

REPUBLIQUE DE COTE D'IVOIRE

*Union -Discipline -Travail*  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



Institut National Polytechnique

Félix HOUPHOUËT-BOIGNY



N ° d'ordre :

**THESE DE DOCTORAT**

*Présentée pour l'obtention du grade de Docteur de l'Institut National  
Polytechnique Félix HOUPHOUËT-BOIGNY de YAMOOUSSOUKRO*

**Mention** : Science et Technologie

**Spécialité** : Génie des Procédés Pétroliers et de l'Environnement

**La magnétite naturelle du Mont Ofoud utilisée comme catalyseur hétérogène  
pour dégrader les résidus du pétrole brut du bloc d'Agadem par le Procédé  
d'Oxydation Avancée**

Présentée par :

**M. MAMANE SOULEY Abdoul Aziz**

Soutenue publiquement le **01/07/2022** devant le Jury composé de :

M. SORO Yaya	Professeur	INP-HB	<b>Président</b>
M. YAO Kouassi Benjamin	Professeur	INP-HB	<b>Directeur</b>
M. NIAMIEN Paulin	Professeur	UFHB	<b>Rapporteur</b>
Mme EKOU Lynda	Professeur	UNA	<b>Rapporteur</b>
M. TROKOUREY Albert	Professeur	UFHB	<b>Examineur</b>
M. DROGUI Allali Patrick	Professeur	INRS Canada	<b>Invité</b>



## DEDICACE

---

Je dédie ce travail à mes parents ainsi, qu'à mes frères et sœurs.

## REMERCIEMENTS

---

Ce travail réalisé au sein du Laboratoire des Procédés Industriels de Synthèse et de l'environnement et des Energies Nouvelles (LAPISEN) a pu aboutir grâce à la disponibilité et aux concours très appréciables des uns et des autres auxquels nous tenons à exprimer notre profonde gratitude.

Je remercie sincèrement **ADOUBY Kopoin**, Professeur Titulaire à l'Institut National Polytechnique Félix HOUPHOUËT BOIGNY (INP-HB), qui a bien voulu diriger ce travail et m'a donné le goût de la recherche. Ses enseignements, ses conseils précieux et son soutien tout au long de ces années ont été très utiles pour la réussite de ce travail. Il a su m'initier au monde de la recherche tout en me faisant profiter de ses connaissances. En dehors de l'aspect scientifique, je le remercie pour ses qualités hautement humaines.

Mes remerciements s'adressent également à **Monsieur YAO Kouassi Benjamin**, Professeur Titulaire, Directeur de l'École Doctorale Polytechniques (EDP), et Directeur du LAPISEN, qui m'a accueilli dans son laboratoire et pour ses nombreux conseils scientifiques.

Ma gratitude va également :

- au Professeur **SORO Yaya**, qui m'a fait le plaisir d'être le président du jury de ce travail de thèse ;
- au professeur TROKOUREY Albert ; pour ses conseils scientifiques et pour avoir accepté d'être l'examineur du jury de travail de thèse ;
- aux professeurs **NIAMIEN Paulin** et **Mme EKOU Lynda**, pour leurs nombreuses marques d'attention, leurs conseils scientifiques et pour avoir participé à ce jury de thèse.

Je remercie tous les doctorants du LAPISEN) pour leur soutien moral et les bons moments passés ensemble, et plus particulièrement Dr ALAIN Stéphane Assemien et Dr ADOU Eric et qui m'ont aidé lors de mes travaux expérimentaux.

Je remercie l'Université d'Agadez à travers laquelle j'ai pu financer cette thèse.

Je remercie particulièrement Monsieur **NATATOU Ibrahim**, Professeur Titulaire à l'Université ABDOU MOUMOUNI de Niamey (Niger), Recteur de l'Université d'Agadez (UAZ), pour m'avoir donné la permission de m'inscrire en thèse.

J'exprime toute ma reconnaissance aux docteurs **BRITON BiGouesse Henri** et **OUSMANE Mahamane Sani**, pour leurs disponibilités ainsi que leur grande contribution dans la valorisation des résultats obtenus lors de ces travaux. Je les remercie pour avoir participé à mon encadrement de manière efficace et bienveillante et pour leurs conseils formateurs en écritures scientifiques.

J'adresse mes remerciements aux enseignants de l'Institut Universitaire de Technologie de l'Université d'Agadez qui m'ont aidé dans l'accomplissement de mes tâches d'enseignement afin que je puisse consacrer beaucoup de temps à mes travaux de recherche.

Je ne saurais oublier la contribution de tous les enseignants de l'Université d'Agadez, pour leurs soutiens, conseils et encouragements.

J'adresse aussi mes remerciements à toutes les personnes que j'ai pu côtoyer au cours de mes travaux de thèse. Il s'agit du Docteur **MAHAMED Ali** sans l'aide de qui la collecte des échantillons de la magnétite aurait été compliquée, des Docteur **Abdoulaye Dan Makaou** Oumarou et **ALASSANE IBRAHIM Maman Bachir** qui m'ont facilité certaines analyses au Nigeria sans oublier **LAOULI DAN Charandé Abdourahmane**, IP **Gonda**, docteur **Garba Naino Abdoulaye** qui m'ont facilité le voyage sur Yamoussoukro.

Je remercie tout particulièrement mes parents et mes grands-parents, sans qui, rien n'aurait été possible dans ma vie et dans mes études. Ce travail vous est dédié, car votre contribution dans la réussite est sans aucun doute la plus importante. Votre soutien et votre fierté resteront un moteur de ma vie. Je souhaite bon courage à mes frères et sœurs pour leurs futures brillantes études.

## SIGLES ET ABREVIATIONS

---

$\lambda$ : Longueur d'onde, nm

API: American Petroleum Institut

ASTM: American Society of Testing and Materials

$\beta$  : Coefficient du modèle polynomial exprimé en fonction des variables dimensionnelles (stat.)

$\beta'$  : Coefficient du modèle polynomial exprimé en fonction des variables codées (stat.)

$Be$  : Largeur de la raie (hkl), rad

BET : Brunauer, Emmet et Teller

BTEX : Benzène, Toluène, Ethylbenzène, Xylène

COT : Carbone Organique Total

CI : Carbone Inorganique

CT : Carbone Total

DCM : Dichlorométhane

DRX : Diffraction des rayons X

GC : Chromatographie en phase gazeuse (Gaz Chromatography)

FRX : Fluorescence de Rayon X

FID : Flame Ionisation Detector (détecteur à ionisation de flamme)

FT-MS : Spectrométrie de Masse à Transformée de Fourier

HAP : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

IH : Index hydrocarbure

IR : Infrarouge

K : Constante d'équilibre caractéristique du système gaz-solide étudié

Mt : magnétite

NDIR : Détecteur d'absorption infrarouge non dispersif

$\Theta$  : Angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau

$\Theta(hkl)$  : Angle de diffraction de la raie (hkl)

pH : potentiel Hydrogène

POA : Procédé d'Oxydation Avancée

PCP : Pentachlorure de phénol

$P^{\circ}$  : Pression de saturation à la température d'adsorption

p-NP : p-Nitrophénol

RFID (Radio Frequency Identification)

SARA : Saturés, Aromatiques, Résines et Asphaltènes

SORAZ : Société de Raffinage de Zinder

$T_c$  : Température de curie

UMRI : Unité Mixte de Recherche

UV : Ultraviolet

$V_{ga}$  : Volume du gaz adsorbé ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )

## TABLE DES MATIERES

---

<b>DEDICACE</b> .....	<b>i</b>
<b>REMERCIEMENTS</b> .....	<b>ii</b>
<b>SIGLES ET ABREVIATIONS</b> .....	<b>iv</b>
<b>LISTE DE FIGURES</b> .....	<b>xii</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX</b> .....	<b>xv</b>
<b>RESUME</b> .....	<b>xvii</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>xviii</b>
<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	<b>1</b>
<b>PREMIERE PARTIE : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE</b> .....	<b>4</b>
<b>CHAPITRE I: GENERALITES SUR LE PETROLE BRUT</b> .....	<b>5</b>
I.1.Composition élémentaire du pétrole brut .....	5
I.2. Composition du pétrole et des produits pétroliers.....	5
I.2.1. Paraffines et naphènes (alcanes linéaires et cycliques) .....	6
I.2.2. Aromatiques.....	7
I.2.3. Composés azotés.....	9
I.2.4. Composés oxygénés.....	9
I.2.5. Composés soufrés .....	10
I.3. Pollution environnementale causée par le pétrole brut .....	12
I.3.1. Pollution de l'eau .....	12
I.3.2. Pollution atmosphérique .....	14
I.3.3. Pollution du sol.....	15
I.4. Effet sur la biodiversité.....	16
<b>CHAPITRE II: GENERALITES SUR LA MAGNETITE</b> .....	<b>17</b>



II.1. Sources de la magnétite.....	17
II.2. Caractéristiques physico-chimiques de la magnétite naturelle .....	17
II.2.1. Composition élémentaire.....	17
II.2.2. Propriétés structurales .....	18
II.2.3. Surface spécifique de la magnétite .....	19
II.2.4. Susceptibilité magnétique.....	20
II.3. Utilisation de la magnétite .....	21
II.3.1. Dans le domaine médical .....	21
II.3.2. Fabrication de l'acier.....	21
II.3.3. Synthèse des produits chimiques.....	21
II.3.4. Application environnementale de la magnétite .....	22
<b>CHAPITRE III: PROCÉDES DE DEGRADATION DU PÉTROLE BRUT .....</b>	<b>24</b>
III.1. Dégradation bactérienne .....	24
III.2. Élimination par voie chimique.....	24
III.2.1. Procédé d'oxydation avancée.....	25
III.2.2. Réaction Fenton .....	26
III.2.2.1. Historique .....	26
III.2.2.2. Différents types de réactions Fenton .....	26
III.2.3. Utilisation de la magnétite dans le POA .....	29
III.2.4. Facteurs influençant l'efficacité de la magnétite dans le POA .....	30
III.2.4.1. Dose de la magnétite .....	30
III.2.4.2. Dose de l'oxydant.....	30
III.2.4.3. Température.....	30
III.2.4.4. Effet du pH et du type d'acide.....	30

III.2.4.5. pH de point de charge nulle de la magnétite .....	33
III.3. Cinétique de la dégradation .....	33
III.4. Généralités sur les plans d'expériences .....	34
III.4.1. Vocabulaire de base des plans d'expériences .....	34
III.4.1.1. Réponse et facteurs.....	35
III.4.1.2. Domaine d'étude .....	35
III.4.2. Plans d'expériences.....	36
III.4.2.1. Principe du plan Factoriel $2^k$ .....	36
III.4.2.2. Plans pour surfaces .....	37
III.4.2.3. Principe du plan central composite .....	37
III.4.3. Analyse statique des plans d'expériences .....	39
III.4.3.1. Moyenne.....	39
III.4.3.2. Ecart-type .....	40
III.4.3.3. Coefficient de détermination $R^2$ .....	40
III.4.3.4. Contribution relative des facteurs.....	40
<b>DEUXIEME PARTIE: MATERIEL ET METHODES .....</b>	<b>42</b>
<b>CHAPITRE IV: CARACTÉRISATION DU POLLUANT.....</b>	<b>43</b>
IV.1. Source du pétrole brut .....	43
IV.2. Échantillonnage et extraction du polluant .....	44
IV.3. Détermination de la densité et du degré API.....	45
IV.4. Détermination de la Viscosité .....	46
IV.5. Détermination de la Température de congélation .....	48
IV.6. Analyse de la Fraction SARA .....	49
IV.6.1. Précipitation des asphaltènes.....	49

IV.6.2. Fractionnement de Maltène .....	49
<b>CHAPITRE V: PRÉPARATION ET CARACTÉRISATION DE LA MAGNÉTITE ...</b>	<b>51</b>
V.1. Localisation et extraction de la magnétite .....	51
V.2. Techniques de caractérisation .....	51
V.2.1. Analyse de la composition chimique élémentaire.....	52
V.2.2. Analyse minéralogique.....	53
V.2.3. Analyse de la surface spécifique .....	55
V.2.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier .....	56
V.2.5. Détermination de pH de point de charge nulle.....	57
<b>CHAPITRE V: OXYDATION DU PÉTROLE BRUT .....</b>	<b>58</b>
V.1. Choix de l'acide .....	58
V.2. Recherche de la dose requise de la magnétite pour la dégradation du polluant en milieu acide sulfurique .....	60
V.3. Analyse des produits de l'oxydation.....	61
V.3.1. Analyse de la minéralisation par dosage du Carbone Organique Total .....	61
V.3.1.1. Principe du dosage.....	62
V.3.1.2. Méthode COT .....	62
V.4. Étude de la dégradation du pétrole brut par le plan d'expériences .....	63
V.4. 1. Choix du plan d'expériences .....	64
V.4.2. Matrices de Planification du plan factoriel .....	65
V.5. Détermination de la composition du pétrole et du résidu de l'oxydation .....	66
V.6. Recyclage du catalyseur .....	66
<b>TROISIEME PARTIE : RESULTATS ET DISCUSSION.....</b>	<b>68</b>
<b>CHAPITRE VI: CARACTERISTIQUE DE LA MAGNETITE.....</b>	<b>69</b>

