trois mois (Avril – mai – Juin), Le rythme d'échantillonnage était d'un prélèvement par mois. Ils ont été réalisés entre 11h et 15h

III.3.2 Caractérisation des eaux de cales

Les caractéristiques physico-chimiques de l'effluent sont regroupées dans le tableau III.1

Tableau III.2 : Paramètres physico-chimiques des eaux de cales

Paramètre	Teneur	Normes limites
Température (°C)	23	
pH	7,6	6.5—8.5
Turbidité (NTU)	143	
Conductivité	53,6 ms/cm	
Salinité	35.5 g/l	
Oxygène dissous	5,01 mg/l	
Taux de saturation en O ₂	59%	
Demande chimique en oxygène	960 mg/l	120 mg/l
DBO ₅	81 mg/l	35 mg/l
MES	1100 mg/l	35 mg/l
NTK	< 3 mg/l	
Nitrate	4,712 mg/l	
Nitrite	0.3 mg/l	
Chlorure	250 mg/l	
Ortho-phosphate	9.49 mg/l	
Cuivre	3.26 mg/l	
Nickel	<1 mg/l	
Manganèse	98 mg/l	
Zinc	<1 mg/l	
Fer	19,1 mg/l	
Plomb	10,18 mg/l	
Cadmium	25,7 mg/l	
Chrome	13.07 mg/l	

III.4 Procédure expérimentale pour l'étude cinétique

Des essais en batch ont été réalisés en mettant en contact dans un réacteur l'eau de mer avec une masse déterminée d'adsorbants, le tout est mis sous agitation pendant un temps fixé. (Figure III.7). Les études cinétiques sont menées et des prélèvements sont effectués à des temps précis, les échantillons sont ensuite conservés pour les analyser.



Figure III.7 : Schéma du dispositif expérimental

Le rendement d'élimination et la capacité de fixation de la matière organique sont déterminés par les relations suivantes :

$$q_e = (C_i - C_e) \frac{V}{m} \quad (\text{III.1})$$

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{C_{ad}} \quad (\text{III.2})$$

q : Quantité de la matière organique adsorbée (mg/g)

C₀ : Concentration initiale (mg/g)

C_t : Concentration au temps t (mg/g)

V : Volume de la solution (L)

m : dose de l'adsorbant (g)

R% : Rendement de l'élimination de la matière organique

III.5 Analyse des eaux de cales après traitement

Avant d'entamer notre étude portant sur la détermination de la demande chimique en oxygène après traitement des eaux de cales par adsorption et en utilisant les trois adsorbants cités ci-dessus, nous avons trouvé un intérêt particulier à étudier la variation de certains paramètres en fonction de la masse d'adsorbant et de la température. Les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux 1 et 2 donnés en annexe 2.

L'efficacité de l'adsorption pour traiter les eaux a fait de cette technique une alternative idéale aux méthodes d'oxydation, lesquelles sont inefficaces lorsque la demande chimique en oxygène (DCO) est très élevée. Elle est d'autant plus intéressante lorsque l'adsorbant est abondant et peu coûteux. L'étude paramétrique de l'élimination de la matière organique sur les trois adsorbants (charbon actif granulé, charbon actif en poudre et les coquilles d'œufs activées), en faisant varier les paramètres expérimentaux impliqués dans le système adsorbant- adsorbat sera présentée suivie d'une modélisation du phénomène d'adsorption basée sur la cinétique d'adsorption.

IV.1 Etude paramétrique

L'étude paramétrique permet de fixer les conditions opératoires requises pour une meilleure fixation de la matière organique, pour cela plusieurs paramètres doivent être pris-en

Considération tels que le temps de contact, la masse de l'adsorbant et la température. Cette étude débute par le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre

IV.1.1 Effet du temps de contact

Ce paramètre a été étudié dans l'objectif de connaître le temps nécessaire à l'obtention de l'équilibre de fixation de la matière organique sur les trois adsorbant utilisés. L'étude consiste à la mise en contact d'une suspension de l'adsorbant avec 1 Litre d'eau de cale à pH= 7,8 (pH de l'échantillon brut), l'ensemble est mis sous une agitation de 250 tr.min⁻¹ à 23°C. Les résultats obtenus en utilisant les coquilles d'œufs sont représentés sur la figure IV .1 et IV.2. Le reste des figures est donné en annexe 3.

Nous remarquons que le processus d'élimination de la matière organique peut être divisé en trois phases:

Une première phase consiste en une adsorption très rapide avec un taux d'adsorption de l'ordre de 44,3 % au bout de 40 minutes, la quantité adsorbée atteint les 550 mg/g. Ce phénomène constaté pendant les premières minutes de l'adsorption, peut être interprété par le fait qu'en début d'adsorption, le nombre de sites actifs disponibles à la surface des coquilles d'œufs, est beaucoup plus important que celui restant après un certain temps. La deuxième phase est lente. L'équilibre est atteint au bout de 60 min dans la troisième phase avec une

capacité d'adsorption en matière organique égale à 731,25 mg/g correspondant à un rendement de 61%.

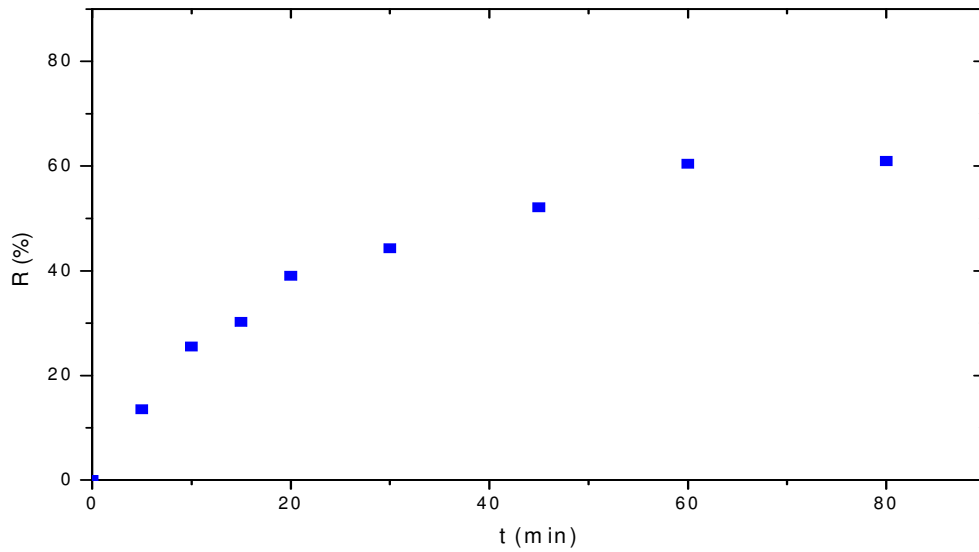


Figure IV.1: Effet du temps de contact sur le rendement d'élimination de la matière organique par les coquilles d'œufs ($C_0= 960$ mg/l, $C_{ads}= 0,8$ g/l, $T^\circ= 23^\circ\text{C}$, $d =100\mu\text{m}$, $\text{pH}= 7,8$)

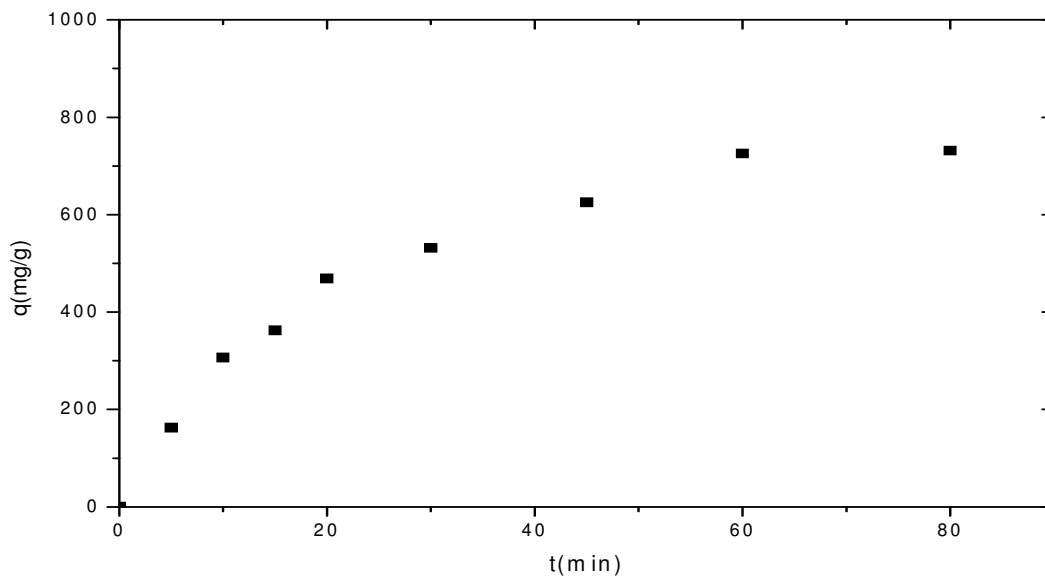


Figure IV.2: Effet du temps de contact sur la quantité adsorbée de la matière organique par les coquilles d'œufs ($C_0= 960$ mg/l, $C_{ads}= 0,8$ g/l, $T^\circ= 23^\circ\text{C}$, $d= 100\mu\text{m}$, $\text{pH}= 7,8$).

Le tableau IV.1 regroupe les valeurs du temps de contact obtenu lors de cette étude correspondant à une meilleure fixation de la matière organique pour les trois adsorbants utilisés.

Tableau IV.1: Valeurs du temps de contact obtenues pour les trois adsorbants

Adsorbant	Temps d'équilibre	R (%)	q (mg/g)
Coquilles d'œufs	60 min	61	731
Charbon actif en poudre	60 min	54	2700
Charbon actif granulé	60 min	64	675

IV.1.2 Effet de la masse d'adsorbant

Dans le but de déterminer la masse de l'adsorbant qui permet une élimination maximale de la matière organique, l'étude de l'influence de ce paramètre nous a conduits à faire varier la masse de l'adsorbant de 0,2 à 6,4 g par litre pour chaque système.

En représentant le rendement d'élimination et la quantité adsorbée de la matière organique en fonction du temps pour les différentes masses des trois supports (Figure III.3-III.8), nous avons remarqué que l'augmentation de la masse de l'adsorbant diminue de manière significative la capacité d'adsorption.

L'allure de la courbe (Figure III.8) montre que pour des doses allant de 0,2 à 6,4 g/l, la capacité d'adsorption diminue de 2500 à 500 mg/g. cette variation pourrait être expliquée par le fait que les faibles quantités d'adsorbant peuvent se disperser aisément dans la phase aqueuse en facilitant ainsi l'accessibilité du polluant à un grand nombre de sites libres de l'adsorbant. En outre Zhang et al (2010) expliquent la diminution de la quantité adsorbée par une diminution de la diffusion moléculaire du soluté quand la masse de l'adsorbant augmente

a. Charbon actif granulé

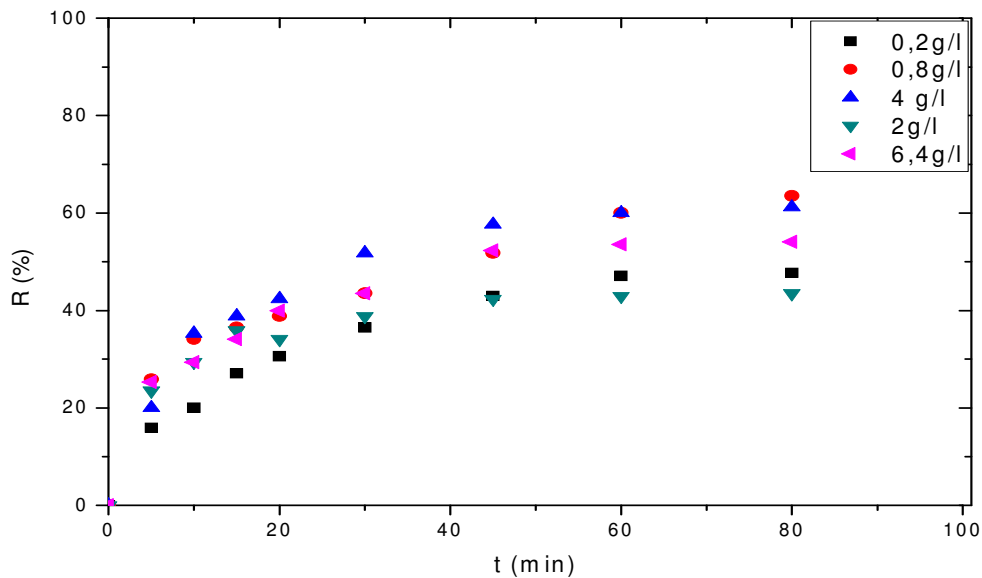


Figure IV.3 : Effet de la dose du charbon actif granulé sur le rendement d'élimination de la matière organique ($C_0= 850$ mg/l, pH= 7,8, T=23°C)