VI.1. Composition élémentaire .....	69
VI.2. Propriétés structurales .....	71
VI.3. Surface spécifique .....	73
VI.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	75
<b>CHAPITRE VII: CARACTERISTIQUES PHYSIQUES ET CHIMIQUES DU RESIDU DU PETROLE BRUT .....</b>	<b>76</b>
VII.1. Composition .....	76
VII.2. Propriétés physiques.....	78
<b>CHAPITRE VIII: DEGRADATION DU PETROLE BRUT EN MILIEU AQUEUX ...</b>	<b>82</b>
VIII.1. Caractéristiques physico-chimiques de l'eau polluée par le pétrole brut .....	82
VIII.2. Effet du type d'acide.....	82
VIII.3. Effet de la dose du catalyseur .....	86
VIII.4. Analyse des réponses obtenues par la méthodologie des plans d'expériences.....	88
VIII.4.1. Plan factoriel complet .....	88
VIII.4.1.1. Analyse des coefficients modèle des effets de la réponse $Y_{COT}$ .....	88
VIII.4.1.2. Interaction entre les facteurs.....	91
VIII.4.2. Étude de surface de réponses par le plan composite centrale PCC.....	94
VIII.4.2.1. Estimation et statistique des coefficients.....	96
VIII.4.2.2. Étude graphique .....	98
VIII.4.2.3. Optimisation et validation du modèle .....	99
VIII.5. Effet de la concentration du pétrole extrait.....	100
VIII.6. Stabilité du catalyseur.....	102
VIII.7. Analyse des produits d'oxydation.....	103
VIII.7.1. Analyse chromatographique.....	103

VIII.7.2. Caractériser la magnétite résiduelle par DRX.....	108
<b>CONCLUSION GÉNÉRAL ET PERSPECTIVES.....</b>	<b>110</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>112</b>
<b>ANNEXES.....</b>	<b>124</b>

## LISTE DE FIGURES

---

Figure 1 : Structures moléculaires des alcanes (cycliques et linéaires) .....	6
Figure 2 : Structures moléculaires des aromatiques monocycliques (BTEX).....	8
Figure 3 : Structures moléculaires de HAPs .....	8
Figure 4 : Structure des composés azotés appartenant au groupe des pyridines et des quinoléines .....	9
Figure 5 : Structure de composés oxygénés présents dans les produits pétroliers .....	10
Figure 6 : Structure des composés sulfurés .....	10
Figure 7 : Représentation des interstices définis par l'empilement des ions oxygène : a) interstices tétraédriques définis par quatre ions oxygène ; b) interstices octaédriques définis par six ions oxygène. ....	19
Figure 8 : Mécanisme de la décomposition de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> par la magnétite.....	27
Figure 9 : Spéciation en fonction du pH des espèces de fer : Fe (III) à 10 <sup>-3</sup> M et Fe (II) à 1 M .....	31
Figure 10 : Vocabulaire des plans d'expériences (J.Goupy <i>et al.</i> , [133] ) modifié.....	34
Figure 11 : Domaine de variation de facteurs .....	35
Figure 12 : Domaine d'étude est défini par la réunion des domaines des différents facteurs..	36
Figure 13 : Plan composite pour l'étude de deux facteurs. Les points factoriels sont en noirs, .....	38
Figure 14 : Présentation du tracé du pipeline partie nigérienne (Agadem-frontière Niger- Benin) .....	43
Figure 15 : Quelques cas de déversements accidentels du pétrole au Niger .....	44
Figure 16 : Etapes d'extraction du polluant .....	45
Figure 17 : Densimètre DMA 4100M avec deux seringues d'injection.....	46
Figure 18 : Viscosimètre ASTM D 4402 .....	47
Figure 19 : Appareil de mesure du point de congélation et du point d'écoulement.....	48

Figure 20 : Chromatographe en phase gazeuse .....	50
Figure 21 : Localisation [28] et préparation du catalyseur.....	51
Figure 22 : Spectromètre à fluorescence de rayon X type Newton XL3T .....	53
Figure 23 : Schéma représentatif du phénomène de diffraction de rayons X .....	54
Figure 24 : Diffractogramme de rayon X(DRX) <b>Anchor</b> avec le system EMPYREAN.....	55
Figure 25 : Appareil de volumétrie d'adsorption d'azote automatisé de type Quantachrome NovaWin .....	56
Figure 26 : COT-mètre Multi N/C .....	63
Figure 27 : Etuve programmable(a) et appareil ICP-MS(b).....	67
Figure 28 : Diffractogramme de la magnétite de mont Ofoud .....	71
Figure 29 : Diamètre des pores.....	73
Figure 30 : Spectre infrarouge de la magnétite. ....	75
Figure 31 : Chromatogramme du résidu du pétrole brut déversé.....	78
Figure 32 : Variation de viscosité du pétrole du Niger en fonction de la température .....	80
Figure 33 : Effet d'acide : (a) : pH= 3,2 ; (b) : pH=6,5, Évolution de la dégradation pour le rapport molaire oxydant/catalyseur égale à 10.....	83
Figure 34 : Effet de l'acide pour différentes concentrations du peroxyde d'hydrogène .....	85
.....	87
Figure 35 : Evolution du COT; [polluants]=1000 mg/L; H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =1 mL ; (a) pH=3,2; (b) pH =6,5 .....	87
.....	87
Figure 36 : Effet des facteurs .....	90
Figure 37 : Diagramme d'interaction X1 * X2 .....	92
Figure 38 : Diagramme d'interaction X1 * X3 .....	92
Figure 39 : Diagramme d'interaction X2 * X3 .....	93
Figure 40 : Boîte à moustache .....	93

Figure 41 : Représentation graphique du résidu.....	97
Figure 42 : Etude graphique en 2 D et 3D, pH fixé au centre du domaine .....	98
Figure 43 : Etude graphique en 2 D et l'étude graphique en 3 D ; Cm(Mt) fixée au centre du domaine .....	99
Figure 44 : Etude graphique en 2 D et 3D; [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] fixée au centre du domaine .....	99
Figure 45 : Effet de la concentration du catalyseur.....	100
Figure 46 : Cinétique de l'effet de la concentration du catalyseur.....	101
Figure 47 : Variation de la constante de vitesse de la dégradation du polluant en fonction de sa concentration .....	101
Figure 48 : Quantité de Mt récupérée après 48h d'incubation et quantité de magnétite dissous ; .....	102
Figure 49 : Taux de dégradation au cours de quatre cycles .....	103
Figure 50 : Chromatogramme du produit oxydé après 2 h d'incubation (6 g/L de magnétite, 3g de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> pH=6,5) .....	104
Figure 51 : Image du catalyseur avant(a) et après utilisation(b) .....	108
Figure 52 : Diffractogramme du catalyseur après usage .....	109



## LISTE DES TABLEAUX

---

Tableau I : Risques potentiels des alcanes .....	7
Tableau II : Risques potentiels des aromatiques .....	9
Tableau III : Risques potentiels des composés polaires .....	11
Tableau IV : Composés du pétrole brut et leurs interactions avec l'environnement .....	16
Tableau V : Utilisation de la magnétite dans le POA.....	29
Tableau VI : Nature des espèces dominantes en fonction du pH.....	31
Tableau VII : Principe de construction d'un PCC.....	39
Tableau VIII : Produits chimiques utilisés au cours de la dégradation .....	59
Tableau IX : Données de l'expérience de choix de l'acide .....	60
Tableau X : Domaine expérimental.....	64
Tableau XI : Matrice de Planification pour le plan factoriel $2^3=8$ Essais .....	65
Tableau XII : Méthodes utilisées en GC-FID pour du pétrole et du résidu de l'oxydation .....	66
Tableau XIII : Résultats de l'analyse XRF des échantillons du catalyseur brut .....	69
Tableau XIV : Analyse XRF du concentré de la magnétite .....	70
Tableau XV : Liste des pics .....	72
Tableau XVI : Liste minéralogique.....	72
Tableau XVII : Paramètres crystallographiques .....	72
Tableau XVIII : Surfaces spécifique de la magnétite du mont Ofoud.....	74
Tableau XIX : Propriétés chimiques du pétrole brut.....	76
Tableau X : Propriétés physiques du pétrole brut du Niger .....	79
Tableau XXI : Matrice d'expériences et Plan d'expérimentation .....	88
Tableau XXII : Matrice d'expériences et Plan d'expérimentation.....	88
Tableau XXIII: Coefficients codés.....	90

Tableau XXIV : Matrice d'expériences .....	95
Tableau XXV : Estimation et statistique des coefficients $Y_{COT}$ .....	96
Tableau XXVI : Coefficient de détermination : réponse $Y_{COT}$ .....	97
Tableau XXVII : Désirabilité maximale correspondant aux conditions optimales de l'expérience de la dégradation.....	100
Tableau XXVIII : Variation de la surface spécifique de chaque alcane au cours du temps ..	105

## RESUME

---

La présence de composés toxiques dans le pétrole brut nécessite la purification des sols ou des ressources en eau contaminés. Dans cette étude, la caractérisation physique et chimique des résidus pétroliers paraffiniques extraits des sols contaminés a révélé la présence de benzène, de toluène, de 3-méthylphénanthrène et de méthylphénanthrène. Le résidu a été dégradé par le procédé Fenton hétérogène en utilisant un matériau bon marché (la magnétite naturelle de Mount Ofoud) comme catalyseur. Cette magnétite, non encore valorisée, a une surface spécifique de 69,742 m<sup>2</sup>/g et un diamètre moyen de pores de 2,8 nm selon l'analyse BET. L'analyse XRF du matériau prétraité indique également que le fer était dominant à 97,09 % (avec 77,03 % de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> généré par XRD), tandis que les éléments mineurs sont Ti, Mg, Ni, Co et Mn. En utilisant le processus d'oxydation hétérogène de Fenton à température ambiante, les concentrations résiduelles de COT pourraient être réduites jusqu'à 77-78 % en appliquant un rapport molaire H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> de 5 et un pH de 6,5 dans la plage étudiée de 1 000 mg de COT/L. Les réactions d'oxydation ont duré 48 heures. L'analyse chromatographique montre que la vitesse de dégradation des alcanes ayant des atomes de carbone supérieurs à 15 est faible. Les résultats de cette étude montrent que la magnétite est efficace à un pH presque neutre et que le H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> est plus approprié que le HCl pour l'ajustement du pH.

## ABSTRACT

---

The presence of toxic compounds in crude oil requires the purification of contaminated soil or water resource. In this study, physicochemical characterization of paraffinic petroleum residue extracted from contaminated soil, revealed the presence of benzene, toluene, 3-methylphenanthrene, and methylphenanthrene. the residue was degraded by heterogeneous Fenton process using cheap material (natural magnetite from Mount Ofoud) as catalyst. This magnetite, not yet upgraded, had a specific surface area of  $69.742 \text{ m}^2/\text{g}$  and an average pore diameter of 2.8 nm according to the BET analysis. XRF analysis of pretreated material also indicates that iron was dominant at 97.09 % (with 77.03%  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  generated by XRD), while the minor elements are Ti, Mg, Ni, Co and Mn. Using heterogeneous Fenton oxidation process at room temperature, the residual TOC concentrations could be diminished by up to 77-78% by applying  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  molar ratio of 5 and pH of 6.5 in the investigated range of 1000 mg TOC/L. The oxidation reactions lasted 48 hours. Chromatographic analysis shows that the degradation rate of alkanes with carbon atoms greater than 15 is low. The results of this study show that magnetite is effective at sub-neutral pH and  $\text{H}_2\text{SO}_4$  is more appropriate than HCl for pH adjusting.

Keywords: Crude oil,, Heterogeneous Fenton oxidation process, , Natural magnetite, catalysts

## INTRODUCTION GENERALE

---

Les hydrocarbures représentent les ressources énergétiques mondiales par excellence et constituent les principales sources de revenu de nombreux pays. L'industrie pétrolière comprend un secteur amont qui englobe les activités d'exploration et de production et un secteur aval qui part du raffinage jusqu'au consommateur final en passant par le transport, le stockage et la distribution [1]. Toutes ces activités ont des impacts significatifs sur l'économie mondiale et sur l'environnement [2,3]. La production et le traitement des énergies fossiles nécessitent l'utilisation de plusieurs catalyseurs (zéolithe pour le craquage, l'alkylation et l'hydrogénation) dont le rôle est de maximiser la quantité et la qualité des produits finis et/ou de minimiser les risques environnementaux (zéolithe pour l'hydrodésulfuration et la magnétite pour le procédé d'oxydation avancée) [4–6]. Ces risques environnementaux sont parfois liés à la combustion et au déversement accidentel du pétrole et des produits pétroliers dans la nature [7]. Cette matière première de plusieurs composés utilisés comme carburant (essences, gasoil, kérosène), et lubrifiants [8] est constituée d'alcanes, d'alcènes, d'hydrocarbures aromatiques (monocyclique (BTEX) et les polycycliques (HAP)) et contient aussi des composés polaires hétéroatomiques contenant le soufre, l'azote et l'oxygène dénommés asphaltènes (pour les molécules de grandes tailles) et résines (pour les molécules de petites tailles) [9]. Ces hydrocarbures peuvent être toxiques pour l'Homme et pour l'environnement. La plupart des hydrocarbures provoquent des cancers et des mutations génétiques et ont un potentiel d'accumulation biologique dans les organismes vivants [10]. Une fois déversé, ce pétrole brut pollue l'environnement à travers l'évaporation de ses composés volatils (pollution atmosphérique), la dissolution dans l'eau des composés polaires (pollution de l'eau) et l'adsorption sur les particules du sol de composés hydrophobes (pollution du sol) [11–17]. Certains composés du pétrole brut résistent à la biodégradation et restent dans le sol ou dans la ressource en eau pendant une longue période [18]. La pollution des sols et des eaux souterraines par les composés pétroliers est un grave problème environnemental et sanitaire dans le monde. Les sols contaminés par le pétrole brut ne soutiennent pas la croissance des plantes et sont sources de contamination des eaux souterraines. Mais les caractéristiques physiques, et chimiques et toxiques varient selon la composition du pétrole. Plusieurs procédés de dégradation ont été ainsi développés afin de réduire les risques environnementaux liés à la contamination du sol et de la ressource en eau par le pétrole et les produits pétroliers. On distingue entre autres la biodégradation [15,17] et l'oxydation [19]. La biodégradation a

cependant une application limitée aux matériaux bio réfractaires, en particulier les asphaltènes contenus dans le pétrole brut [4,20]. Par contre, les traitements chimiques en particulier les réactions Fentons ont montré de très bons résultats dans la remédiation des sols contaminés aux hydrocarbures. Limitée par la contrainte de pH optimal autour de 3, la réaction Fenton classique utilisant le fer soluble n'est pas favorable aux propriétés du sol [21]. Le fer solide peut être utilisé pour étendre cette gamme de pH à la valeur neutre pour répondre aux exigences liées aux propriétés du sol [22]. Les matériaux naturels comme la magnétite, en raison de leur disponibilité dans la nature et surtout de leur prix bon marché pourraient être utilisés comme sources de fer solide dans l'oxydation du résidu du pétrole brut ayant contaminé le sol ou la ressource en eau [23,24].

Cependant, l'utilisation des roches brutes riches en magnétite dans l'oxydation du résidu de pétrole brut dans l'eau nécessite la connaissance des propriétés physico-chimiques qui influencent son activité catalytique, des propriétés du résidu du pétrole brut ainsi que des paramètres opératoires nécessaires (la quantité du catalyseur et de l'oxydant, le temps de réaction, la température et le pH). Ces paramètres expérimentaux devront être choisis expérimentalement compte tenu des propriétés physiques et chimiques variables des catalyseurs. Au Niger, la production du pétrole brut a commencé depuis 2011 au niveau du bloc d'Agadem. Cette production de 20 000 barils par jour est traitée à la raffinerie de Zinder (SORAZ). Le Niger compte augmenter sa production à 100 000 baril/jour d'ici 2021 (Source : ICA Niger,2019) [25]. Le projet a connu un retard suite à la pandémie de covid-19. La production supplémentaire sera transportée dans un oléoduc au port de Bénin pour être exportée. La production et le transport de ce pétrole brut peuvent entraîner son déversement accidentel dans la nature ; ce qui présente des risques environnementaux [26]. Les données acquises au cours de nos travaux de fin d'étude (cycle ingénieur) montrent que le pétrole brut du Niger a une densité faible et une viscosité élevée à la température ambiante. Ces caractéristiques pourront faciliter son infiltration et sa solidification dans la matrice du sol [27]. La solidification du pétrole brut dans le sol modifie ses propriétés pétrophysiques (perméabilité, saturation) qui influencent la production agricole. Il est ainsi important de développer une méthode de dégradation peu onéreuse qui peut être utilisée en cas de son déversement pour minimiser ses risques environnementaux. Au Niger, on trouve la magnétite sur le massif de l'Air au niveau du mont Ofoud [28]. La caractérisation de cette roche riche en magnétite pourrait ouvrir des voies pour son utilisation dans l'oxydation du pétrole brut. En effet, la magnétite présente l'avantage d'avoir :

- une richesse en oxydes de fer qui est favorable à l'oxydation du pétrole brut [20];
- une disponibilité dans la nature qui réduit le coût de sa production et les dépenses d'énergie liées aux produits de synthèse;
- des risques environnementaux négligeables après son utilisation ; le fer résiduel est favorable aux propriétés du sol [18].

C'est dans ce cadre que nous nous sommes intéressés au thème « La magnétite naturelle du Mont Ofoud utilisée comme catalyseur hétérogène pour dégrader les résidus du pétrole brut du bloc d'Agadem par le Procédé d'Oxydation Avancée ».

L'objectif général visé par ce travail est de protéger l'environnement à travers la valorisation la magnétite naturelle du mont Ofoud.

Plus spécifiquement, il s'agira de caractériser le pétrole brut pour évaluer ses risques potentiels sur la l'environnement.

Ensuite, la roche brute riche en magnétite sera caractérisée en relation avec son activité catalytique.

Enfin, le procédé d'oxydation catalytique sera d'élaboré pour déterminer le rôle que peut jouer cette magnétite dans l'oxydation du résidu de ce pétrole brut.

Ce manuscrit est composé de trois grandes parties. La première consacrée à une synthèse bibliographique, résumera la problématique de la pollution et des problèmes environnementaux causés par le déversement du pétrole brut et les produits pétroliers. Une attention particulière sera portée sur caractérisation de la magnétite et aux procédés d'élimination du pétrole brut et depuis la biodégradation au procédé Fenton hétérogène qui sera beaucoup plus détaillé.

La deuxième partie sera réservée au matériel et aux méthodes utilisées lors de la dégradation du pétrole brut en utilisant la magnétite naturelle de mont Ofoud comme catalyseur.

La troisième partie présentera les résultats et la discussion.

La conclusion et les perspectives mettre fin à la partie active de ce manuscrit.

**PREMIERE PARTIE: SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE**

---



## CHAPITRE I: GENERALITES SUR LE PETROLE BRUT

---

### I.1.Composition élémentaire du pétrole brut

Le pétrole est un mélange complexe d'hydrocarbures allant des alcanes linéaires à des molécules possédant des cycles aromatiques ou encore des hétéroatomes polaires [9]. Certains de ses hydrocarbures peuvent être toxiques pour l'homme et pour l'environnement. Cette toxicité varie selon la composition du pétrole. Ce chapitre présente la composition élémentaire du pétrole brut suivie de la composition chimique en relation avec la pollution environnementale. Enfin, la pollution environnementale causée par le déversement du pétrole brut a été également étalée.

La composition élémentaire d'un pétrole brut est le pourcentage en carbone (C), en hydrogène (H), en oxygène (O), en soufre (S), en azote et en métaux [29]. Elle permet de mettre en évidence la présence des composés qui sont responsables de l'acidité et de la corrosivité d'un pétrole brut, des composés oxygénés, soufrés et azotés qui sont majoritairement dans les résines et les asphaltènes [30]. Elle permet aussi de calculer le taux des hétéroatomes (S, O, N) dans un pétrole brut à travers le rapport  $(S, O, N) / (S, O, N, C)$ . Ce rapport caractérise la polarité d'un pétrole brut et par conséquent sa solubilité dans l'eau [31].

### I.2. Composition du pétrole et des produits pétroliers

Le pétrole brut est un mélange complexe constitué des hydrocarbures aromatiques, des saturés, des composé organiques contenant de l'oxygène, de l'azote, du soufre et des métaux.

Les hydrocarbures rencontrés dans le pétrole peuvent être regroupés en trois grands groupes : les paraffines, les naphènes et les aromatiques [32]. Afin de pouvoir regrouper ces hydrocarbures qui ont des propriétés similaires, les pétroliers ont l'habitude de séparer leurs composants en quatre (4) familles regroupées sous l'acronyme SARA (Saturés, Aromatiques, Résines, Asphaltènes).

### I.2.1. Paraffines et naphènes (alcanes linéaires et cycliques)

Les saturés sont des composés non-polaires constitués par les cires et les paraffines. Ils sont les plus stables dans l'environnement et sont aussi moins toxiques que les aromatiques, les composés soufrés et azotés. Quelques exemples sont représentés à la figure 1.

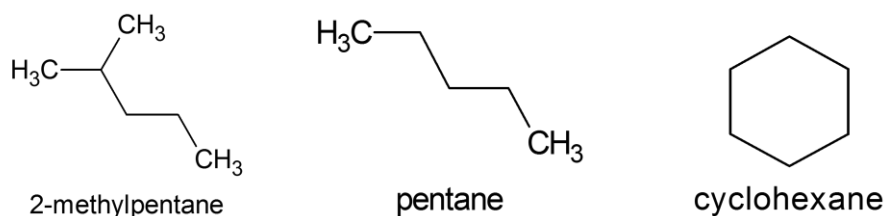


Figure 1 : Structures moléculaires des alcanes (cycliques et linéaires)

On distingue :

- les paraffines linéaires (normal paraffines) où les atomes de carbone sont alignés : elles se solidifient facilement et leur oxydation est très lente. Dans des conditions normales, elles sont chimiquement stables. Les paraffines de C1 à C4 se comportent comme des gaz et s'évaporent facilement alors que ceux de C5 à C15 sont liquides et s'évaporent moins rapidement. Au-delà de C15, les paraffines sont très visqueuses et résistent à l'oxydation et à l'évaporation [12,33,34].
- les hydrocarbures saturés, dans lesquels les atomes de carbone forment des cycles et non pas des chaînes ouvertes, sont connus sous le nom des naphènes ou des cyclo-paraffines [35]. Leurs propriétés sont identiques à celles des paraffines.

Ces composés non-polaires sont insolubles dans l'eau. Leurs risques potentiels sont présentés dans le Tableau I.

Tableau I : Risques potentiels des alcanes

Groupes	Composés	Pétrole Brut		Risques potentiels
		leger	Lourd	
<b>Alcanes</b>	Totaux	55-90	25-80	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Réduisent les propriétés pétrographique du sol</li> <li>• irritent les voies respiratoires et provoquer une toux, un essoufflement et, parfois, une pneumonie aux hydrocarbures [36].</li> <li>• Entraînent des troubles du tractus intestinal par indigestion</li> <li>• Imflammable</li> <li>• Cancérogène [14]</li> </ul>
	Cycloalcanes	5-35	0-10	
	Alcanes non cycliques	40-85	20-60	

### I.2.2. Aromatiques

La fraction aromatique est la fraction soluble dans le n-hexane ne faisant pas partie des saturés. Elle est composée des molécules comportant des éléments aromatiques du type cycle benzénique. Les aromatiques sont des composés cycliques polyinsaturés. Ils peuvent contenir un cycle aromatique (BTEX) ou plusieurs cycles aromatiques (HAPs). En cas d'inhalation pour les espèces de la faune y compris l'homme, les BTEX peuvent endommager les reins, le foie et les poumons [4,37,38]. Leur structure est représentée à la figure 2. Les HAPs sont les composés de grande masse molaire et sont considérés comme les plus récalcitrants du pétrole brut. Ils peuvent provenir de la combustion incomplète du pétrole brut. Les HAP (Figure3) sont majoritairement peu solubles et hydrophobes [39]. De ce fait, ils ont tendance à s'adsorber à la matière organique ou aux sédiments. Ils sont insolubles dans l'eau. Les HAPs sont cancérogènes, mutagènes, et peuvent causer des risques d'infertilités [4]. Ils sont aussi toxiques pour les plantes et les animaux selon Mouton.,[40]. Leurs risques potentiels sont présentés dans le Tableau II [11].