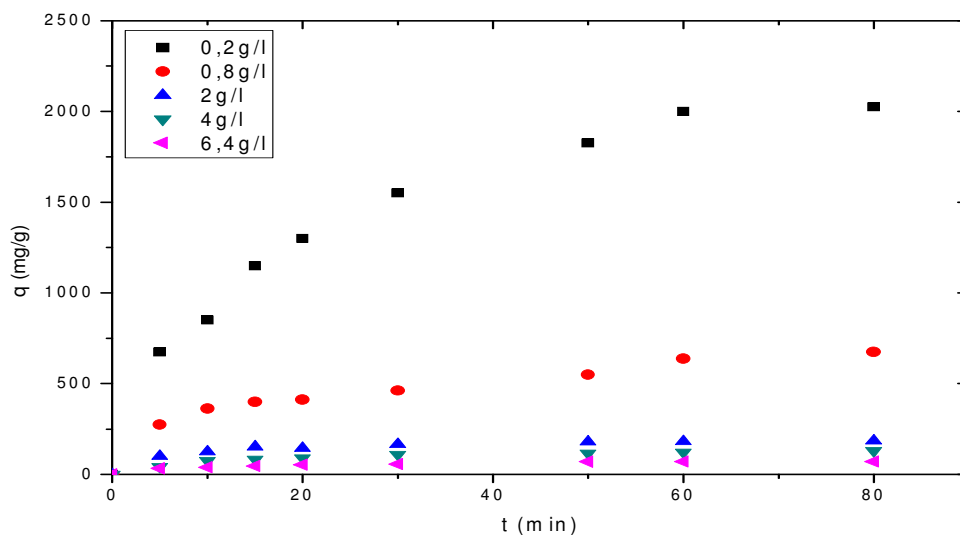


Figure IV.4: Effet de la dose du charbon actif granulé sur la quantité adsorbée de la matière organique ($C_0= 850$ mg/l, pH= 7,8, T=23°C)

b. Charbon actif poudre

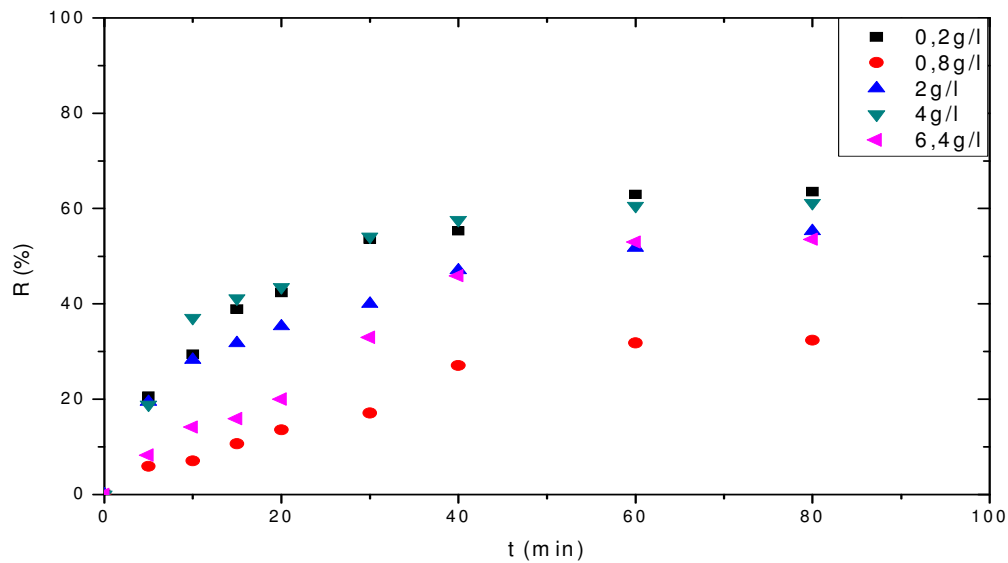


Figure IV.5: Effet de la dose du charbon actif en poudre sur le rendement d'élimination de la matière organique ($C_0= 850$ mg/l, pH= 7,8, T=23°C)

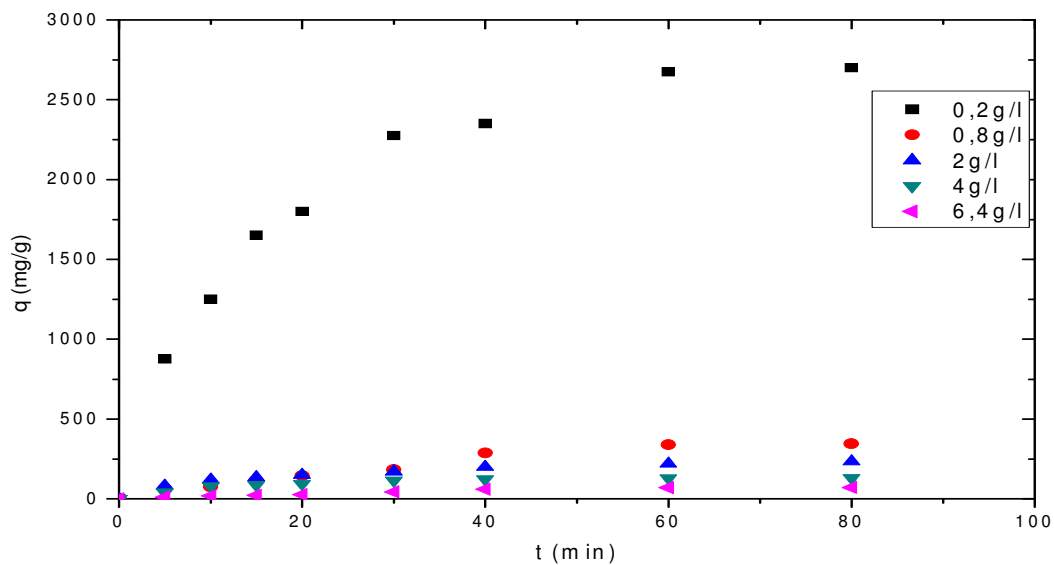


Figure IV.6: Effet de la dose du charbon actif en poudre sur la quantité adsorbée de la matière organique ($C_0= 850$ mg/l, pH= 7,8, T=23°C)

c. Coquilles d'œufs

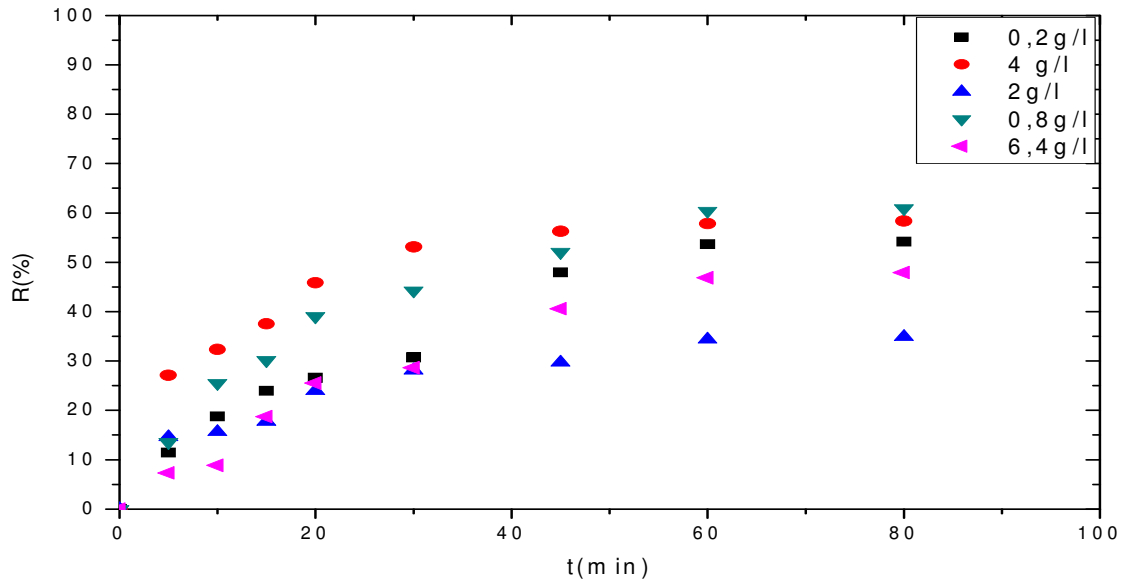


Figure IV.7: effet de la dose des coquilles d'œufs sur le rendement d'élimination de la matière organique ($C_0= 960$ mg/l, pH= 7,8, $d= 100\mu\text{m}$, $T=23^\circ\text{C}$)

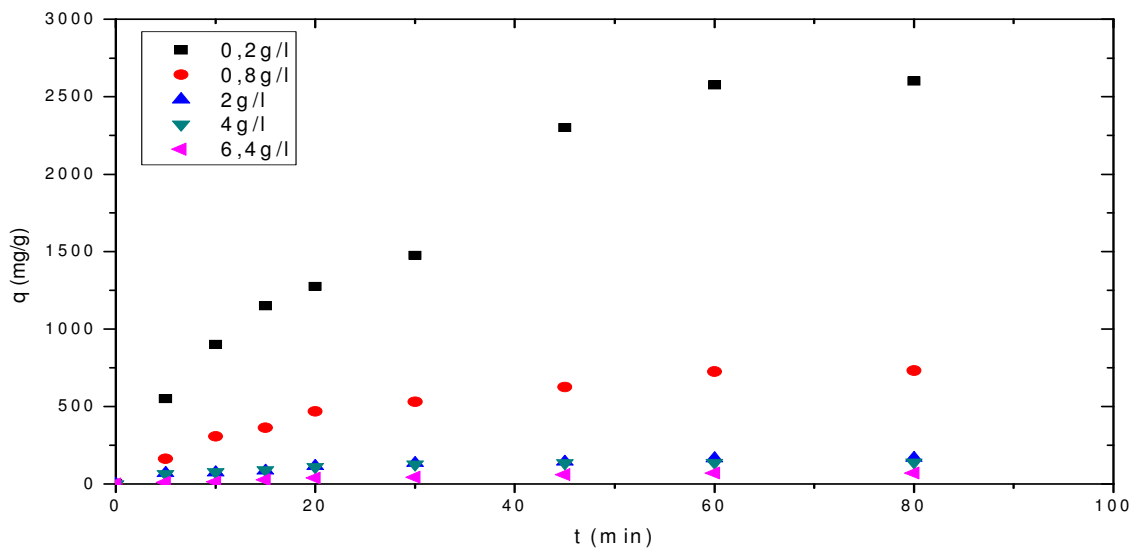


Figure IV.8: Effet de la dose des coquilles d'œufs sur la quantité adsorbée de la matière organique ($C_0= 960$ mg/l, $d= 100\mu\text{m}$, pH= 7,8, $T=23^\circ\text{C}$)

IV.1.3 Effet de la température

Afin d'étudier l'influence de ce paramètre, nous avons déterminé la capacité d'adsorption de la matière organique sur les différents adsorbants pour des températures comprises entre 05°C et 33°C. Les résultats représentés par les figures **IV.9 – IV.14**, montrent que la quantité fixée augmente lorsque la température augmente. Les conditions optimales d'adsorption des trois systèmes sont obtenues à une température ambiante égale à 23°C correspondant à un rendement d'élimination de l'ordre de 64 % et une capacité d'adsorption égale à 675 mg/g en utilisant le charbon actif granulé et un rendement d'élimination de l'ordre de 61% et une capacité d'adsorption égale à 700 mg/g en utilisant les coquilles d'œufs.

Ce résultat peut être expliqué par le fait que l'augmentation de la température favorise la diffusion des molécules à travers la couche limite externe, suite probablement à la diminution de la viscosité de l'effluent.

a. Charbon actif granulé

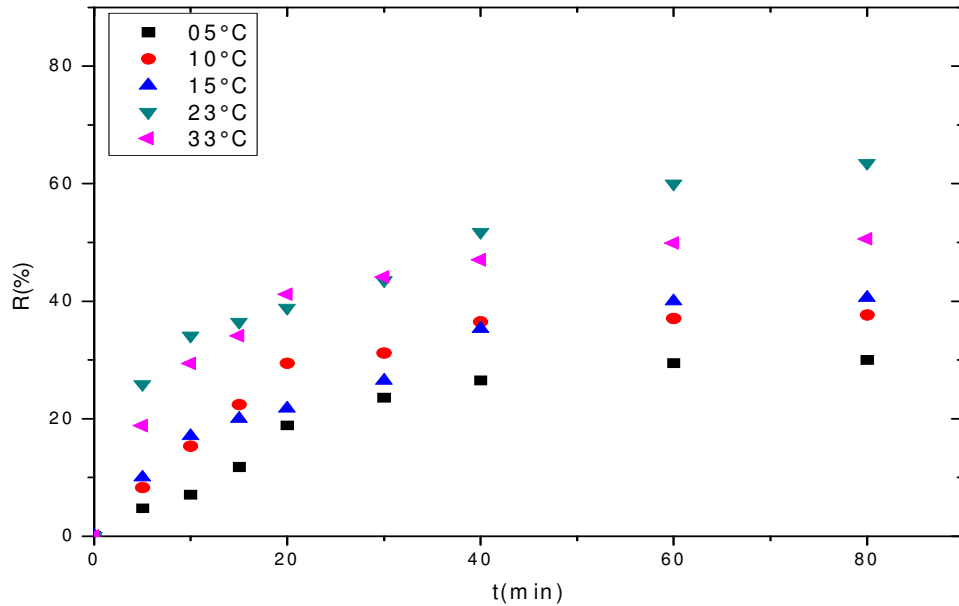


Figure IV.9: Effet de la température sur le rendement d'élimination de la matière organique par le charbon actif granulé ($C_0 = 850$ mg/l, $C_{ads} = 0,8$ g/l, pH=7, 8)