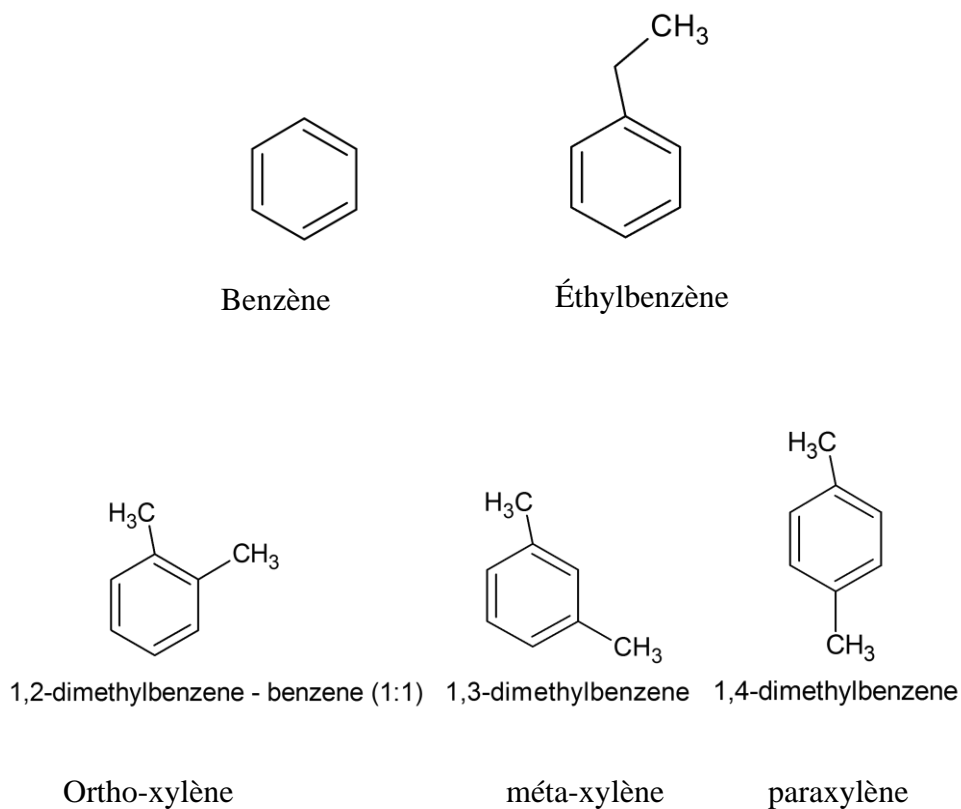


Figure 2 : Structures moléculaires des aromatiques monocycliques (BTEX)

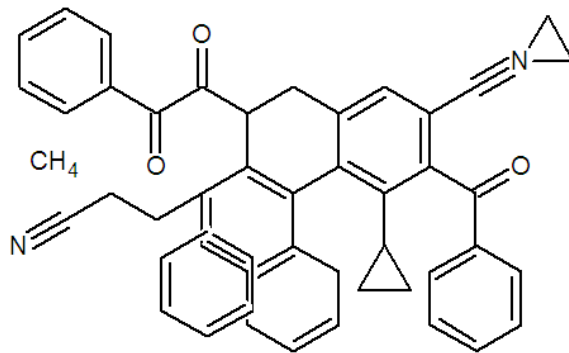


Figure 3 : Structures moléculaires de HAPs

Tableau II : Risques potentiels des aromatiques

Groupes	Composés	Pétrole Brut		Risques potentiels
		Leger (m/mT)	Lourd (m/mT)	
<b>Aromatiques</b>	Totaux	10-35	15-40	Inhalation pour les espèces de la faune y compris pour l'homme (endommage les reins, le foie, les poumons) [14]
	BTEX	0,1-2,5	0,01-2,0	
	HAP	10-35	15-40	Cancérogène, mutagène, risques d'infertilités [4]

### I.2.3. Composés azotés

Les composés azotés sont présents dans la fraction lourde du pétrole brut. Les composés azotés basiques sont connus pour modifier les propriétés du sol. Ils appartiennent au groupe des pyridines et des quinoléines (Figure 4) [37,38].

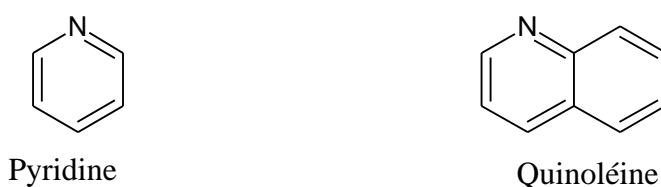
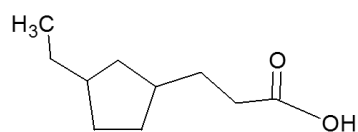


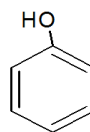
Figure 4 : Structure des composés azotés appartenant au groupe des pyridines et des quinoléines

### I.2.4. Composés oxygénés

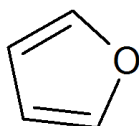
Les composés oxygénés sont issus de l'oxydation du pétrole brut. On distingue les acides carboxyliques, le phénol, les furanes et les benzofuranes (Figure 5). En plus d'être solubles dans l'eau, les composés oxygénés ont un caractère acide responsable de la modification du pH du sol [41,42].



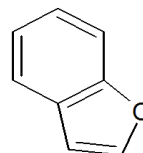
Acide naphténiq



Phéno



Furan

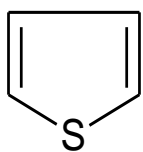


1-benzofurane

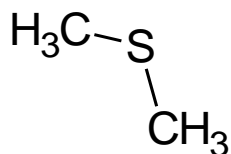
Figure 5 : Structure de composés oxygénés présents dans les produits pétroliers

### I.2.5. Composés sulfurés

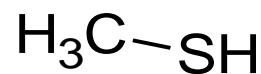
Le soufre est l'hétéro-élément le plus répandu dans le pétrole brut, sa teneur est fortement liée à la densité du pétrole brut. Les pétroles bruts lourds contiennent plus du soufre que les bruts légers. Les composés sulfurés sont les thiophènes, les thioethers et les mercaptans (Figure 6). Les thiophènes ont un caractère aromatique et les mercaptans sont des composés acides et corrosifs [29,43,44] .



Thiophène



thioéther



Thiométhane (Mercaptan)

Figure 6 : Structure des composés sulfurés

Tableau III : Risques potentiels des composés polaires

Groupes	Composés	Pétrole Brut		Risques potentiels
		Léger (%)	Lourd (%)	
<b>Composés polaires</b>	BTEX	0,1-2,5	0,01-2,0	Cancérogène, mutagène, risques d'infertilités [4]
	HAP	10-35	15-40	
	Resines	0-10	0-20	Toxicité vis-à-vis des espèces aquatiques
	Asphaltènes			Cancérogène, mutagène, risques d'infertilités [4]
	Les composés soufrés et azotés	0-2	0-5	Pluies acides

La connaissance de la composition d'un pétrole brut peut être utilisée pour regrouper les hydrocarbures qu'il contient en composés ayant des propriétés similaires et qui réagissent de la même façon une fois rejetés dans la nature. En effet, les types de composés et leurs quantités respectives changent lorsque le pétrole est déversé dans l'environnement.

Ce regroupement permet d'évaluer facilement leurs répartitions et leur taux de dégradations environnementales. On classe ainsi les composés en :

- les composés inertes ;
- les composés moins inertes ;
- les composés réactifs ;
- et les composés très réactifs [45].

La toxicité environnementale d'un pétrole brut au cours du temps est évaluée à travers la connaissance des composés qui sont stables, des composés volatils, des composés solubles dans

l'eau, des composés qui s'oxydent facilement et des composés biodégradables. Le Tableau III présente les composés polaires du pétrole brut et leurs risques potentiels [11].

### **I.3. Pollution environnementale causée par le pétrole brut**

L'exploitation pétrolière et le transport du pétrole par pipelines sont parfois à l'origine de son déversement accidentel dans le milieu naturel [7]. Une fois déversé, le pétrole peut subir plusieurs transformations physico-chimiques et biologiques qui sont liées à sa composition, aux phénomènes tels que l'évaporation (variation de la température) [26], l'oxydation (dégradations en présence d'oxygène, de la lumière) [46], le lessivage (transport par l'eau) [47], la dissolution [48] et la dégradation bactérienne [15] et aux caractéristiques du sol (pH, minéraux adsorbants, texture) dans lequel il est déversé [40]. Ces transformations sont à la base de la pollution environnementale du pétrole brut.

#### **I.3.1. Pollution de l'eau**

La nuisance environnementale des composés du pétrole brut dans l'eau est liée à ses propriétés physico-chimiques telles que sa solubilité et sa densité. Certains composés du pétrole brut sont solubles dans l'eau. Il s'agit des composés polaires contenant un groupe hydroxyle (OH), un groupe acide carboxylique (COOH), un groupe amino (NH<sub>2</sub>). Tang *et al.*, [13] ont utilisé la spectrométrie de masse à transformée de Fourier (FT-MS) pour caractériser les composés polaires du pétrole dans deux fractions de l'eau de mer. Le résultat obtenu montre des composés présentant des rapports hétéroatome (N, S, O) / carbone (N, S, O, C) supérieurs à ceux de l'huile mère dont ils sont issus. Ce qui montre l'influence des hétéroatomes (N S O) sur la dissolution du pétrole brut. La présence de ces groupes peut être étudiée à partir de la valeur du pH. Elle est aussi influencée par le nombre de cycles aromatiques. Ainsi, les hydrocarbures aromatiques polycycliques sont moins solubles dans l'eau que les aromatiques monocycliques [18]. La solubilité des alcanes et des aromatiques diminue avec l'augmentation de la salinité. Des expériences menées par Verhaar *et al.*, [28] ont démontré qu'une réduction de la salinité en passant de l'eau de mer à l'eau douce favorisait une augmentation de solubilité des HAP.

Les composés solubles dans l'eau sont facilement transportés (contamination des cours d'eau et de la nappe phréatique), alors que les autres composés se lient facilement à certaines particules du sol (pollution locale). L'oxydation peut aussi favoriser la biodisponibilité des composés du pétrole brut, car elle transforme certains composés en produits solubles dans l'eau facilement lessivables. Elle est aussi à la base de la formation des composés polaires tels que



les acides carboxyliques et les résines qui sont beaucoup plus solubles que les paraffines. La densité du pétrole brut influence aussi la pollution de l'eau. Les bruts légers contiennent des composés tels que les alkylbenzènes, des composés aromatiques monocycliques qui sont des composés de faible poids moléculaire, très solubles dans l'eau (facilement lessivable) et qui s'évaporent facilement (toxicité environnementale immédiate). Les bruts lourds sont plus visqueux, leurs volatilités et leurs solubilités sont faibles par rapport aux bruts légers. Ils contiennent les hydrocarbures de poids moléculaire très élevé tels que les hydrocarbures aromatiques polycycliques qui sont très stables dans l'environnement [27].

Le pétrole brut déversé à la surface du sol peut aussi polluer la ressource en eau à travers le lessivage et l'infiltration. Le lessivage concerne les hydrocarbures hydrophiles et solubles dans l'eau. À titre d'exemple, les sels dérivés d'acide carboxyliques qui sont très solubles dans l'eau sont facilement transportés par lessivage. Les composés du pétrole brut dissous dans l'eau tuent les poisons et les espèces aquatiques.

Ce phénomène favorise l'élimination des polluants du sol contaminé par le pétrole brut, mais augmente la teneur de ces composés dans les eaux de surface et dans les eaux souterraines. Le lessivage est influencé par :

- l'acidité des contaminants organiques qui favorise leurs dissolutions dans la phase aqueuse ;
- la pluviométrie qui détermine la quantité d'eau dans le sol [47] ;
- la différence de densité entre le pétrole et l'eau (le pétrole étant généralement moins dense que l'eau, il peut facilement flotter sur l'eau).

La pollution de la nappe dépend beaucoup de la viscosité du pétrole brut et de la nature du sol. La viscosité est le paramètre physique qui détermine l'infiltration du pétrole et des produits pétroliers dans le sol et le sous-sol. Ainsi, un pétrole moins visqueux s'infiltré facilement dans le sous-sol.

Les roches poreuses et perméables comme le sable favorisent aussi la contamination de la nappe souterraine par infiltration de l'eau transportant les hydrocarbures dissous [47].

### I.3.2. Pollution atmosphérique

La pollution atmosphérique provient de l'évaporation et de la combustion du pétrole brut.

L'évaporation du pétrole est le passage de l'état liquide à l'état gazeux des constituants volatils du pétrole brut ce qui réduit son volume. Les composés du pétrole brut qui s'évaporent après déversement peuvent être répartis en trois (3) groupes :

- les composés aromatiques (BTEX) ;
- les alcanes de masse moléculaire faible y compris le n-pentane, le n-hexane, le n-heptane, le n-octane et le n-nonane ;
- les composés soufrés ( $H_2S$ , mercaptans) [49].

La fraction volatile du pétrole brut s'évapore ainsi une fois qu'elle est rejetée dans la nature [40].

L'évaporation est influencée par la densité du pétrole brut, ainsi :

- un pétrole brut léger peut perdre jusqu'à 75% de son volume ;
- un pétrole brut moyen jusqu'à 40 % de son volume ;
- un pétrole brut lourd peut perdre seulement 5 % de son volume [50].

À pression constante, l'évaporation augmente avec la température. Ce phénomène est influencé par certains facteurs tels que l'humidité. Dans le milieu sec comme le désert du Niger, ce phénomène est beaucoup plus élevé que dans le milieu humide. L'évaporation favorise l'élimination des certains contaminants ( $H_2S$ , gaz, hydrocarbures de faible point d'ébullition) dans l'eau et le sol, mais augmente la teneur de ces composés dans l'atmosphère. Les alcanes légers de nombre d'atomes de carbone inférieur à 15 et les aromatiques monocycliques et bicycliques (benzène, éthylbenzène, le xylène, toluène) s'évaporent entièrement [47]. L'évaporation des hydrocarbures lourds peut augmenter au cours du temps lorsque les n-alcanes se dégradent en méthane avec l'activité bactérienne [51]. Une fois évaporés, les composés du pétrole brut sont responsables des pluies acides et du réchauffement climatique. Les pluies acides sont issues des contaminants tels que le soufre et l'azote qui sont à l'origine de la formation de l'acide sulfurique et de l'acide nitrique. Le réchauffement climatique qui est la base des inondations, de la disparition de la biodiversité proviennent de l'évaporation des composés comme le méthane et la combustion du pétrole brut [11].

### **I.3.3. Pollution du sol**

L'interaction entre la composition du sol et le pétrole brut permet d'étudier son écoulement, son piégeage et l'adsorption de certains de ses composés dans la matrice du sol. Une fois déversé le pétrole peut couler, s'infiltrer ou être piégé dans le sol. Le temps de rétention du pétrole brut dans le sol dépend des propriétés physico-chimiques de la phase solide, de l'humidité, de sa texture et de la quantité des hydrocarbures en place [40].

En fonction de leurs caractéristiques, certains sédiments du sol ont le pouvoir d'adsorber certains composés du pétrole brut. L'adsorption concerne les composés hydrophobes comme les hydrocarbures aromatiques polycycliques [52] du pétrole brut qui se lient aux particules solides. Certains composés du pétrole brut comme les asphaltènes se lient fortement aux kaolinites[53], ce qui rend le phénomène de pollution locale beaucoup plus persistant. L'adsorption de ces composés est influencée par la température et l'humidité du sol [17]. Le piégeage est la forme de rétention sans adsorption de liquide. Ce phénomène est favorisé par la présence de roches imperméables et des liquides non-miscibles (pétrole brut et l'eau) [40].

La texture du sol peut aussi influencer la persistance des certains composés du pétrole dans les sédiments, ainsi :

- les sables et la tourbe absorbent le pétrole brut grâce à leurs porosités [54].
- les argiles fortement adsorbants et imperméables bloquent le déplacement des polluants organiques issus du pétrole.

Le déplacement des composés organiques contenus dans l'eau se fait par gravité (de la surface vers le sous-sol) dans les roches poreuses et perméables jusqu'à la nappe phréatique. Au cours de leur infiltration, si l'eau contenant les hydrocarbures rencontre un band argileux, son déplacement vertical est bloqué. Cette barrière imperméable oblige les contaminants à se répandre latéralement en suivant le contraste de perméabilité de la roche : c'est la diffusion. L'infiltration des hydrocarbures est influencée aussi par l'humidité du sol [40]. La présence du pétrole dans le sol influence aussi ses propriétés géotechniques [55]. Le pétrole brut adsorbé à la matrice du sol perd sa fraction liquide par évaporation et devient quasi-solide. La solidification du pétrole brut réduit ainsi le volume de pores, la perméabilité, et la saturation en eau du sol pollution. La modification des propriétés physiques du sol réduit la production agricole.

#### I.4. Effet sur la biodiversité

La présence du pétrole dans l'environnement influence directement la qualité de vie des êtres vivants. Une fois déversés, les composés du pétrole brut qui sont adsorbés sur les particules du sol, modifient ses propriétés (température, perméabilité, saturation). Cette modification diminue l'oxygénation de la faune et de la flore sur plusieurs années selon Battati *et al.*, [56]. Le Tableau IV résume l'interaction des composés du pétrole brut avec l'environnement.

Tableau IV : Composés du pétrole brut et leurs interactions avec l'environnement

Composés	Sol	Eau	Air	Biodiversité
<b>Alcanes</b>	Adsorption aux particules du sol (Modifient les propriétés pétrographiques du sol).	Hydrophobes	Volatils (C1-C15) Non volatil (C16 <sup>+</sup> )	Résistants à la biodégradation
<b>Aromatiques</b>	adsorption (Hydrocarbures aromatiques polycycliques)	Partiellement solubles	Volatils (BTEX)	Résistants à la biodégradation (HAPs)
<b>Composés polaires</b>		Solubles dans l'eau		

## CHAPITRE II: GENERALITES SUR LA MAGNETITE

### II.1. Sources de la magnétite

La magnétite est rependue à travers le monde, principalement sous forme de dépôts naturels, dans les roches ignées et métamorphiques [57], dans les fossiles par le biais d'un processus de biominéralisation et aussi dans le sable noir [58]. À l'état naturel, la magnétite est généralement disséminée en petits grains dans les roches ignées. La magnétite se forme à haute température dans un magma liquide et se concentre en lits, par gravité, en association avec l'ilménite. La magnétite peut se former aussi dans les roches métamorphiques de hautes températures. On trouve de la magnétite parmi les minéraux lourds des sédiments et des roches sédimentaires détritiques. Pour son utilisation comme catalyseur, la magnétite naturelle présente l'avantage d'être moins coûteuse, à cause, de sa présence dans la nature [10]. Elle s'est avérée être déposée aussi dans les tissus des mammifères, y compris le cerveau humain, également par le biais d'un processus de biominéralisation [59]. Des nombreuses techniques sont aussi utilisées pour synthétiser la magnétite au laboratoire, il s'agit des nanoparticules de magnétite. Ces nanoparticules de magnétite peuvent être obtenues selon différentes voies de synthèse comme la décomposition thermique [60], la micro-émulsifiassions [61], la synthèse sonochimique [62], l'irradiation ultrasonique [63], l'encapsulation à l'échelle micrométrique [64], la réaction d'oxydation [65], la réaction de réduction [66], la méthode sol-gel [67] ou la Co précipitation [68].

### II.2. Caractéristiques physico-chimiques de la magnétite naturelle

#### II.2.1. Composition élémentaire

Plusieurs études réalisées à l'aide d'un spectromètre à fluorescence de rayon X (XRF) montrent que la magnétite naturelle est une espèce minérale composée majoritairement du fer avec des éléments traces tels que le magnésium (Mg), le zinc (Zn), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le chrome (Cr), le titane (Ti), le vanadium (V) et l'aluminium (Al). Dans cette magnétite naturelle, les cations divalents (Co, Ni, Zn, Cu, Mn, etc. ), les cations trivalents (Al, V, Cr, etc.) et tétravalents (Ti) peuvent se substituer de manière isomorphe aux cations de fer sans modifier la structure spinelle inverse [69,70]. Dans le but d'améliorer son activité catalytique, l'influence de la présence d'autres métaux dans la structure de la magnétite a été étudiée par plusieurs auteurs [71–74]. La présence de ces métaux peut jouer un rôle positif ou négatif sur l'activité

catalytique de la magnétite. Baldrian *et al.*, [38] ont constaté que l'incorporation de Mn, Co, V et Cr améliore l'activité du catalyseur hétérogène [75,76]. Ils ont conclu que la présence de ces éléments favorise la décomposition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en radicaux HO<sup>•</sup> et accélère le transfert d'électrons donnant lieu à une régénération plus efficace de Fe (II). Yang et al. [39] ont montré aussi l'augmentation de la surface spécifique par incorporation du Ti dans la structure de la magnétite [77]. Certaines études ont également montré que la présence de Nickel peut réduire l'activité catalytique de la magnétite [78][76].

### II.2.2. Propriétés structurales

L'analyse DRX des roches brutes riches en magnétite a montré qu'elle est généralement associée à l'ilménite (Fe<sup>III</sup>TiO<sub>3</sub>) dans les roches ignées [79] et avec du sable dans les roches sédimentaires [58]. [69,70]. Ce matériau de couleur noire, opaque et à l'aspect métallique, possède une structure spinelle avec des ions Fe<sup>3+</sup> distribués aléatoirement entre les sites octaédrique et tétraédrique, et les ions Fe<sup>2+</sup> occupant les sites octaédriques. La formule chimique générale de la magnétite peut s'écrire sous forme AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> où A symbolise des cations divalents tels que Mg, Fe, Zn ou Mn, B les cations trivalents qui peuvent être Fe, Mn, Cr ou Al et O représente les anions oxygènes. Les cations A sont localisés sur les sites tétraédriques entourés de quatre ions O<sup>2-</sup> et les cations B sont localisés en sites octaédriques entourés de six atomes de O<sub>2</sub>. Au total, 32 atomes d'oxygène constituent la maille caractéristique de ce matériau dans laquelle les cations (ions ferriques ou ferreux) occupent un huitième (1/8) des sites tétraédriques et un demi (1/2) des sites octaédriques [80,81][48](Figure 7). La maille élémentaire de la magnétite est un arrangement cubique à face centré avec comme angle  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ . Les dimensions résultantes de la maille correspondent à  $a = b = c = 8.3941 \text{ \AA}$  [82]. La taille moyenne des cristallites calculée à partir de l'équation de Scherrer en considérant le pic d'intensité maximale est en moyenne de 126 nm. Sa densité de 5.24 g/cm<sup>3</sup> est conforme à celle obtenue par Néron et al. [83].

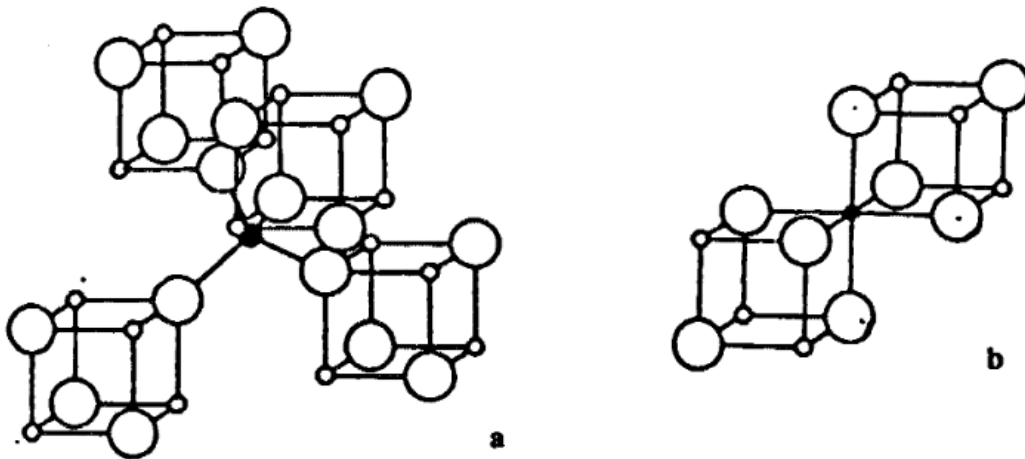


Figure 7 : Représentation des interstices définis par l'empilement des ions oxygène : a) interstices tétraédriques définis par quatre ions oxygène ; b) interstices octaédriques définis par six ions oxygène.

### II.2.3. Surface spécifique de la magnétite

La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules [84]. La surface spécifique de la magnétite varie de  $2,0 \text{ m}^2/\text{g}$  pour la magnétite naturelle à  $100,0 \text{ m}^2/\text{g}$  pour la magnétite synthétique. La taille, la composition minéralogique, la forme et l'état de surface des grains, la densité sont identifiés dans la littérature comme les paramètres les plus importants qui influencent cette surface spécifique. La surface spécifique augmente inversement avec la taille des particules [85]. Les particules d'environ  $50 \text{ nm}$  de diamètre produites par précipitation ont une surface spécifique de  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  alors qu'elle est de  $6,6 \text{ m}^2/\text{g}$  pour les échantillons de cristaux de magnétite cubique ( $194 \text{ nm}$  de diamètre) conformément aux travaux de Mannweiler [84]. Les minéraux primaires issus de roches plutoniques et métamorphiques, ont une surface spécifique faible d'environ  $2,0 \text{ m}^2/\text{g}$ . Pour la magnétite naturelle, la faible surface peut être liée à la taille des particules [86]. La surface spécifique des oxydes naturels dépend de la nature de l'environnement dans lequel ils sont formés [81]. On peut augmenter cette surface spécifique par un traitement acido-basique qui favorise sa dissolution [86]. La présence des éléments tels que le titane augmente aussi la surface spécifique de la magnétite. Pour la magnétite synthétique, la surface spécifique dépend de la méthode de synthèse. La surface de l'oxyde a des groupes structuraux et fonctionnels (sites) qui interagissent avec les espèces gazeuses et solubles ainsi qu'avec les surfaces d'autres oxydes

et des cellules bactériennes. Le nombre de sites disponibles par unité de masse d'oxyde dépend de la nature de l'oxyde et de sa surface spécifique. La surface spécifique influence la réactivité de l'oxyde en particulier son comportement de dissolution, l'interaction avec les adsorbats, les transformations de phase et également sa stabilité thermodynamique. En outre, la surface spécifique et également la porosité sont des facteurs cruciaux pour déterminer l'activité des catalyseurs à l'oxyde de fer. Au cours du procédé Fenton hétérogène, la réaction entre l'ion ferreux et l'ion ferrique avec le peroxyde d'hydrogène se produit à la surface du catalyseur [87].