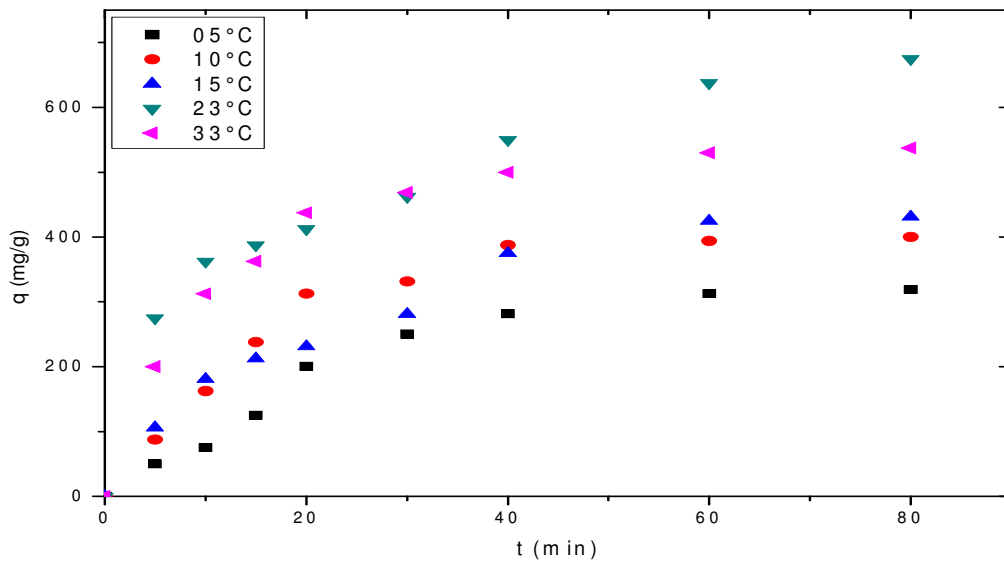


Figure IV.10: Effet de la température sur la quantité adsorbée de la matière organique par le charbon actif granulé ($C_0 = 850$ mg/l, $C_{ads} = 0,8$ g/l, pH=7, 8)

b. Coquilles d'œufs

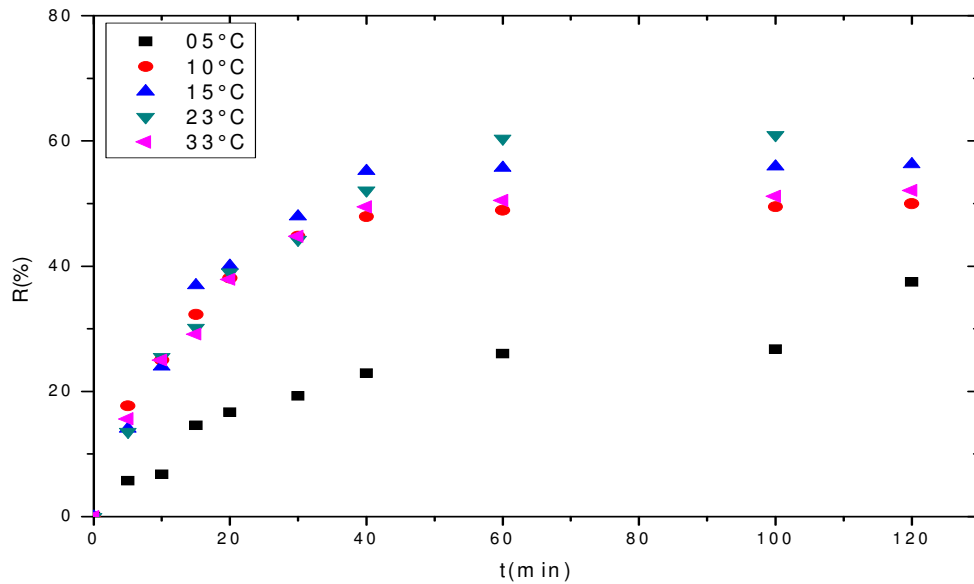


Figure IV.11: effet de la température sur le rendement d'élimination de la matière organique par les coquilles d'œufs ($C_0= 960 \text{ mg/l}$, $C_{\text{ads}}= 0,8\text{g/l}$, $d= 100\mu\text{m}$, $\text{pH}=7, 8$)

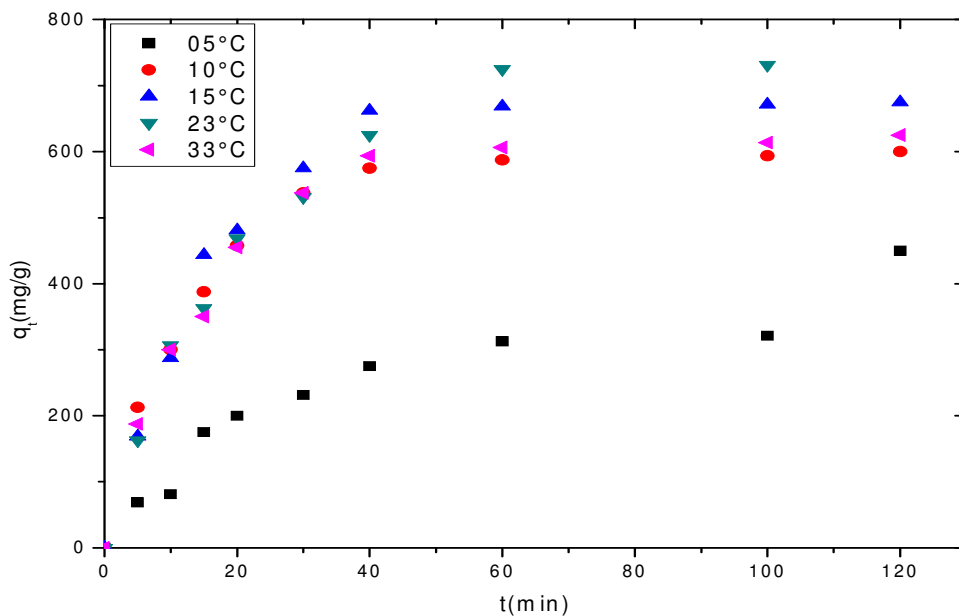


Figure IV.12: Effet de la température sur la quantité adsorbée de la matière organique par les coquilles d'œuf

IV.2 Modélisation des cinétiques d'adsorption

Nous avons appliqué aux résultats expérimentaux des modèles cinétiques afin de déterminer le mécanisme réactionnel qui régit l'adsorption de la matière organique sur le charbon actif et les coquilles d'œufs.

Les essais d'adsorption ont été réalisés dans les mêmes conditions opératoires citées dans l'étude paramétrique. La capacité de fixation a été déterminée en fonction du temps, en faisant varier la température et la masse de l'adsorbant.

IV.2.1 Détermination de l'ordre de la réaction

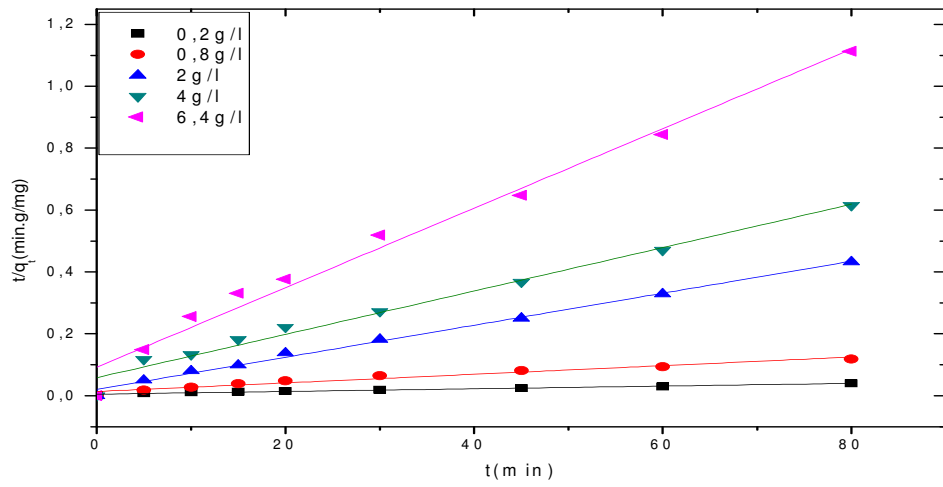
Afin de déterminer l'ordre de la cinétique, nous avons testé en premier lieu le modèle du pseudo premier ordre, mais l'application du modèle a donné des profils non linéaires (les résultats sont présentés en annexe4, Par contre la loi cinétique d'ordre 2 peut simuler l'évolution temporelle de la quantité fixée de la matière organique dans l'adsorbant. En effet, nous constatons que la variation de t/q_t en fonction du temps est linéaire pour les différents paramètres (figures IV.13 – IV.15) ce qui signifie que la cinétique d'adsorption des systèmes étudiés est du second ordre. La bonne adéquation des résultats expérimentaux au modèle du pseudo-second ordre suggère que la fixation de la matière organique est en majeure partie imputable à la réaction chimique entre l'adsorbant et l'adsorbat.

Les pentes des droites obtenues correspondent aux capacités de fixation à l'équilibre (q_e) et les ordonnées aux origines aux vitesses initiales ($h=k_2q_e^2$), k_2 est la constante de vitesse d'adsorption. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau VI.2.

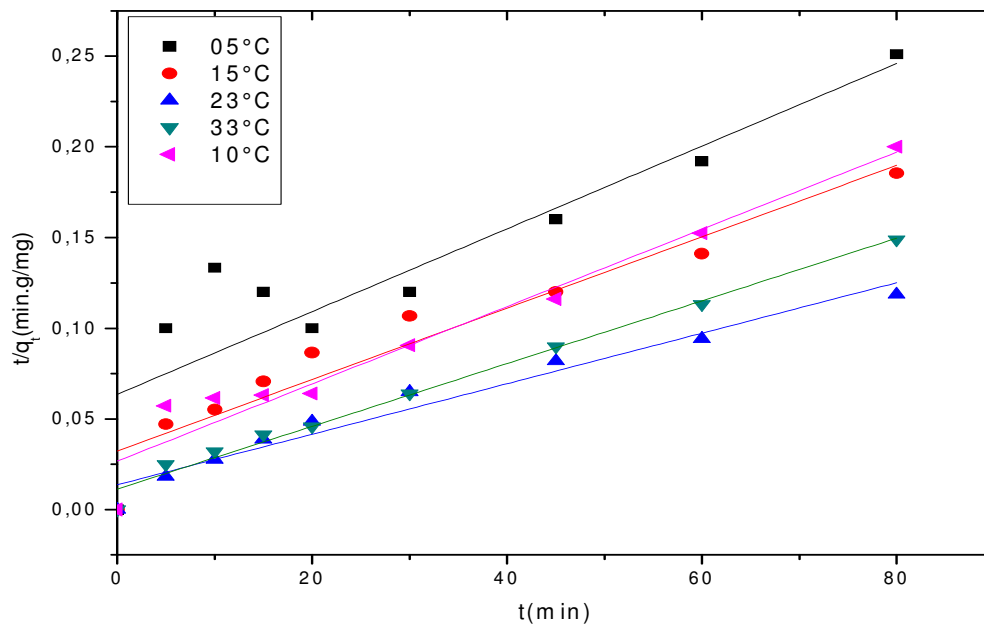
Le calcul des constantes de vitesse d'adsorption donne des valeurs variant entre $0.37 \cdot 10^{-4}$ à $17.9 \cdot 10^{-4}$ g/mg.min et de $0.14 \cdot 10^{-4}$ g/mg.min à $2.6 \cdot 10^{-4}$ g/mg.min pour des masses allant de 0.2g/l à 6.4g/L respectivement pour le charbon actif granulé et les coquilles d'œufs.

Les coefficients de corrélation R^2 obtenus pour les deux systèmes sont compris entre 0,631 et 0,996. Il en résulte que pour tous les systèmes étudiés, la capacité d'adsorption diminue en fonction de l'augmentation de la dose de l'adsorbant.

➤ Charbon actif granulé:



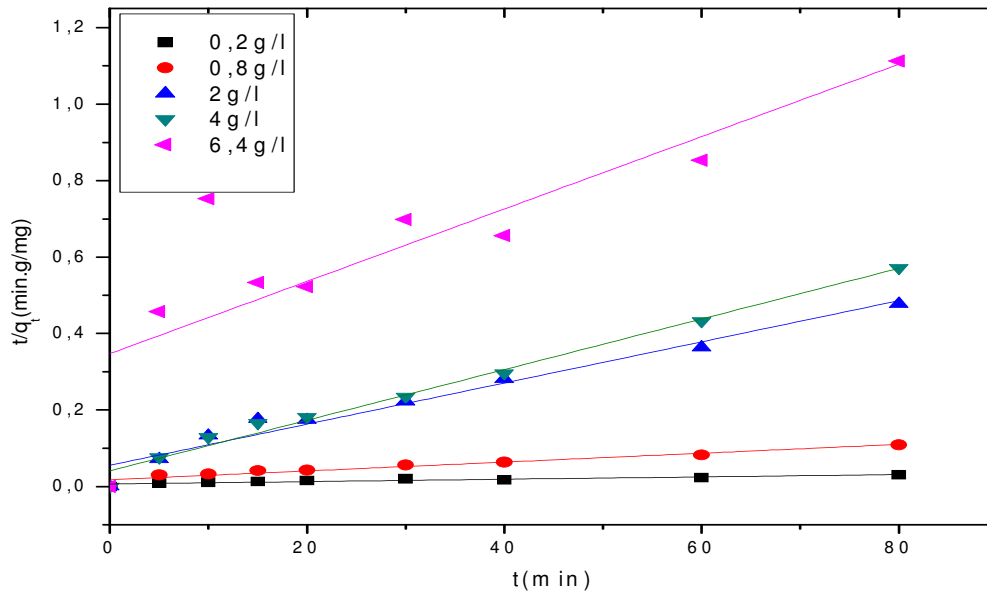
(a)



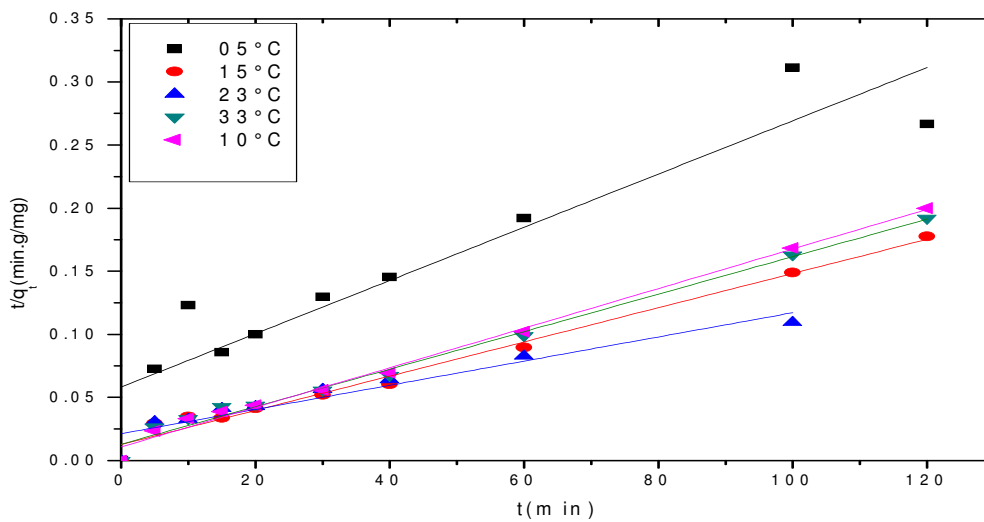
(b)

Figure IV.13:Modèle du pseudo-second-ordre pour l'adsorption de la matière organique sur le charbon actif granulé :(a) différentes masses (b) différentes températures.

➤ Coquilles d'oeufs



(a)



(b)

Figure IV.14: Modèle du pseudo-second-ordre pour l'adsorption de la matière organique sur les coquilles d'oeufs:(a) différentes masses (b) différentes températures.

➤ Charbon actif poudre

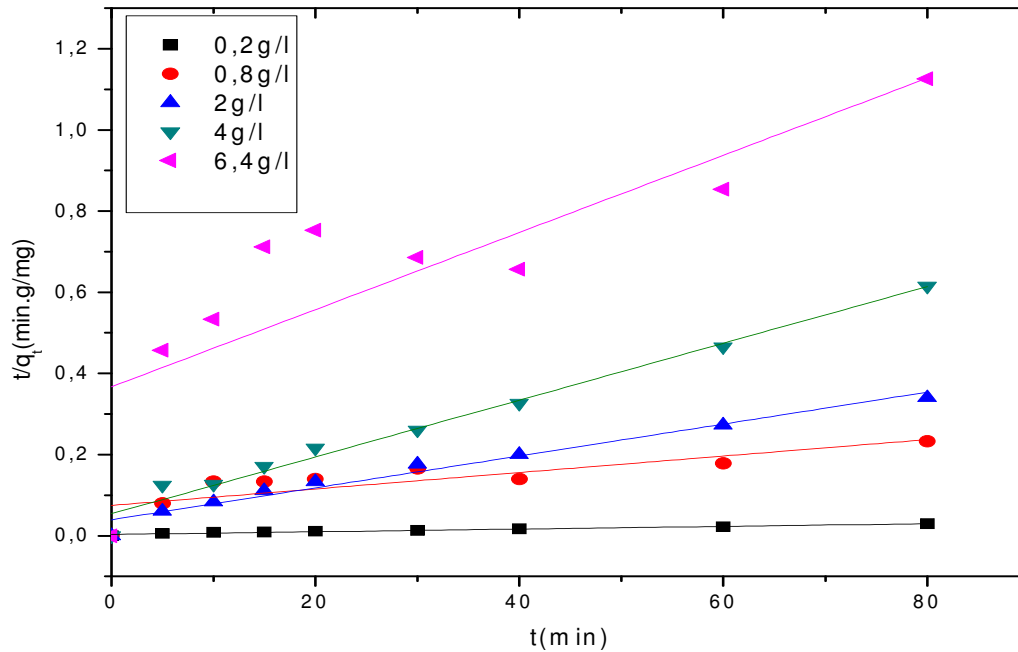


Figure IV.15: Modèle du pseudo-second ordre pour les différentes masses du charbon actif en poudre

Le tableau VI.2, fait apparaître aussi une augmentation de la capacité de fixation de la matière organique quand les températures augmentent de 05°C à 33°C comme il a été trouvé dans l'étude paramétrique. Les valeurs des capacités d'adsorption à l'équilibre q_e calculées à partir du modèle concordent avec celles déterminées expérimentalement pour la plupart des expériences effectuées.

Tableau IV.2: Evaluation des constantes de la réaction de pseudo second ordre

	C_{ads} (g/l)	$q_{e\ exp}$ (mg/g)	q_e théorique	$K_2 \cdot 10^{-4}$ (g/mg.min)	h (mg/g.min)	R^2
Charbon Actif granulé	0,2g/l	2025	2289	0.37	198.4	0.961
	0,8g/l	675	719.4	1.41	73.1	0.968
	2g/l	185	193.1	12.9	48.01	0.995
	4g/l	130	142.6	8.45	17.2	0.980
	6,4g/l	71.9	77.8	17.9	10.84	0.982
Charbon Actif Poudre	0,2g/l	2700	3015	0.33	303	0.971
	0,8g/l	434.7	492.6	0.55	13.36	0.660
	2g/l	235	254.5	4	25.27	0.996
	4g/l	130	142.9	9	18.45	0.980
	6,4g/l	71.1	105.1	2.5	2.72	0.641
Coquilles D'œufs	0,2g/l	2600	3250	0.14	148.1	0.851
	0,8g/l	713.3	862	0.76	56.4	0.935
	2g/l	167.5	185.9	5.2	18	0.960
	4g/l	140	151	11	24.5	0.991
	6,4g/l	71.9	105.7	2.6	2.9	0.639
	Température					
Charbon Actif Granulé	05°C	318.8	438.6	0.818	15.7	0.769
	10°C	400	469.4	1.7	37.5	0.943
	15°C	413.3	507.6	1.2	30.9	0.913
	23°C	675	719	1.4	72.9	0.958

0,8g/l	33°C	537.5	578.03	2.6	88.4	0.987
Coquilles	05°C	450	473.9	0.76	17.2	0.865
	10°C	600	936.9	2.3	92.8	0.993
D'œufs	15°C	675	735	1.5	79.03	0.984
0,8g/l	23°C	731.3	909	0.66	54.8	0.941
	33°C	625	671	1.7	77.5	0.988

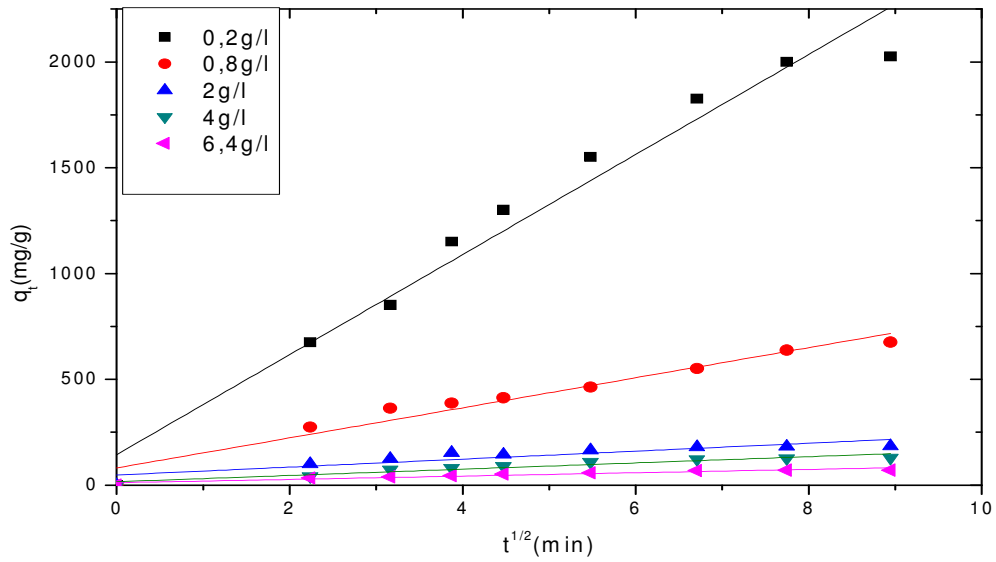
IV.2.2 Etude de la diffusion intra-particulaire

La diffusion intra particulaire est décrite par le modèle de Weber et Morris (1963). Ce modèle consiste à tracer la capacité de fixation q_t en fonction de la racine carrée du temps (Figure IV.16 et IV.17) et permet de calculer la constante de vitesse de diffusion. Les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux IV.3. Les tracés des profils linéaires ne passent pas par l'origine. L'ordonnée à l'origine est due à la présence d'une résistance de transfert de matière externe (Walker et al. 2003).

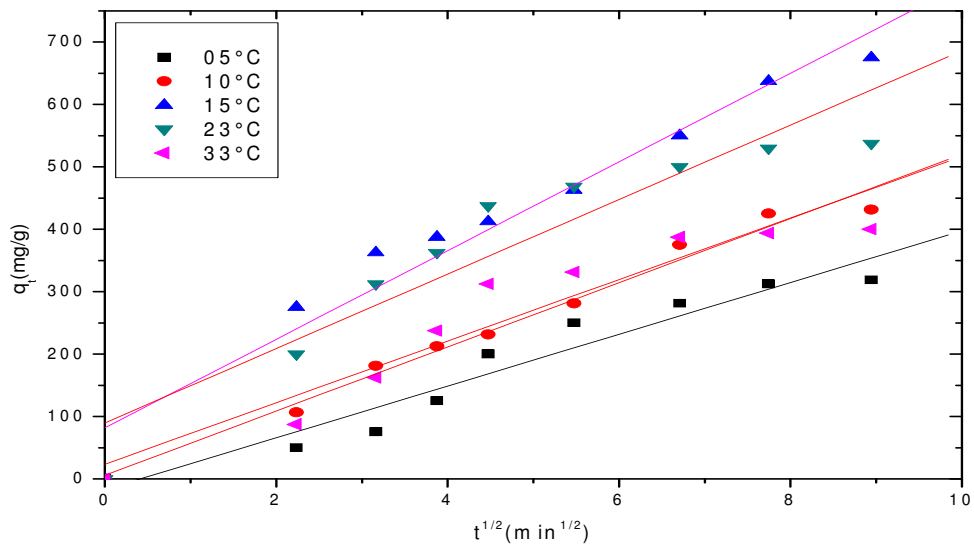
On constate, d'après le tableau IV.3, que la constante de diffusion diminue avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant, en effet, l'augmentation de la masse conduit à une diminution de la concentration à la surface de l'adsorbant et par conséquent, le gradient de la concentration entre la surface et le centre de la particule devient faible, de ce fait, la vitesse de diffusion diminue.

Nous remarquons que pour tous les systèmes étudiés (tableau IV.3), les constantes de diffusion augmentent quand la température varie de 5°C à 23°C. Ce qui n'est pas étonnant car nous avons vu précédemment dans l'étude paramétrique que l'augmentation de la température dans ce domaine a un effet positif sur l'adsorption.

➤ *Charbon actif granule*



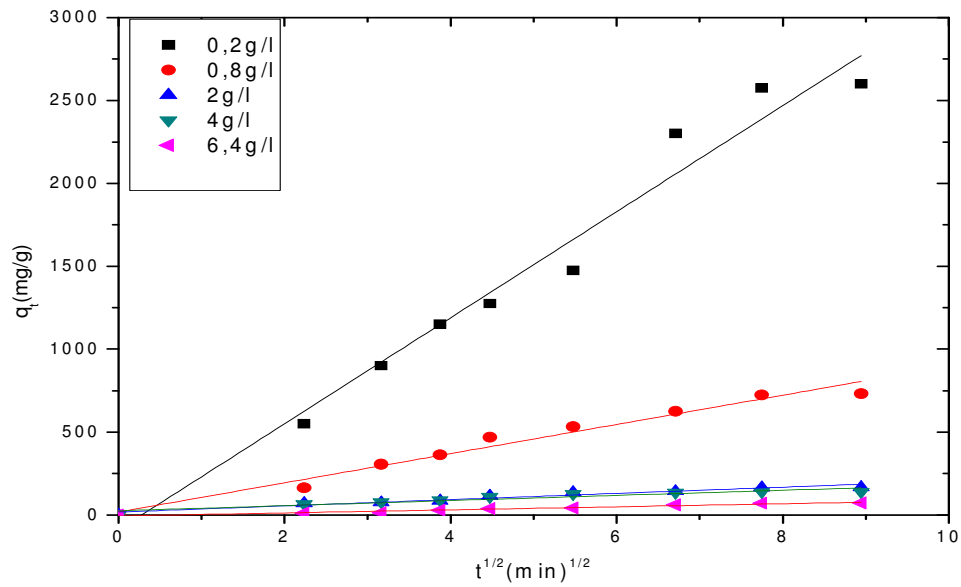
(a)



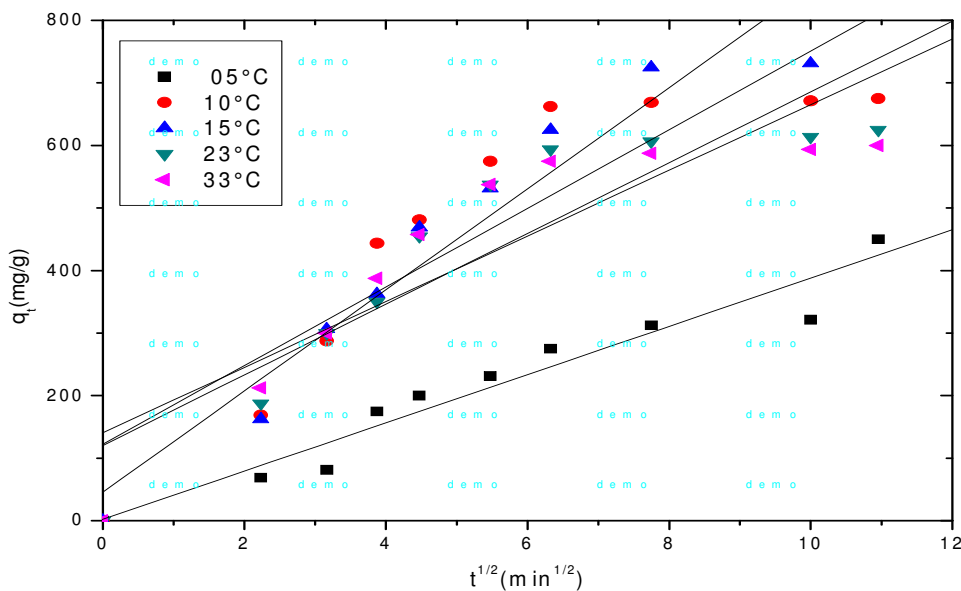
(b)

Figure IV.16: Evolution de la quantité adsorbée en fonction de $t^{1/2}$ (a) pour les différentes masses de charbon actif granulé (b) pour les températures ($C_0 = 850 \text{ mg/l}$, $T^\circ = 23^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7,8$)