La surface spécifique est une propriété qui peut varier selon la méthode utilisée pour sa mesure. L'isotherme d'adsorption de  $N_2$  comme adsorbat, est de loin la méthode la plus courante pour mesurer les surfaces des oxydes de Fe. La surface spécifique des minerais de fer est un facteur important pour la dégradation des polluants organiques par la réaction de type Fenton. Hanna et al. [88] ont observé que l'efficacité d'oxydes mixtes de fer et de silicium à dégrader le rouge de méthyle à pH 5 diminue dans l'ordre suivant : quartz goethite > quartz amorphe de fer > quartz maghémite > quartz magnétite. Cela correspond à l'ordre de classement de leur surface spécifique : goethite ( $148 \text{ m}^2/\text{g}$ ) > quartz amorphe de fer ( $121 \text{ m}^2/\text{g}$ ) > maghémite ( $11,5 \text{ m}^2/\text{g}$ ) > magnétite ( $8,6 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

Xue *et al.*, [23] ont obtenu une meilleure performance de la magnétite microstructure ( $2,4 \text{ m}^2/\text{g}$ ) par rapport à la magnétite nano structurée ( $40 \text{ m}^2/\text{g}$ ) pour l'oxydation du colorant. Au cours du procédé Fenton hétérogène, la réaction entre l'ion ferreux et l'ion ferrique avec le peroxyde d'hydrogène se produit à la surface du catalyseur [87]. Afin de vérifier le rôle de la surface spécifique sur POA, Xue *et al.*, [45] ont mené des expériences d'oxydation du pentachlorure de phénol (PCP) en présence du fluor qui a une grande affinité avec la surface de la magnétite. Les résultats ont montré que l'adsorption du fluor a la surface de la magnétite réduit le taux de décomposition du PCP par réduction de la surface de la magnétite [88].

#### II.2.4. Susceptibilité magnétique

La magnétite est un matériau ferrimagnétique à température ambiante et a une température de Curie de  $850 \text{ }^\circ\text{K}$ . Les deux sites cationiques différents dans sa structure (tétraédrique (A) occupé par  $\text{Fe}^{3+}$  et octaédrique (B) occupé par  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$ ) forment la base de deux sous-réseaux magnétiques interpénétrés. En dessous de la température de Curie  $T_c$ , les spins sur les sites A et B sont antiparallèles et en outre, la susceptibilité magnétique sur les deux types de spins sont inégales ; cela provoque le ferrimagnétisme. L'arrangement de spin s'écrit  $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{3+} \text{Fe}^{2+}]\text{O}_4$ . Le principal type d'interaction est le couplage antiferromagnétique via le  $127^\circ \text{Fe}_A\text{-O-Fe}_B$  est plus



fort que le couplage sur les sites octaédriques. Sur ces derniers sites, les électrons sont thermiquement délocalisés sur les ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  et c'est cette délocalisation qui est responsable de la conductivité élevée de la magnétite. La direction préférée de la magnétisation est le long des 8 diagonales de cube [111]. Les particules inférieures à 6 nm sont super paramagnétiques à température ambiante. La morphologie des cristaux affecte la coercivité dans l'ordre : sphérique cubique < octaédrique. En contrôlant les conditions de précipitation et donc la taille et la morphologie des particules, des magnétites, des coercivités allant de 2,4 à 20  $\text{kAm}^{-1}$  peuvent être produites [89]. La magnétite naturelle, la magnétite fixée sur un support et les nanoparticules ferromagnétiques sont utilisées compte tenu de leurs stabilités [43] [23]. Le PAO est habituellement réalisé avec le catalyseur sous forme de particules en poudre en suspension, nécessitant ensuite une séparation supplémentaire pour récupérer le catalyseur du milieu réactionnel. Un autre avantage que présentent les particules de ce minéral est qu'elles sont magnétiques et peuvent donc facilement être séparées en suspension aqueuse en utilisant de faibles champs magnétiques [24] [27]. L'utilisation de la magnétite comme catalyseur apporte ainsi une solution intéressante, permettant une séparation facile, rapide et peu coûteuse lors de l'application d'un champ magnétique (magnéto-sédimentation), simplifiant sa récupération et sa réutilisation.

### **II.3. Utilisation de la magnétite**

#### **II.3.1. Dans le domaine médical**

Pour le traitement des tissus malades, la magnétite est utilisée comme agent de contraste pour imagerie de résonance magnétique (IRM). Au cours du traitement des tumeurs cancéreuses, elle est utilisée comme vecteur des substances pharmaceutiques [90].

#### **II.3.2. Fabrication de l'acier**

L'oxyde de fer magnétite est l'un des principaux minerais de fer. En tant que principale source de fer, il est traité dans un haut fourneau pour produire de l'éponge utilisée dans la fabrication de l'acier [91].

#### **II.3.3. Synthèse des produits chimiques**

Aux cours de synthèse industrielle de l'ammoniac, la magnétite est utilisée comme catalyseur de fer hétérogène [92]. Le procédé de synthèse utilisant la magnétite comme catalyseur convertit l'azote atmosphérique avec de l'hydrogène sous des températures et des pressions très élevées en ammoniac. L'ammoniac étant la matière première de la fabrication des engrais, la magnétite

trouve aussi son importance dans la production agricole. Elle est également utilisée pour convertir le monoxyde de carbone et l'hydrogène en hydrocarbures de petites chaînes nécessaires à la synthèse du diesel [93,94].

#### II.3.4. Application environnementale de la magnétite

Les matériaux ferrimagnétiques comme la magnétite naturelle présentent des intérêts pour leurs propriétés électroniques, magnétiques, biologiques et de catalyse de la dégradation des composés organiques [48], [49], [50]. En raison de ces propriétés, la magnétite peut être utilisée comme **adsorbant** et comme **catalyseur** dans l'élimination de certains composés toxiques dans l'environnement. Certains composés inorganiques sont éliminés en utilisant la magnétite en raison de sa surface spécifique relativement élevée [50], [51]. Elle est idéale ainsi au traitement des eaux pour l'élimination des composés comme les silicates, les sulfates, les phosphates, les carbonates, l'arsenic, le nickel, le cadmium, le cuivre, le chrome et l'antimoine. La capacité d'adsorption dépend de la nature du polluant, du pH et de la surface spécifique de la magnétite. Elle est caractérisée par une structure microporeuse qui lui confère une grande surface spécifique par unité de masse qui permet d'adsorber les composés métalliques (le chrome, le cuivre, le cadmium et le nickel). En présence de l'oxygène, elle catalyse l'oxydation de l'arsenic As(III) en As(V) qui est moins toxique pour l'homme [95]. Elle est utilisée également comme catalyseur pour dégrader les polluants organiques adsorbés à sa surface [72][96]. Cette activité catalytique de la magnétite dépend de la présence du Fer(II) qui catalyse la réaction de type Fenton en présence d'un oxydant fort ( peroxyde d'hydrogène) [20,22,97]. De plus, la magnétite combine des propriétés adsorbants et des propriétés magnétiques qui facilitent sa récupération après utilisation. Ces propriétés magnétiques lui confèrent quelques avantages par rapport aux méthodes telles que la séparation membranaire limitée par le colmatage, le traitement physico-chimique et biologique qui pose également des problèmes de stockages de la boue résiduelle. L'utilisation de la magnétite dans la dégradation des polluants organiques intéresse beaucoup de chercheurs ces dernières années. Les matériaux utilisés comme source de magnétite peuvent être classés en deux catégories : la magnétite synthétisée au laboratoire et les matériaux ferrimagnétiques collectés dans la nature [20,98]. La magnétite est idéale au traitement du sol contaminé aux hydrocarbures à travers la réaction hétérogène [26]. Elle présente des avantages par rapport à la réaction Fenton classique dont le pH est compris entre 2 et 4 [20] qui n'est pas favorable aux propriétés du sol [27]. L'expérience réalisée par Usman *et al.*, [26] a permis de conclure que le fer (II) soluble utilisé comme catalyseur de la réaction Fenton est incapable

d'oxyder le pétrole brut à pH égal 7 contrairement à la magnétite dont le rendement est supérieur à 80 % à la température comprise entre 20 et 25 °C. Elle contient en plus l'ion ferreux, des ions ferriques [28], qui lui confèrent une activité catalytique plus élevée que les autres matériaux ferromagnétiques tels que l'hématite, ferrihydrite et la goethite qui contiennent l'ion ferrique [9]. Les travaux effectués par Matta *et al.*, [20] pour la dégradation du trinitrotoluène ont montré un taux d'oxydation de 10 % pour hématite, la goethite et la ferrihydrite contre 80 % pour la magnétite [20]. Dans la structure de la magnétite (Fe (III)) et [Fe (II)Fe (III)] octO<sub>4</sub>, le Fer (III) occupe à la fois la position tétraédrique et la position octaédrique alors que le Fer (II) occupe uniquement la position octaédrique [28]. En raison de ses propriétés redox, la magnétite offre une activité catalytique élevée de l'oxydation plusieurs composés organiques non biodégradables (Pentachlorophenol, le phénol, les composés aromatiques polycycliques HAPs) [10], [16].

## CHAPITRE III: PROCEDES DE DEGRADATION DU PETROLE BRUT

---

### III.1. Dégradation bactérienne

La remédiation est une opération qui a pour objectif la décontamination du sol ou de la ressource en eau. Plusieurs techniques peuvent être utilisées pour réduire ou éliminer le pétrole ou certains de ses composés dans la nature. Il s'agit des méthodes biologiques, physiques et chimiques [5,15,17,99,100].

La bioremédiation peut être qualifiée de conversion de composés chimiques par des organismes vivants, notamment des microorganismes, en énergie et en déchets biologiques [101]. Ainsi, de nombreux micro-organismes sont capables de dégrader ou minéraliser certaines molécules du pétrole brut dans des sols pollués. Ils peuvent éliminer les contaminants dans une large mesure, car la majorité des molécules présentes dans les déversements du pétrole brut et des produits raffinés sont biodégradables [9]. Cependant, la bioremédiation est souvent inefficace pour réduire le niveau de contamination et de toxicité à long terme [12]. De plus, une minéralisation complète de l'huile en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O ne peut pas être obtenue par les microorganismes du sol et laisse toujours des résidus plus ou moins complexes [7]. La bioremédiation a également une application limitée aux matériaux bioréfractaires, en particulier les asphaltènes contenus dans le pétrole brut [4,78]. Par contre les traitements chimiques en particulier les réactions Fenton ont montré de très bons résultats dans la remédiation des sols et des ressources en eau contaminés aux hydrocarbures [5,20,22].

### III.2. Élimination par voie chimique

Une large gamme de produits chimiques est utilisée pour séparer le pétrole brut de la composante environnementale dans laquelle il est versé. On trouve parmi ces composés des tensio-actifs, des absorbants, et des oxydants. Certains tensio-actifs améliorent le taux de désorption des PAH aux particules solides ce qui les rend plus disponibles pour la dégradation microbienne [52].

Plusieurs absorbants poreux ont été déjà développés à partir des matériaux tels que les argiles organophiles modifiées, la chaux, la silice, le graphite exfolié, les polymères plastiques et hydrocarbonés, les matériaux à base de cellulose les élastomères [102], le charbon actif, la tourbe polypropylène et le sable [54]. L'efficacité des procédés d'élimination varie selon les propriétés physicochimiques du pétrole. La nature de composés, la densité du pétrole, le nombre

de cycle de carbone influencent les procédés d'élimination du pétrole brut dans une composante environnementale. Certains composés du pétrole brut comme les HAPs, peuvent être éliminés par adsorption-décantation ou par dissolution-oxydation (oxydation avancée) [40,103].

L'oxydation est un processus basé sur l'incorporation d'un oxydant dans la composante environnementale polluée ce qui conduit à la destruction du pétrole ou la formation des composés plus biodégradables. On distingue deux types d'oxydation :

- l'oxydation classique qui consiste à utiliser un oxydant (le chlore, le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ), l'oxygène ( $O_2$ ) et l'ozone ( $O_3$ ). Ce procédé est insuffisant pour éliminer certains composés organiques récalcitrants [4].
- le procédé d'oxydation avancée basée sur la génération du radical  $\cdot OH$  capable d'éliminer des contaminants organiques en les dégradant en  $CO_2$  et  $H_2O$ . Le rendement de cette technique dépend de la nature de l'oxydant [104].

### III.2.1. Procédé d'oxydation avancée

Le procédé d'oxydation avancée est défini comme étant des procédés mettant en jeu la formation des radicaux hydroxyles  $OH\cdot$ . Les procédés d'oxydation avancés (AOP) ont montré un grand potentiel pour le traitement des eaux usées industrielles [23,24]. Ces processus fonctionnent à une température proche de la température ambiante impliquant la génération de radicaux hydroxyles en quantité suffisante pour permettre l'oxydation des polluants organiques.

Le radical hydroxyle constitue l'un des oxydants les plus puissants ( $E^0 = 2,81$  V), bien plus fort que les autres espèces oxydantes classiques comme le peroxyde d'hydrogène ( $E^0 = 1,31$  V) ou ozone ( $E^0 = 1,52$  V) [77]. Cette espèce extraordinairement réactive attaque de manière non-sélective la plupart des molécules organiques avec des constantes de vitesse élevées généralement de l'ordre de  $10^6$ - $10^9$  mol/s [21]. De ce fait, ce procédé est adapté pour traiter des effluents toxiques et récalcitrants (asphaltènes du pétrole brut) qui ne sont pas facilement éliminés par les procédés conventionnels comme la biodégradation. En raison de leur réactivité élevée et de leur faible sélectivité, les radicaux hydroxyles sont rapidement consommés en minéralisant le composé organique en  $CO_2$ , et en  $H_2O$ , en hétéroatomes et en ions inorganiques.

En considérant la manière de générer des radicaux hydroxyles, les AOP sont généralement classés comme processus photochimiques, chimiques, électrochimiques. On distingue ainsi :

- AOP basés sur la photolyse (i.e. UV, UV/  $H_2O_2$ ) [48] ;

- AOP basés sur l'ozonation (i.e.  $O_3$ ,  $O_3/UV$ ,  $O_3/H_2O_2$ ,  $O_3/H_2O_2/UV$ ) [19] ;
- AOP basés sur la réaction Fenton [108], [109].

### III.2.2. Réaction Fenton

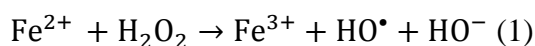
#### III.2.2.1. Historique

Le procédé Fenton est l'un des AOP les plus rentables. Il a été découvert depuis plus de cents ans par Henry J. Fenton, qui a rapporté que  $H_2O_2$  pouvait être activé par l'ion ferreux pour oxyder l'acide tartrique [106]. Cependant, ce procédé n'a été appliqué pour l'élimination des polluants organiques qu'à la fin des années 1960 [107]. Le regain d'intérêt des chercheurs pour ce système réactif classique n'a commencé que vers 1990 et se poursuit aujourd'hui puisque le nombre d'enquêtes consacrées à son application au traitement des eaux usées continue d'augmenter considérablement [108].

#### III.2.2.2. Différents types de réactions Fenton

##### III.2.2.2.1. Réaction Fenton classique

Ce Procédé d'Oxydation Avancée basés sur la réaction Fenton génère les radicaux  $OH^\bullet$  ( $E^\circ=2,81$  V) à partir de la réaction du fer dissous ( $Fe^{2+}$ ) du  $H_2O_2$  [21]. L'équation de la réaction est :



La réaction fenton classique a fait ses preuves dans l'élimination des contaminants organiques en les dégradant en  $CO_2$  et  $H_2O$ . Le rendement de l'élimination est faible car l'existence de  $HO^\bullet$  dans l'eau est relativement faible [109].

Bien que la réaction Fenton classique ait montré son efficacité dans le traitement des polluants organiques des eaux usées [104], l'utilisation de ce procédé est cependant limitée par certaines contraintes :

- le pH doit être compris entre 2 et 4 [85]. Ces valeurs du pH ne sont pas favorables aux propriétés du sol ;
- la perte de l'efficacité du catalyseur [110] ;

- le rapport  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ , l'augmentation des deux réactifs favorisent l'augmentation de la cinétique de la réaction, mais une forte dose en réactifs, peut piéger les radicaux hydroxyles [111];
- la température (pas d'influence notable de la température sur la vitesse de réaction) [112];
- la présence de consommateurs des radicaux hydroxyles (inhibiteur) [112] ;
- le fer soluble est incapable de catalyser la dégradation le pétrole brut [24][20].

Ces contraintes constituent un frein pour le traitement in situ des composantes environnementales contaminés par les polluants. Dans ce contexte, l'utilisation du catalyseur solide est une alternative prometteuse. C'est la raison pour laquelle la communauté scientifique s'intéresse à la réaction Fenton hétérogène ces dernières années.

### III.2.2.2.2. Réaction Fenton hétérogène

Ce Procédé d'Oxydation Avancée utilise à la place du fer dissous, le fer solide tel que les oxydes de fer ou le fer non-oxydé. Le mécanisme mis en jeu n'est pas encore bien compris. Les contaminants peuvent être oxydés dans la solution via le fer libéré à partir de la structure minérale ou à la surface du solide après adsorption [113]. Plusieurs études suggèrent que la décomposition du peroxyde d'hydrogène se produit généralement sur les sites tensioactifs du catalyseur générant ainsi les radicaux hydroxyles responsables de la dégradation du polluant[91,114,115]. Un certain nombre de mécanismes ont été proposés pour la décomposition catalytique du peroxyde hydrogène basée sur le mécanisme classique de Weiss [116,117]. Song *et al.*, [28] ont proposé le modèle suivant :

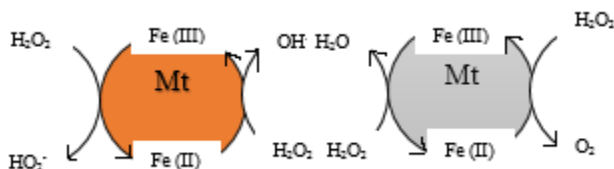
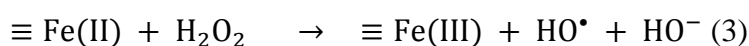
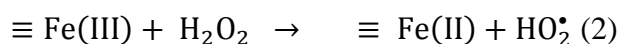


Figure 8 : Mécanisme de la décomposition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  par la magnétite

Le rôle de peroxyde d'hydrogène dans ce mécanisme est d'oxyder la surface du catalyseur. Une série de réactions est alors déclenchée de manière similaire au mécanisme de Haber-Weiss,

généralisant différents intermédiaires actifs tels que le HO<sup>•</sup>, le O<sub>2</sub> et le HO<sub>2</sub>. Les radicaux produits réagissent ainsi avec le composé organique. Le fer ferrique produit dans la première réaction réagit avec le peroxyde d'hydrogène pour produire des radicaux hydroxyle et superoxyde et génère la surface d'oxyde. Étant donné que la réaction de Fe (III) avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est beaucoup plus lente que celle de Fe (II). L'oxydation de Fe (II) en Fe (III) qui réagit avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est considérée comme l'étape limitante de vitesse de réaction globale et pourrait conduire à la passivité du catalyseur. Un mécanisme impliquant une décomposition initiée par le Fer(III) et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a également été proposé [118]. La réaction d'initiation consiste à l'adsorption de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur des sites Fe (III) formant un complexe de surface précurseur (≡Fe (III) - H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) donnant ensuite ≡Fe (II) et HO<sub>2</sub>•. Ensuite, ≡Fe (II) généré réagit avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> libre pour former des espèces réactives de l'oxygène selon les équations (2) et (3) :



Parmi les oxydes de fer courant dans la lithosphère, la pédosphère et la biosphère, on peut citer l'hématite (oxyde ferrique de couleur rouge vif), la wüstite (oxyde ferreux) et la magnétite (oxyde mixte de couleur noire) [81]. Ces oxydes de fer sont largement utilisés pour la catalyse industrielle telle que la désulfuration, la production d'hydrogène et l'oxydation. Ces minéraux qui se forment à la surface de la terre sont caractérisés par une surface spécifique très grande. Leur surface spécifique très grande permet de les utiliser aussi comme catalyseurs dans la dégradation in situ des polluants organiques.

#### ***III.3.2.2.3. Facteurs influençant la réaction Fenton hétérogène***

Les propriétés catalytiques des oxydes dépendent de plusieurs paramètres tels que la concentration d'oxyde de fer, la surface spécifique, l'état d'oxydation, la présence d'impuretés [22]. La dégradation des polluants est corrélée à la quantité du fer ferreux et inversement proportionnelle à la taille des particules. Le fer ferreux joue le rôle de réducteur ou d'un oxydant dans les procédés de type Fenton basés sur les réactions radicalaires. Les oxydes riches en fer ferreux sont la wüstite et la magnétite. Les minéraux (pyrite, magnétite et rouille verte) riches en fer ferreux se sont révélés plus efficaces dans l'élimination du 2,4,6-trinitrotoluène dans les sols que les oxydes ferriques (hématite, goéthite et ferrihydrite) [20]. Certaines contraintes telles que le pH influencent aussi le POA. La vitesse de décomposition des contaminants organiques reste plus lente que lors de la réaction classique de Fenton utilisant du Fe (II) dissous à pH acide



[119]. Un autre inconvénient du procédé hétérogène de type Fenton est la passivation de la surface des solides. Pour minimiser ce problème, certaines études ont proposé l'utilisation d'un composite à base de  $Fe^0 / Fe_3O_4$  [120,121]. Ces composites étaient très actifs en raison de la présence de Fe (II) sur la surface de la magnétite tandis que le système  $Fe^0$  jouait le rôle d'agent de transfert d'électrons réduisant Fe (III) et régénérant Fe (II).

#### III.2.2.2.4. Autres types de réaction Fenton

Les procédés Fenton classiques et hétérogènes sont accélérés en les combinant avec l'irradiation (photo-Fenton) ou la génération électrochimique du peroxyde d'hydrogène (électro-Fenton) [122,123].

#### III.2.3. Utilisation de la magnétite dans le POA

Divers procédés de traitement utilisant la magnétite comme catalyseur sont appliqués à des solutions organiques pure et/ ou des effluents contenant de composés organiques [20,97,110,124,125] (Tableau 5). Les matériaux magnétiques testés comme catalyseurs dans POA peuvent être classés en deux groupes : les minéraux naturels magnétiques et les nanoparticules ferromagnétiques (MNP) synthétisés au laboratoire. Ce pendant très peu d'études ont été réalisées sur la magnétite naturelle dans la dégradation du résidu pétrole brut [4,4,119]. He *et al.*, [22] ont montré une élimination de p-Nitrophénol(p-NP) par le procédé Fenton hétérogène à pH neutre avec un taux de minéralisation de 95 %.

Tableau V : Utilisation de la magnétite dans le POA

Polluants	Type de magnétite	Taux d'oxydation (%)	Références
<b>2,4,6-Trinitrotoluène</b>	Naturelle	80	[20]
<b>Phénol</b>	Synthétisée (NPFM)	85	[125]
<b>Pentachlorophenol</b>	Naturelle	90	[22]
<b>Acid Orange II</b>	Naturelle	98	[75]
<b>p-nitrophenol (p-NP)</b>	Naturelle	95.0	[22]
<b>Méthylène Blue</b>	Synthétisée	98	[77]

### III.2.4. Facteurs influençant l'efficacité de la magnétite dans le POA

L'efficacité catalytique de la magnétite dans la réaction Fenton est influencée par plusieurs paramètres tels que la dose de la magnétite et celle du peroxyde d'hydrogène, le pH de la solution et les caractéristiques des polluants [4,5,23,77,103].

#### III.2.4.1. Dose de la magnétite

L'augmentation de la dose de la magnétite accélère la vitesse de décomposition des polluants. Cette augmentation est liée à l'augmentation du nombre de sites actifs qui décompose  $H_2O_2$  en  $OH^\bullet$ . Toutefois, au-delà d'une valeur limite, la vitesse de la réaction devient indépendante de la concentration de la magnétite. Cette limitation, suivie par une inhibition de la réaction au-delà d'une certaine concentration du catalyseur, peut être attribuée aussi au piégeage des radicaux hydroxyles par la surface du catalyseur [103].