➤ Coquilles d'œufs



(a)



(b)

Figure IV.17: Evolution de la quantité adsorbée en fonction de $t^{1/2}$ (a) pour les différentes masses des coquilles d'œufs (b) pour les températures ($C_0=960$ mg/l, $T^\circ=23^\circ\text{C}$, $\text{pH}=7,8$)

➤ *Charbon actif poudre*

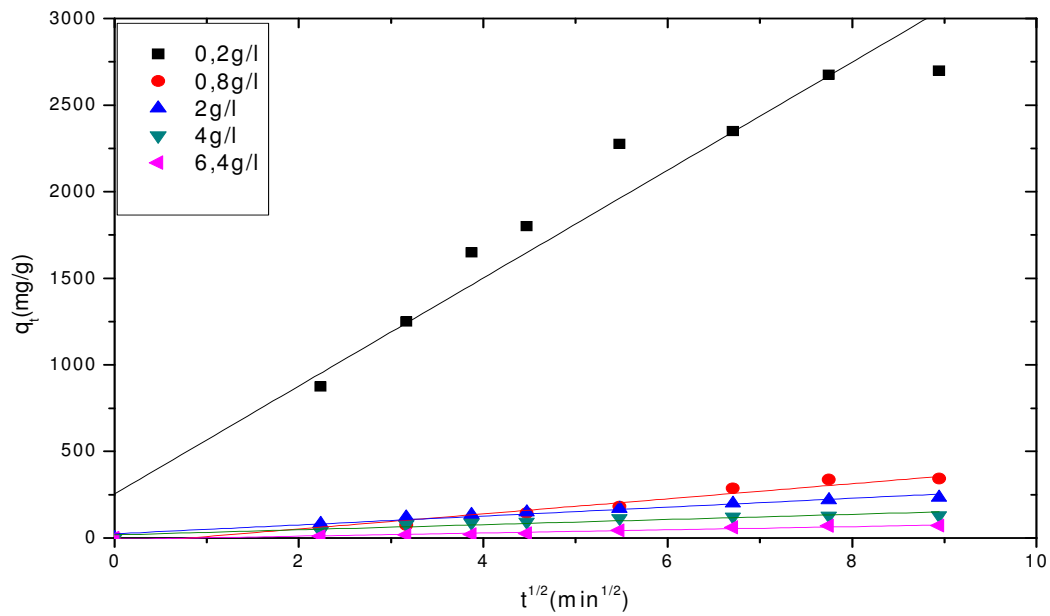


Figure IV.18: Evolution de la quantité adsorbée en fonction du $t^{1/2}$ pour les différentes masses du charbon actif poudre

($C_0 = 850$ mg/l, $T^\circ = 23^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7,8$)

Tableau IV.3: Evaluation des constantes de la diffusion intra-particulaire

	C_{ads} (g/l)	k_{ink} ($mg \cdot g^{-1} \cdot min^{0,5}$)	C (mg/g)	R^2
Charbon Actif granulé	0,2g/l	236.4	144.4	0.963
	0,8g/l	71.03	81.68	0.952
	2g/l	18.82	48.08	0.784
	4g/l	14.80	16.57	0.911
	6,4g/l	7.88	11.71	0.906
Charbon Actif Poudre	0,2g/l	311.7	254.7	0.939
	0,8g/l	43.61	-34.99	0.950
	2g/l	25.65	24.32	0.961
	4g/l	14.84	18.03	0.884
	6,4g/l	9.20	-7.65	0.945
Coquilles D'œufs	0,2g/l	319.9	-89.7	0.971
	0,8g/l	88.1	17.73	0.978
	2g/l	18.77	17.18	0.942
	4g/l	15.46	24.91	0.873
	6,4g/l	9.24	-6.34	0.953
	Température			
Charbon Actif Granulé 0,8g/l	05°C	42.45	-17.15	0.929
	10°C	49.35	23.27	0.898
	15°C	51.41	5.85	0.982
	23°C	71.03	81.68	0.952
	33°C	59.71	83.32	0.870

Coquilles D'œufs 0,8g/l	05°C	38.50	1.18	0.938
	10°C	52.63	137.61	0.786
	15°C	63.09	118.7	0.801
	23°C	70.43	79.65	0.895
	33°C	56.73	116.9	0.819

IV.3 Evaluation des paramètres thermodynamiques

Dans le but de déterminer le mécanisme d'adsorption, des grandeurs thermodynamiques tels que : l'enthalpie libre (ΔG°), chaleur d'adsorption (ΔH°) et entropie (ΔS°) ont été évaluées. Ces paramètres peuvent être estimés en utilisant la constante d'équilibre qui peut être assimilée dans le cas de la réaction d'adsorption au coefficient de distribution K_d du soluté entre les deux phases solides (adsorbant) et liquide (solution). Elle est déterminée par la relation suivante :

$$K_d = \frac{c_0 - c_e}{c_e} \quad \text{IV.1}$$

La variation de l'enthalpie libre standard est :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

Elle se rattache à la constante d'équilibre (coefficient de distribution) K_d par la relation :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad \text{IV.2}$$

Où R est la constante des gaz parfaits, T la température (K).

ΔH° et ΔS° sont obtenues en traçant la droite $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ (Figure IV.19).

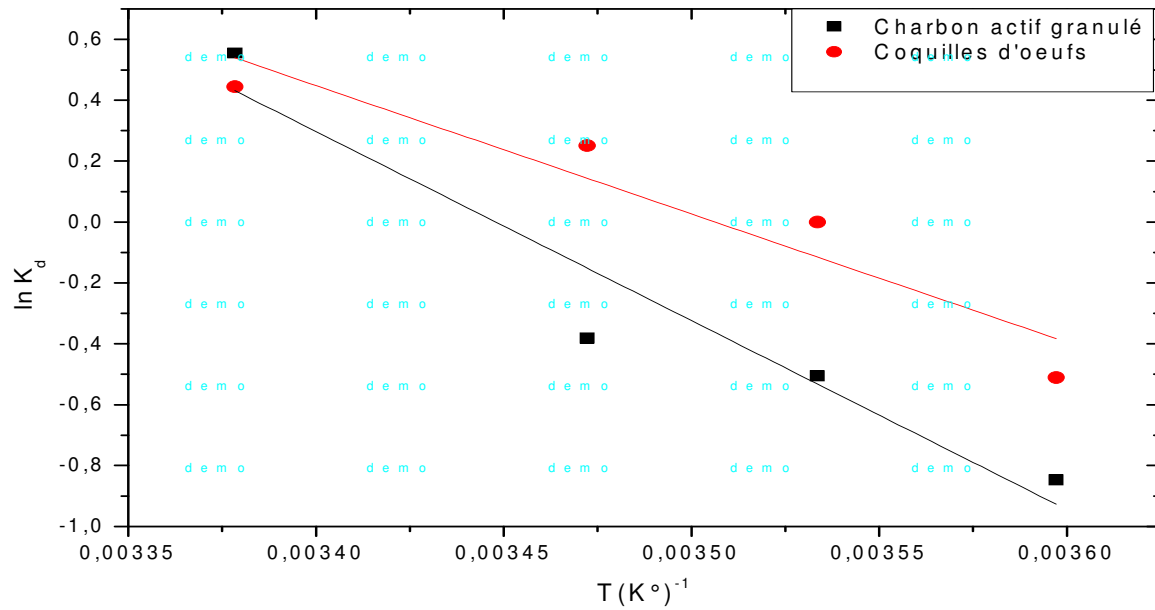


Figure IV.19: Variation de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$

Tableau IV.4: Paramètres thermodynamiques

T(K°)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol)	R ²
Charbon actif granulé				
278	-1,4606	-0,745270	2,57306	0,89553
283	-1,4735			
288	-1,4863			
296	-1,5069			
Coquilles d'oeufs				
278	-1,0011	-0,50745	1,7774	0,85353
283	-1,010			
288	-1,0189			
296	-1,0331			

Les valeurs négatives de ΔG° (Tableau IV.5 et IV.4) montrent que l'adsorption de la matière organique sur les différents adsorbants est spontanée. Nous remarquons aussi qu'il n'y a pas une grande variation de ΔG° avec l'augmentation de la température, ceci peut être expliqué par le fait qu'un minimum d'énergie est nécessaire pour avoir une grande capacité d'adsorption. Généralement, d'après Rathinam et *al.*, 2010, dans le cas d'une physisorption, les valeurs de la variation de l'énergie libre standard se situent entre (-20 et 0 KJ/ mol), alors que pour une chimisorption, elles sont comprises entre -80 to -400 KJ/mol; l'adsorption de la matière organique sur le charbon actif granulé et les coquilles d'œufs peut être donc, considérée comme une physisorption. De plus, les valeurs positives de ΔS° traduisent l'augmentation du désordre à l'interface solide-liquide durant l'adsorption, et par conséquent, l'affinité de ces matériaux envers la matière organique

Conclusion Générale

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé en vue d'évaluer les performances épuratoires du processus d'adsorption sur trois adsorbants à savoir : le charbon actif en poudre, le charbon actif granulé et les coquilles d'œufs pour le traitement des eaux de cale au sein du port de Bouharoun par le suivi des paramètres physico-chimiques (DCO, turbidité et MES). Plusieurs points sont à dégager :

En testant l'efficacité d'adsorption, nous avons trouvé que les meilleurs rendements ont été trouvés pour une masse en adsorbant égale à 0,8 g/l, un pH égal à 7,8 et une température qui avoisine 23°C. Un taux d'abattement de 64% ; 61% pour la DCO, 99.8% ; 99,7 % en turbidité et 60% ; 63,6 % en MES respectivement pour le charbon actif granulé et les coquilles d'œufs.

Pour le charbon actif en poudre, l'élimination maximale est obtenue pour les conditions opératoires suivantes : $C_{ads} = 0.2$ g/l ; pH= 7.8; $T^{\circ} = 23^{\circ}C$, avec un taux d'abattement de 54% de DCO, 97.9% en turbidité et 56.4% en MES.

L'étude cinétique a montré la rapidité du processus d'élimination de la matière organique. Un temps d'équilibre de 60 min a été noté.

La cinétique d'adsorption est d'ordre 2, cette conclusion est basée sur les coefficients de corrélation élevés et la concordance des valeurs des capacités d'adsorption à l'équilibre calculées à partir du modèle du pseudo second ordre avec celles déterminées expérimentalement pour la plupart des expériences effectuées..

Les résultats de l'étude thermodynamique confirme que le processus de l'adsorption est spontané ($\Delta G^{\circ} < 0$).

SOMMAIRE

Résumé

Liste des tableaux

Liste des figures

Nomenclature

Introduction Générale

Chapitre I: Généralités sur les eaux de cales

I.1	Introduction	3
I.2	Définition.....	4
I.3	Composition des eaux de cales	6
I.4	Les différents types de pollution par les navires	7
I.4.1	Pollution marine par les hydrocarbures	7
I.4.2	Résidus de cargaison.....	8
I.4.3	Eaux de cales.....	9
I.5	Pollution des mers et océans.....	10
I.6	Impact environnemental	12
I.7	Les paramètres physico-chimiques de la pollution des eaux.....	12
I.7.1	Les paramètres physiques	12
I.7.2	Les paramètres chimiques.....	14
I.8	Traitement des eaux de cales	15
I.8.1	Traitement physique.....	15
I.8.2	Traitement biologique	17
I.8.3	Traitement électrochimique : (Electrocoagulation)	18
I.8.4	Oxydation par voie humide et photocatalyse.....	19

I.9	Cadre législatif.....	20
I.10	Conclusion	21

Chapitre II: Généralités sur le phénomène d'adsorption

II.1	Définition.....	22
II.2	Type d'adsorption.....	22
II.3	Mécanisme d'adsorption.....	23
II.4	Facteurs influençant l'adsorption	24
II.5	Modélisation des isothermes d'équilibre	24
II.6	Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	26
II.6.1	Modèle de pseudo premier ordre.....	27
II.6.2	Modèle de pseudo second ordre	27
II.6.3	Modèle de diffusion	28
II.7	Etude thermodynamique d'adsorption.....	28
II.8	Adsorbants	29
III.1	Matériel et méthodes	31
III.2	Les adsorbants	31

Chapitre III: matériel, méthodes et caractérisation

III.2.1	Présentation des adsorbants.....	31
III.2.2	Prétraitement de l'adsorbant.....	32
III.2.3	Activation de l'adsorbant	32
III.2.4	Caractérisation.....	33
III.3	L'adsorbat	35
III.3.1	Prélèvement et origine.....	35
III.3.2	Caractérisation des eaux de cales	36
III.4	Procédure expérimentale pour l'étude cinétique	37

III.5	Analyse des eaux de cales après traitement.....	38
<i>Chapitre IV: Etude expérimentale de l'élimination de la matière organique</i>		
IV.1	Etude paramétrique.....	39
IV.1.1	Effet du temps de contact.....	39
IV.1.2	Effet de la masse d'adsorbant.....	42
a.	Charbon actif granulé.....	43
b.	Charbon actif poudre.....	44
c.	Coquilles d'œufs.....	45
IV.1.3	Effet de la température.....	46
a.	Charbon actif granulé.....	47
b.	Coquilles d'œufs.....	48
IV.2	Modélisation des cinétiques d'adsorption.....	49
IV.2.1	Détermination de l'ordre de la réaction.....	49
IV.2.2	Etude de la diffusion intra-particulaire.....	54
IV.3	Evaluation des paramètres thermodynamiques.....	59
<i>Conclusion</i>		62

Références

-A-

Asselin. (M). P. Drogui ; S. K. Brar ; H. Benmoussa et J. F. Blais. (2008), Organics removal in oily bilgewater by electrocoagulation process. Journal of Hazardous Materials, 151 (2- 3) : 446-455.

AFCAN,(2006) – Association Française des Capitaines de Navire. Pollution par hydrocarbures et transport maritime,

Abu Sayed Md.(2011), Ship bilge water degrading marine environment. The Daily Star, [http : //www.thedailystar.net/newDesign/news-details.php?nid=171896](http://www.thedailystar.net/newDesign/news-details.php?nid=171896) (en ligne).

Al Azzouzi. M, (1999) « Persistance, mobilité et photodégradation de l'imazapyr dans le sol et l'eau ». Thèse de doctorat d'état. Univ Mohammed V. Faculté des sciences de Rabat. Maroc.

-B-

Bernal J, L.; J. R. P. Miguelez; E. N. Sanz et E. M. de la Ossa. (1999), Wet air oxidation of oily wastes generated aboard ships: kinetic modeling. Journal of Hazardous Materials,,67 (1): 61-73.

Barka.N.(2004) « Etude comparative des propriétés d'adsorption de quelques micro-polluants sur le phosphate naturel et le charbon actif » mémoire de fin d'études, agadir, chimie analytique.

Barka.N.(2008). L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation phosphocatalytique sur TiO₂ supporté. Thèse de doctorat. Université Ibn Zhor, Maroc.

Bouaniba.S.(2009). Modélisation et optimisation de la cinétique de dégradation photocatalytique de polluants organique en solution aqueuse. Thèse de magister en chimie. Université de Mentouri, Constantine. Algérie.

Bouziane.N. (2007) « Elémination du 2-mercaptobenzothiazola par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre ». Thèse de Magister, Boumerdes. Génie des procédés.

Beaudry, Jean.Paul, traitement des eaux. Ed le Griffon d'argil INC. Canada 7984.

-C-

Casoir .(D), (2011). Traitement d'eaux huileuses par photocatalyse hétérogène : application à la dépollution des eaux de cales. Other . Université claudes Bernard – Lyon I,.French.

Caplan J. A.C. Newton et D.. Kelemen.(2000) .Technical report : Novel oil/water separator for treatment of oily bilgewater. Marine Technology and SNAME News, 37 (2) : 111-115.

-D-

Drogui P,M. Asselin; S. K. Brar; H. Benmoussa et J. F. Blais. (2009); Electrochemical removal of organics and oil from sawmill and ship effluents. Canadian Journal of Civil Engineering, 36 (3): 529-5

Degremont,(2005). Mémento technique de l'eau, Lavoisier SAS. Lexique technique de l'eau dixième édition, Paris,

-G-

Gryta M.(2001) ; K. Karakulski et A. W. Morawski. Purification of oily wastewater by hybrid UF/MD. Water Research,, 35 (15) : 3665-3669.

GESAMP.(2007), Estimates of oil entering the marine environment from sea-based activities, : 96 pages.

Giles C,H, Smith, D, Huiston. A(1974). A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm I. Théoretical. Journal of colloid and interface science, 47(3), 755-765.

Gherbi. N(2008). Etude expérimentale et identification de processus de rétention des cations métalliques par des métaux naturels. Thèse de doctorat en science. Université de Mentouri. Constantine. Algérie.

-K-

Karakulski K. ; W. A. Morawski et J. Grzechulska. (1998)Purification of bilge water by hybrid ultrafiltration and photocatalytic processes. Separation and Purification Technology, , 14 (1-3) : 163-173.

Karakulski K.; A. Kozlowski et A. W. Morawski. (1995)Purification of oily wastewater by ultrafiltration. Separations Technology, , 5 (4): 197-205.

Korbahti B. K. et K. Artut.(2010) Electrochemical oil/water demulsification and purification of bilge water using Pt/Ir electrodes. Desalination,, 258 (1-3): 219-228.

-L-

Lair.(A).(2007), Etude de la dégradation des hydrocarbures par photocatalyse : application au traitement des eaux de cales. Thèse : Université Claude Bernard – Lyon 1, Lyon,.

Lysyj I. Et E. C. Russell.(1979) Effectiveness of centralized bilge water treatment – a field study. *Environment International*, 2 (3) : 177-182.

-M-

Misch B.; A. Firus et G. Brunner.(2000) An alternative method of oxidizing aqueous waste in supercritical water: oxygen supply by means of electrolysis. *Journal of Supercritical Fluids*, 17 (3): 227-237.

Marcos.L. (2001) « Etude expérimentale et modélisation du transfert du Zinc et du Plomb dans les milieux sableux modèles ». Thèse de doctorat, Nantes, mécanique, thermique et Génie civil.

-N-

Netherlands National Water Board.(2008)– Water Unit. Discharges of bilge water by inland navigation, 7 pages.

Nievas M. L.; M. G. Commendatore; N. L. Olivera; J. L. Esteves et V. Bucala.(2006)Biodegradation of bilge waste from Patagonia with an indigenous microbial community.*Bioresource Technology*, 97 (18): 2280-2290.

N’guesan.J.K.2010 « Etude expérimentale et modélisation d’un procédé séquentiel AD-OX d’élimination de polluants organiques » Thèse de doctorat. Toulouse, génie des procédés et de l’environnement.

-O-

Oubagha.(N).(2011). Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par les deux matériaux naturels et synthétiques ; Mémoire de magister ; Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou, Algérie.

-P-

Peng H.; A. Y. Tremblay et D. E. Veinot.(2005). The use of backflushed coalescing microfiltration as a pretreatment for the ultrafiltration of bilge water. *Desalination*,, 181 (1-3): 109-120.

-R-

Reffas. A (2010). Analyse des eaux. Aspect réglementaire et technique. Série science et techniques de l'environnement.

Rodier J.(2009.). L'analyse de l'eau : eaux naturelles, eau de mer, 9^{ème} édition,

-S-

Sivaraman C.; A. Ganguly et S. Mutnuri.(2010), Biodegradation of hydrocarbons in the presence of cyclodextrins. World Journal of Microbiology & Biotechnology, 26 (2): 227-232.

-T-

TUSSEAU (G.).(1997-1998), La pollution opérationnelle des navires, Mémoire pour le DESS droit des transports, option droit maritime, Sous la direction de Monsieur SCAPEL Christian et de Monsieur le Commandant FRAISSE L, centre de droit maritime et des transports, faculté du droit et de science politique d'Aix-Marseille, Université de droit d'économie et des sciences d'Aix-Marseille.

Tomaszewska M.; A. Orecki et K. Karakulski.(2005). Treatment of bilge water using a combination of ultrafiltration and reverse osmosis. Desalination, , 185 (1-3): 203-212.

Tremblay A. Y.; H. Peng et D. E.(2002). Veinot. Design and performance of an inorganic MF/polymeric UF hybrid system for the treatment of a difficult waste stream containing both colloidal and micron sized particles. Desalination, 149 (1-3) : 151-152.

Talidi.A.(2006)« Etude de l'élimination du chrom et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée ». thèse de doctorat d'état, Rabat, électrochimie et chimie analytique.

-W-

Woytowich D. L. ; C. W. Dalrymple ; F. W. Gilmore et M. G. Britton.(1993) Electrocoagulation (cure) treatment of ship bilgewater for the United-States coast guard in Alaska. Marine Technology Society Journal, 27 (1) : 62-67.

Weber W.J. Morris J. C (1963). Kinetics of adsorption of carbon from solution. Journal of the sanitary Engineering Division. The American society of civil engineering 89,31 -63.

❖ Méthodes et appareils

1- Analyse par diffractométrie des rayons x (drx)

I-1- PRINCIPE D'ANALYSE

Les échantillons solides finement broyés, sont montés sur des porte échantillons adéquats, puis soumis à un faisceau des rayons X pour être diffractés par les plans réticulaires des phases cristallines présentes ; En effet il existe une relation entre l'angle du faisceau diffracté et la distance réticulaire séparant les plans d'atomes au sein d'un réseau cristallin ; Celle-ci est régie par la loi de Bragg

$n \lambda = 2d \sin \theta$ (où λ =longueur d'onde en angströms, d = distance réticulaire en angströms et θ = angle de diffraction ou de réflexion en degrés).

Les diffractogrammes ainsi obtenus, à l'aide d'un diffractomètre à rayons X, sont interprétés. Les positions et les intensités des pics observés sont comparés aux fichiers de référence **PDF-ICDD** (Powder Diffraction File - International Center for Diffraction Data) pour l'identification des phases minéralogiques présentes. Et éventuellement l'utilisation de **RIR** (Reference Intensity Ratio) inclus dans le logiciel **HighScore Plus** du fichier PDF-ICDD permet l'estimation semi quantitative des phases correspondantes détectées quand celle-ci est requise et/ou possible.

I-2-CONDITIONS D'ANALYSES

Diffractomètre PANalytical: XPERT-PRO, tube radiogène céramique à anticathode de cuivre, puissance du générateur à RX: 40 mA, 45 kV

Logiciel pour l'acquisition des données: **DataCollector de PANalytical**

Logiciel pour traitement des données: **HighScore Plus de PANalytical**

Longueur d'onde CuK α [Å]: 1,5418

Angle de départ [°2Th.]: 2,0000

Angle final [°2Th.]: 70,0000

Taille du pas [°2Th.]: 0,0170

Temps du pas [s]: 87,2256

2- Détermination des MES :

- Avant la peser du filtre à vide le laver à l'eau distillée puis le sécher à 100-105°C ce filtre est refroidi dans un dessiccateur puis pesé.
- Mettre en marche le dispositif de filtration sous pression.
- Verser la prise d'essai (100ml) sur le filtre.
- Sécher le filtre dans une étuve à 105°C pendant 2h
- Refroidir le filtre au dessiccateur puis peser.

Le taux de matière en suspension exprimé en mg/l est :

$$\text{MES (mg/l)} = \left(\frac{M_2 - M_1}{PE} \right) \cdot 10^3$$

M_1 : la masse du filtre vide (g)

M_2 : la masse du filtre plein (g)

PE : le volume de la prise d'essai d'eau à analyser (ml).

3- La turbidité :

La turbidité désigne la teneur d'une eau en particules suspendues qui la troublent. La turbidité est mesurée en unités de turbidité néphalométriques (NTU) à l'aide d'un turbidimètre de marque WTW Turb 555IR.



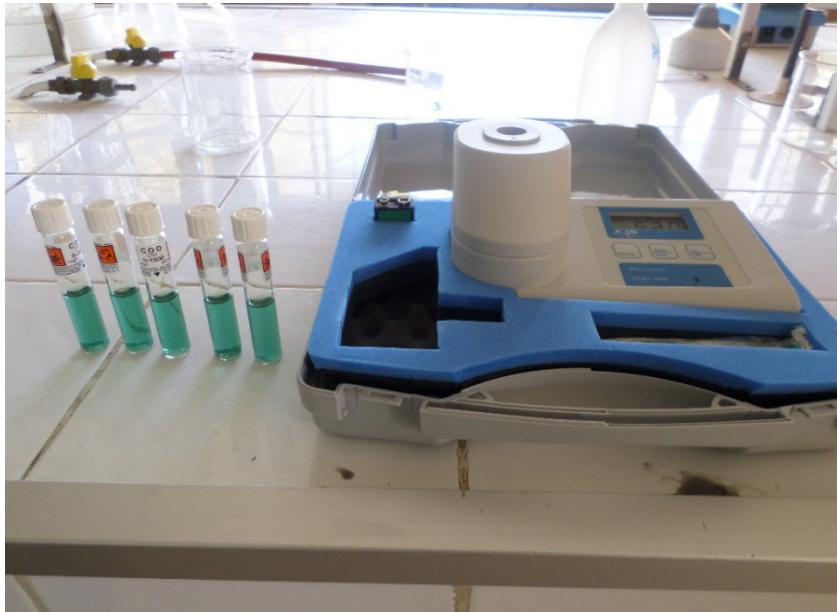
4- Demande chimique en oxygène (D.C.O):

Elle est représentée par la quantité d'oxygène nécessaire aux microorganismes pour dégrader la matière organique dans l'eau.

L'appareil utilisé est un DCO mètre de la marque HANNA Instruments qui se compose d'un Thermoreactoreco25 et Hanna Instruments HI 83099-01 COD and Multiparameter Bench Photometer, 115 VAC, et des **tubes DCO Lovibond® 0-15000 mg/l Ø 16 mm**, permettent la **mesure de la teneur en DCO** par microméthode.

Après incorporation de la prise d'échantillon et passage au bloc chauffant, Ils sont lus avec un photomètre type MD 200 Lovibon





5- La Salinité et conductivité :

La mesure de la salinité a été réalisée à l'aide d'une cellule de conductivité TetraCon.925 (WTW),

L'étalonnage a été effectué à partir d'eau de mer que l'on introduit après l'avoir amenée à la température ambiante dans la cellule de mesure. L'appareil est réglé pour donner la conductivité, L'électrode en verre est rincée après chaque manipulation avec l'eau distillée



6- Le pH :

Le pH de l'eau a été mesuré par la méthode électrochimique à l'aide d'un pH-mètre de marque HANNA HI 8224, L'électrode en verre est rincée après chaque manipulation avec l'eau distillée. L'étalonnage de l'appareil est effectué avec des solutions étalons à pH connu (acide, neutre, base).

7- Oxygène dissous et taux de saturation en oxygène :

L'appareil utilisé est une sonde d'oxygène à capture optique de la KIT MALLETTE 3420 de la marque WTW

La sonde est plongée dans l'eau prélevée immédiatement dès le remplissage des flacons.

8- Le bain thermostaté :

9- Dosage des Nitrates

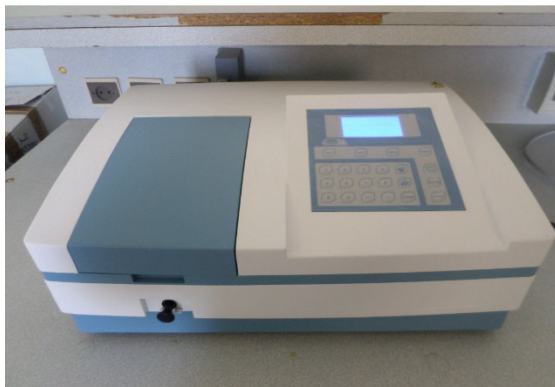
(Méthode de salicylate de sodium)

Principe :

En présence de salicylate de sodium, les nitrates donnent du paranitrosalicylate de sodium, coloré en jaune et susceptible d'un dosage spectrométrique.

Mode opératoire :

- Dans une capsule introduire 10 ml d'eau distillée et 0.5 ml de salicylate de sodium
- Evaporer le mélange pendant 5 min
- Ajouter 1 ml de H_2SO_4
- Attendre 10 min.
- Puis ajouter 705 ml de NaOH + le tartrate
- Effectuer la lecture au spectromètre à la longueur d'onde de 415 nm.



10- Dosage de l'Ortho-Phosphate

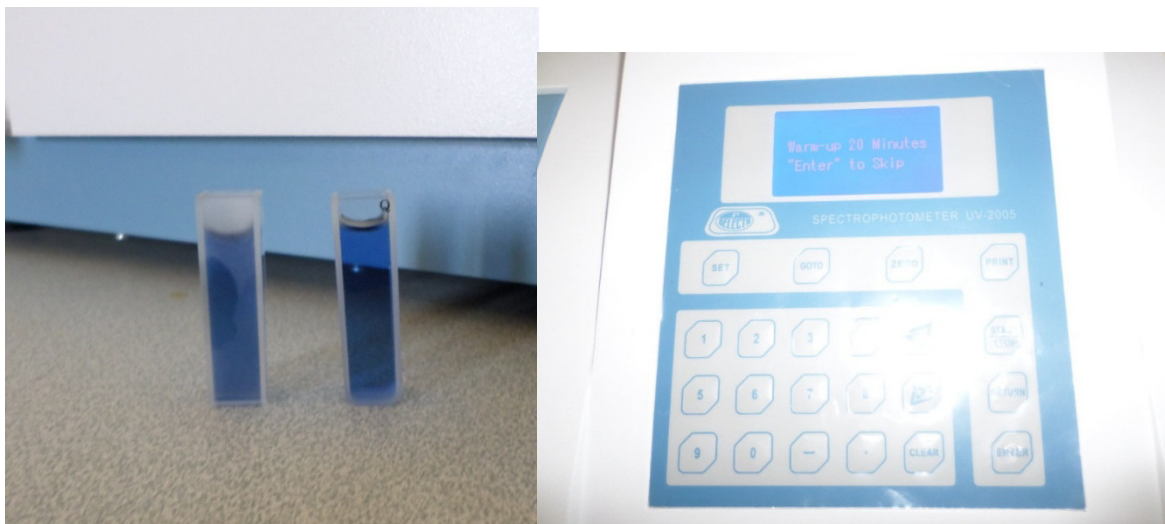
(Méthode de molybdate d'ammonium)

Principe :

En milieu acide et en présence de molybdate d'ammonium, les ortho-phosphates donnent un complexe phosphomolibdique qui réduit par l'acide ascorbique, développe une coloration bleue susceptible d'un dosage spectrométrique. Certaines formes organiques pouvant être hydrolysées au cours de l'établissement de la coloration et donner des Ortho-phosphates, le développement de la coloration est accéléré par l'utilisation d'un catalyseur, le tartrate double d'ammoniac et de potassium.

Mode opératoire :

- Introduire l'échantillon dans une fiole jaugée de 25 ml
- Introduire dans chaque fiole 1 ml de solution d'acide ascorbique.
- Agiter, puis ajouter 4 ml de réactif et mélanger soigneusement.
- Compléter le volume éventuellement le volume à 25 ml
- Attendre 30 min la stabilisation de la coloration et effectuer les mesure au spectromètre à la longueur d'onde ($\lambda=700$ ou $\lambda=800$ nm) en cuve de 1 cm
- Construire la courbe d'étalonnage.



❖ Analyse des eaux de cales après traitement

1- Valeurs de la turbidité après traitement :

Tableau 1 : valeurs de la turbidité (NTU) après adsorption par les différents adsorbants

Masse de l'adsorbant (g/l)	Charbon actif granulé	Charbon actif poudre	Coquille d'œuf
	Turbidité		
0,2	0,82	2,9	10,9
0,8	0,28	2,8	0,29
2	0,79	0,89	0,93
4	1,81	0,27	0,17
6,4	2,06	1,26	0,37
T= 33°C	0,33		0,33
T= 15°C	0,14		0,14
T= 10°C	1,53		1,53
T= 05°C	1,76		2,34

2- Valeurs de la matière en suspension après traitement :

Tableau 2: valeurs de la matière en suspension après adsorption par les différents adsorbants

Charbon actif granulé	MES (mg/l)
0,2 g/l	500
0,8 g/l	440
2 g/l	490
4 g/l	480
6,4 mg/l	660
Charbon actif poudre	MES
0,2 g/l	480
0,8 g/l	1400

2 g/l	500
4 g/l	600
6,4 g/l	530
Coquilles. D'œufs	MES
0,2 g/l	500
0,8 g/l	400
2 g/l	960
4 g/l	500
6,4 g/l	100

- **Pour différentes températures:**

T°C (CAG 0.8g/l)	MES (mg/l)
05	830
15	670
33	400

T°C (m _{Coq.} = 0.8g/l)	MES (mg/l)
05	695
10	630
15	430
33	650
10	665

❖ Etude paramétrique

Effet du temps de contact

a. Charbon actif granulé :

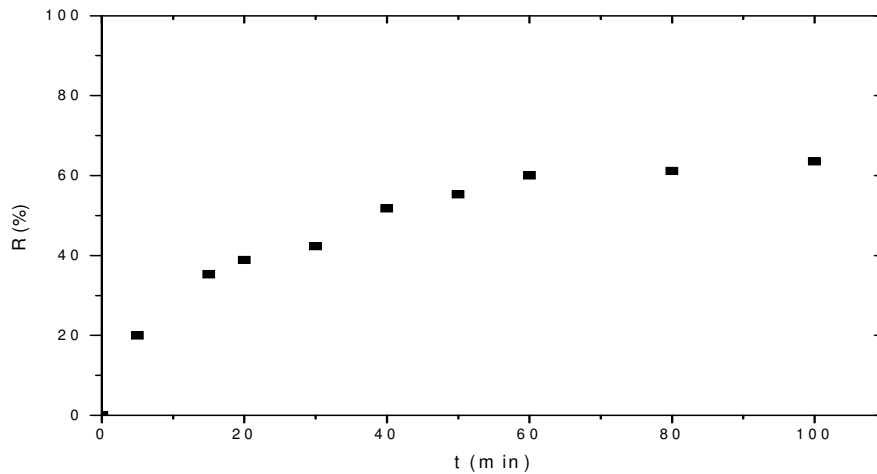


Figure 1 : effet du temps de contact sur le rendement d'élimination de la matière organique par le charbon actif granulé

($C_0 = 850$ mg/l, $C_{ads} = 0,8$ g/l, $T^\circ = 23^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7,8$)

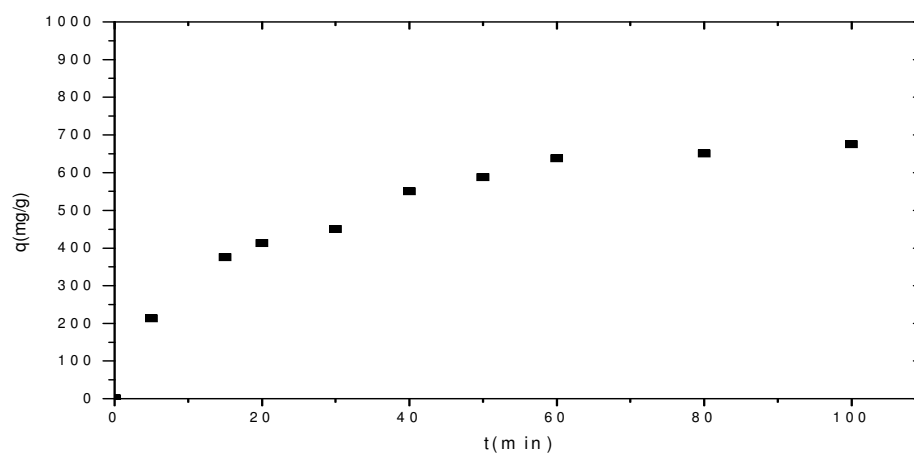


Figure 2 : effet du temps de contact sur la quantité adsorbée de la matière organique par le charbon actif granulé

($C_0 = 850$ mg/l, $C_{ads} = 0,8$ g/l, $T^\circ = 23^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7,8$)

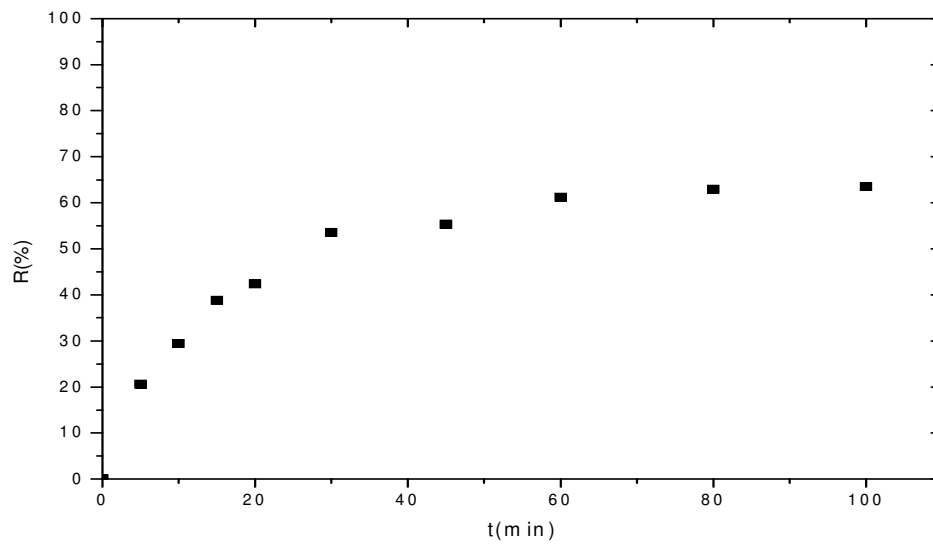
b. Charbon actif poudre :

Figure 3 : effet du temps de contact sur le rendement d'élimination de la matière organique par le charbon actif en poudre

($C_0 = 850$ mg/l, $C_{ads} = 0,2$ g/l, $T^\circ = 23^\circ\text{C}$, pH= 7,8)

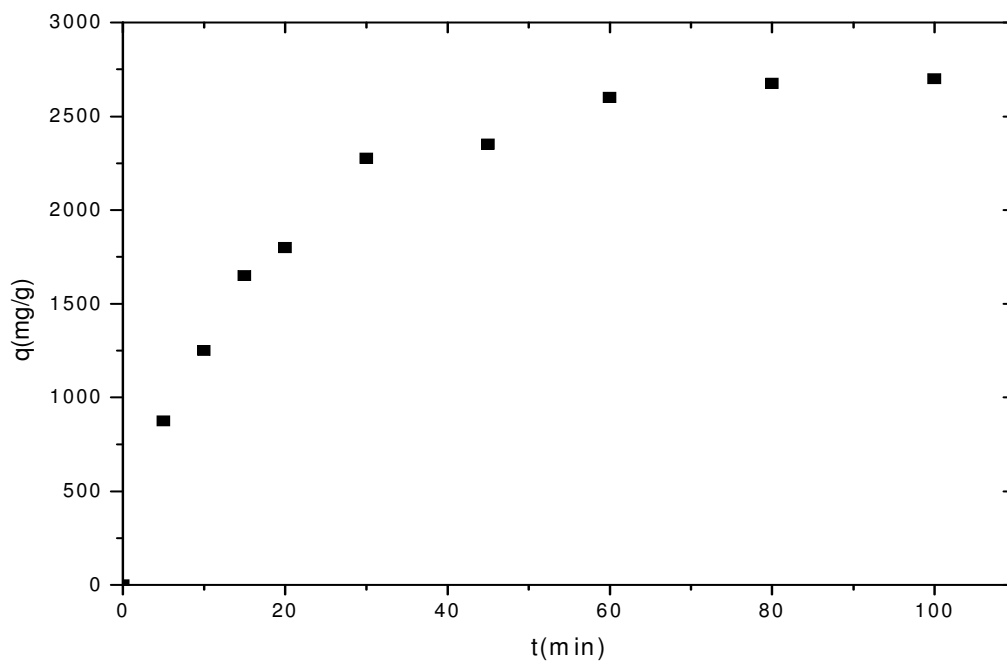


Figure 4 : effet du temps de contact sur la quantité adsorbée de la matière organique par le charbon actif poudre

($C_0 = 850$ mg/l, $C_{ads} = 0,2$ g/l, $T^\circ = 23^\circ\text{C}$, pH= 7,8)

❖ Application du modèle pseudo premier ordre :

1- Pour les différentes masses d'adsorbants :

• Charbon actif granulé :

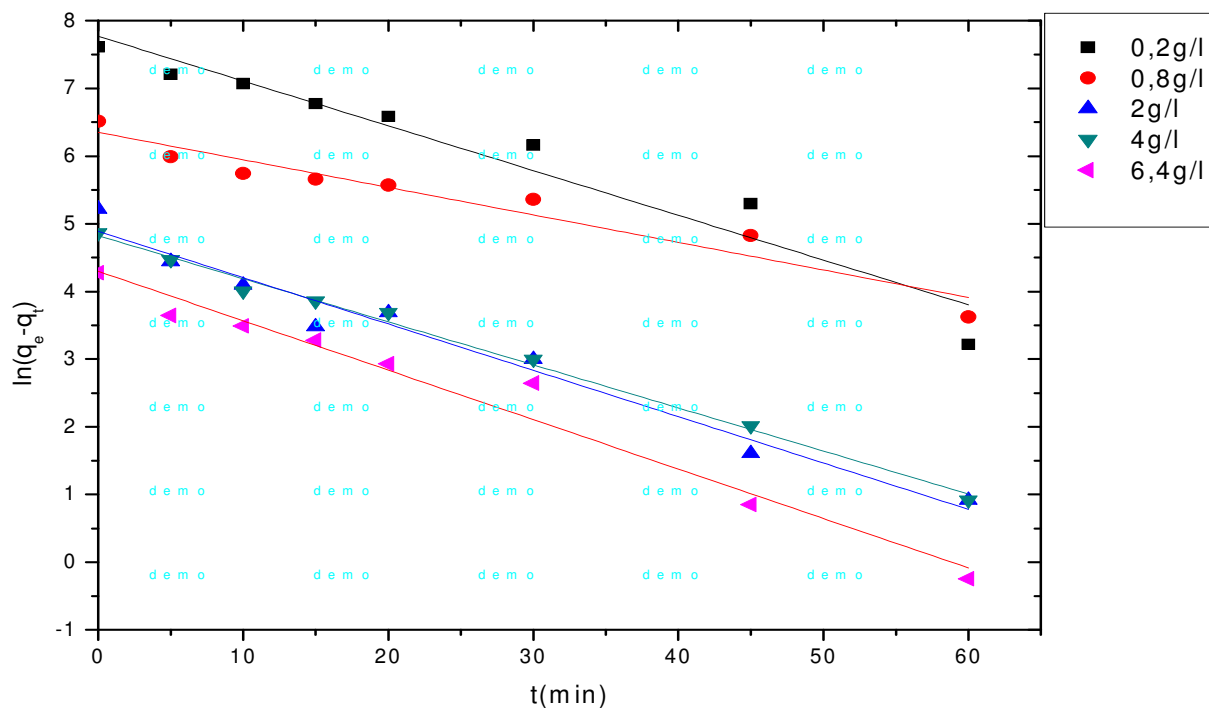


Figure 1 : modèle de pseudo premier ordre pour les différentes masses de charbon actif granulé

($C_0 = 850$ mg/l, pH= 7,8 , $T^\circ = 23^\circ\text{C}$)

➤ **Charbon actif poudre :**

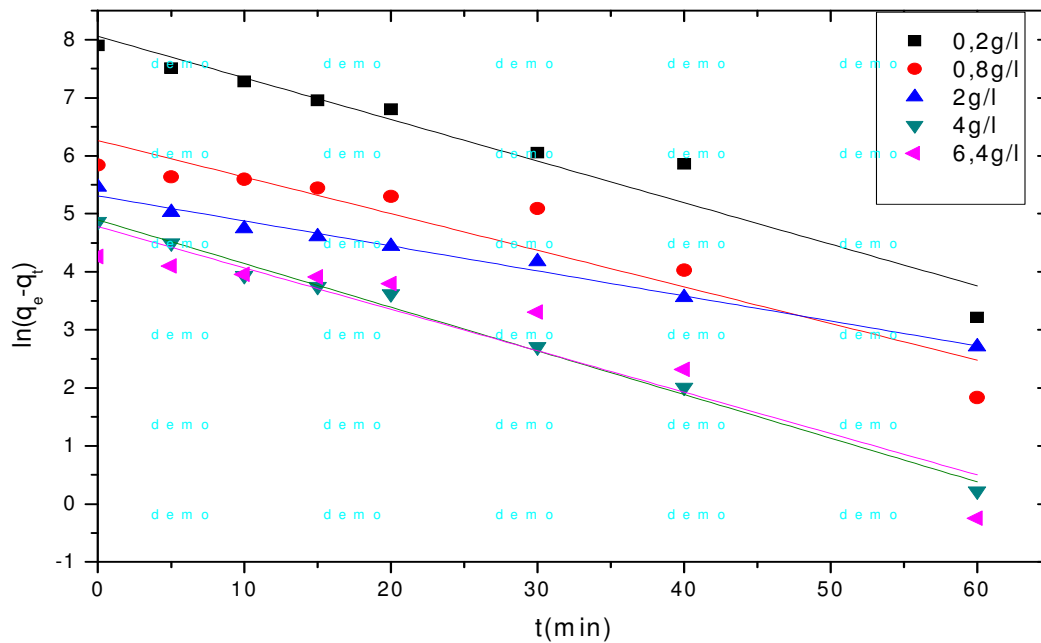


Figure 2 : modèle de pseudo premier ordre pour les différentes masses de charbon actif poudre

($C_0 = 850$ mg/l, pH= 7,8 , $T^\circ = 23^\circ\text{C}$)

➤ **Coquilles d'œufs :**

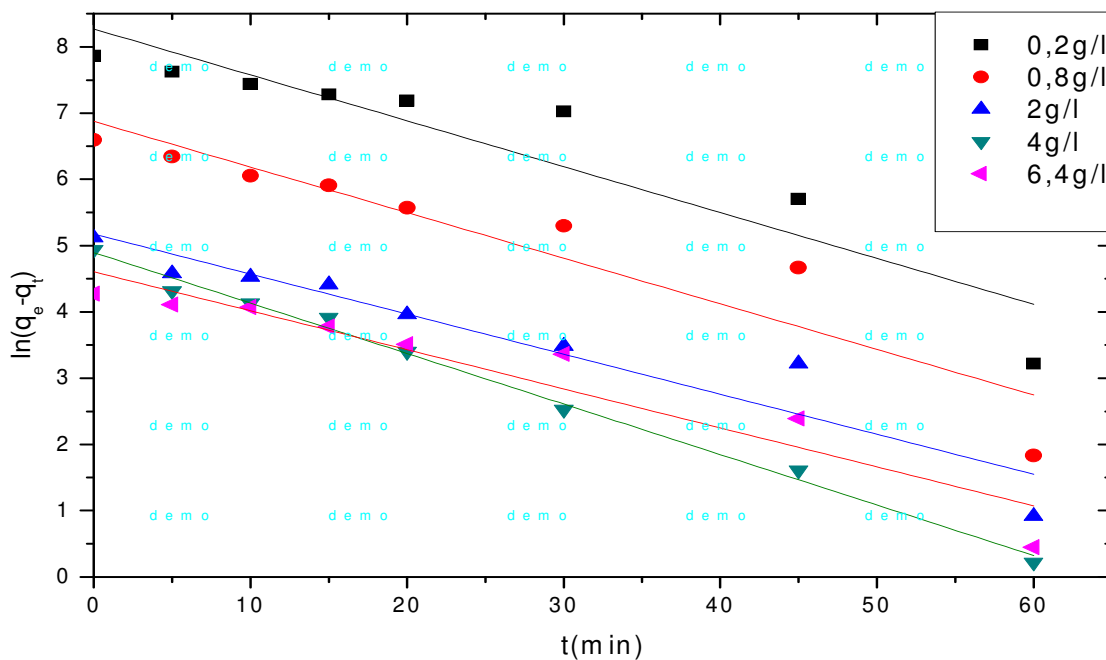


Figure 3 : modèle de pseudo premier ordre pour les différentes masses des coquilles d'œufs

($C_0 = 960$ mg/l, pH= 7,8 , $T^\circ = 23^\circ\text{C}$)

2- Pour les différentes températures :

➤ Charbon actif granule:

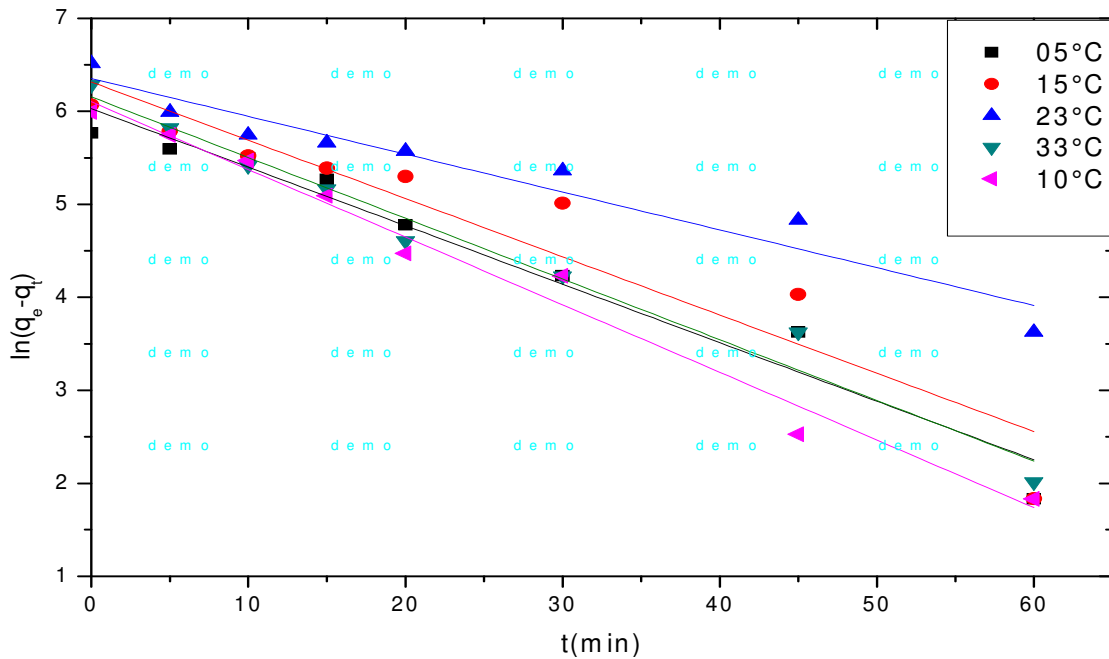


Figure 4 : modèle de pseudo premier ordre pour les différentes températures

($C_0= 850 \text{ mg/l}$, $C_{\text{ads}}=0,8\text{g/l}$, $\text{pH}= 7, 8$)

➤ Coquilles d'œufs:

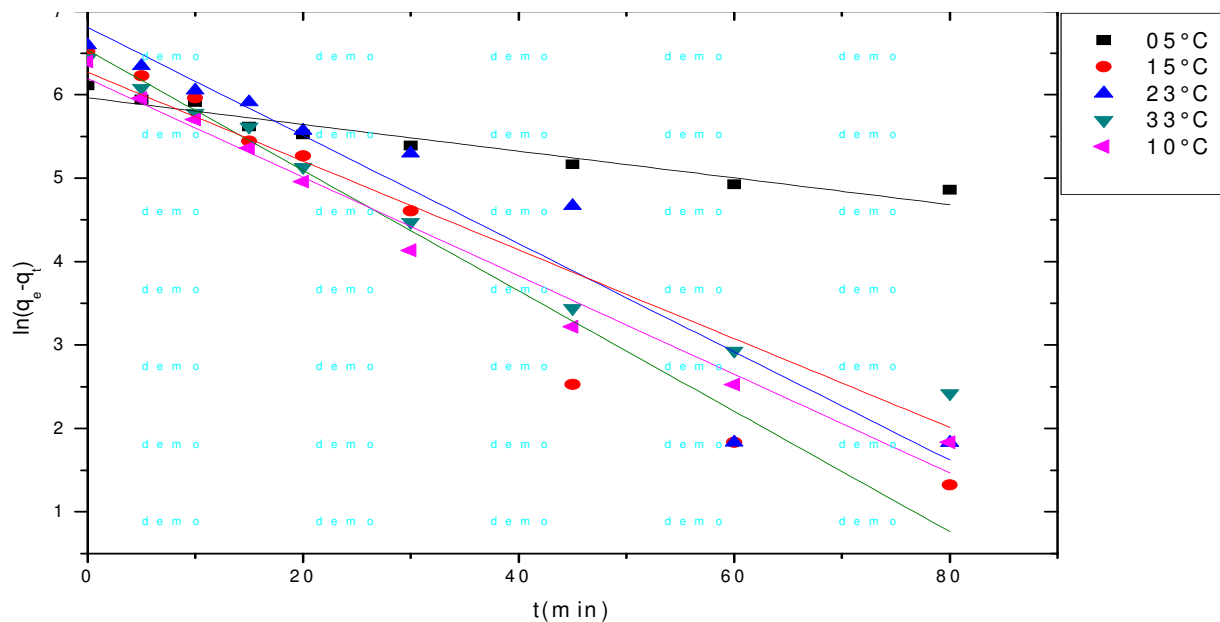


Figure 5 : modèle de pseudo premier ordre pour les différentes températures

($C_0= 960 \text{ mg/l}$, $C_{\text{ads}}=0,8\text{g/l}$, $\text{pH}= 7,8$)

Table 1: évaluation des constantes de la réaction de pseudo premier ordre

	C_{ads} (g/l)	q_{exp} (mg/g)	q_e théorique	R^2	$K_1 \cdot 10^2$ (g/mg.min)
Charbon Actif granulé	0,2g/l	2025	2368	0,930	6
	0,8g/l	675	574,02	0,938	4,06
	2g/l	185	132,8	0,979	6,8
	4g/l	130	124,5	0,939	6,3
	6,4g/l	71,9	73,58	0,978	7
Charbon Actif Poudre	0,2g/l	2700	3175	0,935	7,16
	0,8g/l	343,75	526	0,871	6,3
	2g/l	235	202,3	0,984	4,31
	4g/l	130	133,8	0,99	7,52
	6,4g/l	71,093	119,223	0,871	7,1
Coquilles D'œufs	0,2g/l	2600	3902,4	0,84706	6,935
	0,8g/l	731,25	967,775	0,8558	6,8
	2g/l	167,5	176,59	0,89257	6
	4g/l	140	133,62	0,99302	7,6
	6,4g/l	71,875	100,08	0,89566	5
	Température				
Charbon Actif Granulé 0,8g/l	05°C	318,75	414,884	0,9534	6,293
	10°C	400	446,3044	0,98147	7,2
	15°C	413,25	552,890	0,8813	6,265
	23°C	675	574,02	0,938	4,06
	33°C	537,5	471,255	0,973	6,52
Coquilles D'œufs 0,8g/l	05°C	450	389,206	0,91911	1,601
	10°C	600	489,801	0,979	5,90
	15°C	675	688,769	0,95879	7,214
	23°C	731,25	906,15	0,9105	6,485
	33°C	625	527,669	0,9680	5,319