#### III.2.4.2. Dose de l'oxydant

Selon les travaux effectués par plusieurs auteurs, il existe ainsi une dose du peroxyde d'hydrogène pour laquelle la dégradation est maximale [4]. Une dose trop faible conduit à une réduction de la vitesse de réaction, une dose trop élevée conduit les radicaux hydroxyles à réagir préférentiellement avec  $H_2O_2$  plutôt qu'avec le polluant selon Bacardit *et al.*, [126].

#### III.2.4.3. Température

La variation de la température entraîne une variation de la vitesse de réaction. La température influence la décomposition du peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) ainsi :

- une température élevée augmente la vitesse de la réaction chimique ;
- mais une température supérieure à 60 °C favorise la décomposition du peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) en  $H_2O$  et  $O_2$  [127].

#### III.2.4.4. Effet du pH et du type d'acide

Le pH est un paramètre très important dans le processus d'adsorption du polluant à la surface du catalyseur et dans la production des radicaux hydroxyles. D'après Pignatello *et al.*, [28], les faibles valeurs de pH favorisent l'adsorption des anions et le pH alcalin celle des cations. La forme des espèces ferriques et ferreuses à plus grande concentration présente en solution est fonction aussi du pH du milieu [128]. Dans le cas de la réaction Fenton classique, la valeur de

pH est limitée à un intervalle de 2 à 4. Une valeur de pH supérieure à 4 favorise la précipitation du fer ferreux sous forme d'oxyde amorphe tandis qu'à des valeurs inférieures à 2 la génération du fer ferreux est très lente. Ces observations sont présentées dans le diagramme de spéciation des espèces ferreuses et ferriques en milieu aqueux (Figure 9)

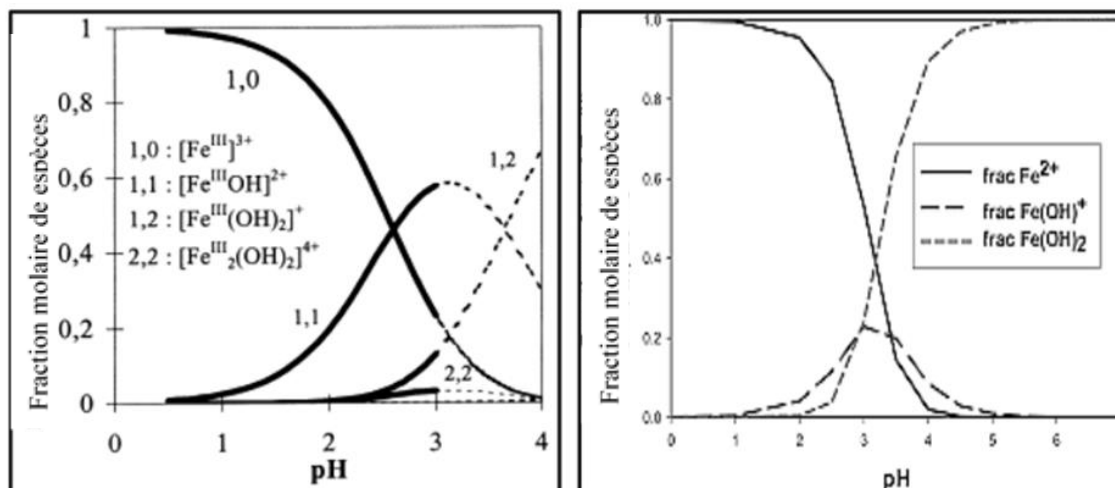
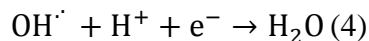


Figure 9 : Spéciation en fonction du pH des espèces de fer : Fe (III) à  $10^{-3}$  M et Fe (II) à 1 M. Tandis que les espèces  $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$  (aq) et  $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$  règnent en milieu neutre et basique, les espèces  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  et  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  issues de l'hydrolyse de Fe(II) commencent à pH 2 à 25°C [42]. Le Tableau IV donne la nature des espèces dominantes en fonction du pH.

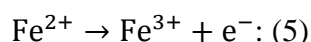
Tableau VI : Nature des espèces dominantes en fonction du pH

pH	Espèces dominantes
pH < 2	$\text{Fe}^{3+}$
pH = 3	$[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$
4 < pH < 7	$[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$
7 < pH < 9	$[\text{Fe}(\text{OH})_3]$
pH > 9	$[\text{Fe}(\text{OH})]^+$ et $[\text{Fe}(\text{OH})_2]$

La formation des espèces hydroxydes au détriment des ions libres génère des faibles quantités des radicaux hydroxyles. C'est pourquoi la réaction Fenton dépendant des ions  $\text{Fe}^{2+}$  est beaucoup influencée par le pH. La présence des protons  $\text{H}^+$  entraîne aussi la consommation des radicaux hydroxyles selon l'équation (4) :

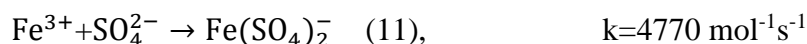


Les électrons proviennent de la réaction d'oxydation du fer(II) en fer(III) (équation 5)



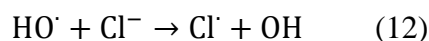
Par ailleurs, plusieurs types d'acides peuvent être utilisés pour modifier le pH de la solution lors de la réaction Fenton [129]. Le choix de l'acide peut aussi avoir des effets significatifs sur les radicaux hydroxyles générés. L'utilisation de l'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) et de l'acide chlorhydrique (HCl) libère des anions  $\text{Cl}^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  qui influencent beaucoup la vitesse de la réaction Fenton.

D'une part, ces anions peuvent modifier la réactivité du fer en complexant le fer  $\text{Fe}^{2+}$  et les  $\text{Fe}^{3+}$  selon les équations suivantes [130] :



Selon De Laat *et al.*, [130]  $\text{FeCl}^+$  réagit de la même façon que  $\text{Fe}^{2+}$  vis-à-vis du peroxyde d'hydrogène et que  $\text{FeSO}_4$  est plus réactif que  $\text{Fe}^{2+}$ . Par contre en présence du  $\text{Fe}^{3+}$  ces anions diminuent considérablement la vitesse de décomposition du peroxyde d'hydrogène.

D'autre part en milieu acide, les ions chlorures et sulfate contenus dans l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique peuvent réagir avec les radicaux hydroxyles pour générer de radicaux  $\text{Cl}^\cdot$  et des radicaux  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  selon les équations 12 et 13 :



Ces radicaux chlorés et sulfatés ont des vitesses de dégradation des polluants organiques inférieures aux radicaux hydroxyles (de  $10^3$  à  $10^8 \text{ mol. L}^{-1}\text{s}^{-1}$  pour le  $\text{Cl}^\cdot$  et de  $10^6$  à  $10^9 \text{ mol. L}^{-1}\text{s}^{-1}$  pour  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  contre  $10^7$  à  $10^{10} \text{ mol. L}^{-1}\text{s}^{-1}$  pour les radicaux hydroxyles).

### III.2.4.5. pH de point de charge nulle de la magnétite

Au cours de la réaction Fenton hétérogène, le polluant adsorbé à la surface du catalyseur est dégradé par les radicaux hydroxyles libérés. Ce phénomène adsorption est influencé par le caractère acide ou basique de la surface du catalyseur. Le caractère acide ou basique contrôle le potentiel électrique de la surface du catalyseur. Ce potentiel électrique est évalué à travers la connaissance du pH de point de charge nulle ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ). Il est défini comme le pH de la solution aqueuse dans laquelle le solide existe sous un potentiel électrique neutre. Lorsque le  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  est supérieur au pH, la surface de la magnétite est chargée positivement tandis que lorsque  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  est inférieur au pH, sa surface est chargée négativement [131].

### III.3. Cinétique de la dégradation

D'après les travaux de Flottron *et al.*, [132], la vitesse de réaction du radical hydroxyle sur les composés organiques obéit à la cinétique d'ordre 2. On peut ainsi écrire la vitesse de la dégradation de substrat selon l'équation suivante :

$$-\frac{d[RH]}{dt} = K_{OH}[HO^*][RH] \quad (\text{I})$$

Au cours de la réaction Fenton, les radicaux hydroxyles sont générés à une constante de vitesse de  $k=55-76 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$  alors qu'ils sont consommés par la majorité des composés organiques à une vitesses variant de  $10^7 - 10^{10} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$  [130]. La consommation rapide des radicaux hydroxyles entraîne une variation nulle de leur concentration au cours du temps :

$$\frac{d[HO^*]}{dt} = 0 \quad (\text{II})$$

La décomposition du composé organique est liée ainsi à la variation de sa concentration dans le système. La vitesse de dégradation du composé organique obéit ainsi à la loi cinétique apparente d'ordre 1 par rapport à la concentration en composé organique (équation III) :

$$-\frac{d[RH]}{dt} = K_{app} [RH] \quad (\text{III})$$

avec :  $k_{app} = k_{OH} \cdot [HO^*]$

Après intégration, la réaction de dégradation est décrite par l'équation :

$$\ln \frac{[RH]}{[RH]_0} = -K_{app} t \quad (\text{IV})$$

### III.4. Généralités sur les plans d'expériences

Dans cette partie, le vocabulaire couramment utilisé au cours de la méthodologie de la recherche expérimentale sera décrit. Les bases d'un plan d'expérience sont la modélisation mathématique et l'optimisation. Contrairement aux méthodes classiques, il permet de mieux organiser les expériences en faisant ressortir les effets d'interaction entre les facteurs, sur le résultat de l'expérience. Plusieurs plans d'expériences sont de nos jours développés, mais, nous contentons énumérer ceux qui sont le plus souvent utilisés par les expérimentateurs ainsi que les logiciels couramment utilisés pour faciliter l'analyse des données [133].

#### III.4.1. Vocabulaire de base des plans d'expériences

L'évolution d'un système (Figure10) dépend de la modification des facteurs qui le constitue. Pour étudier cette évolution, un expérimentateur effectue des mesures de la réponse liée à modification des facteurs. Il va ensuite chercher à établir des relations de causes à effet entre les réponses et le facteur.

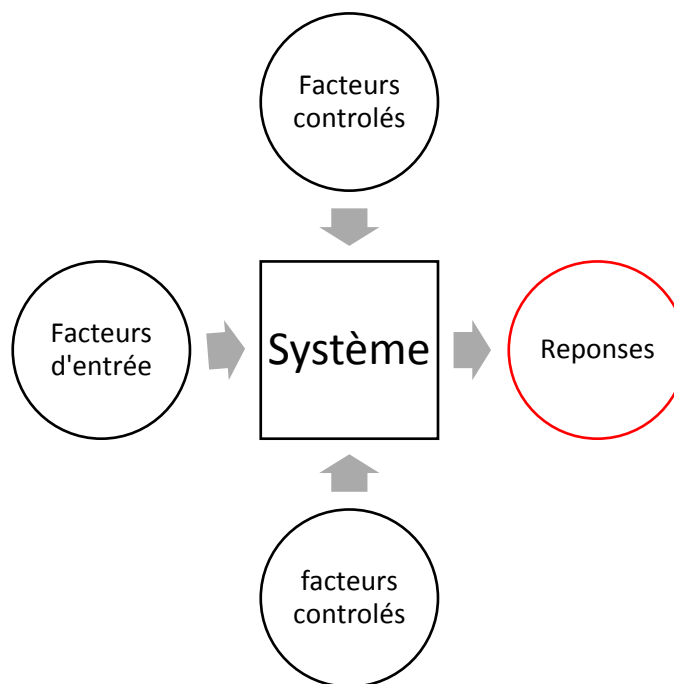


Figure 10 : Vocabulaire des plans d'expériences (J.Goupy *et al.*, [133] ) modifié

### III.4.1.1. Réponse et facteurs

La grandeur d'intérêt, qui est généralement notée  $y$ , porte le nom de la réponse. Les variables qui peuvent modifier la réponse sont appelées les facteurs. On peut ainsi écrire la réponse  $Y$  sous la forme  $Y=f(X_1, X_2, \dots, X_n)$ .  $f$  est la relation fonctionnelle qui lie la réponse aux facteurs  $X_1, X_2, \dots, X_n$ . La somme de tous les facteurs est notée  $k$ . On parle donc des facteurs qui influent sur une réponse. Les termes facteur et réponse sont universellement employés dans le domaine des plans d'expériences. La construction des plans et l'interprétation des résultats dépendent en grande partie des types de facteurs rencontrés dans l'étude. On distingue plusieurs types de facteurs. Nous retiendrons les types de facteurs suivants : les facteurs continus, les facteurs discrets, les facteurs ordonnables, les facteurs booléens. La valeur donnée à un facteur pour réaliser une expérience est appelée niveau. Lorsqu'on étudie l'influence d'un facteur, en général, on limite ses variations entre deux bornes. La borne inférieure est le niveau bas et la borne supérieure est le niveau haut (Figure 11). Ces variables sont dites codées ou centrées réduites [133].

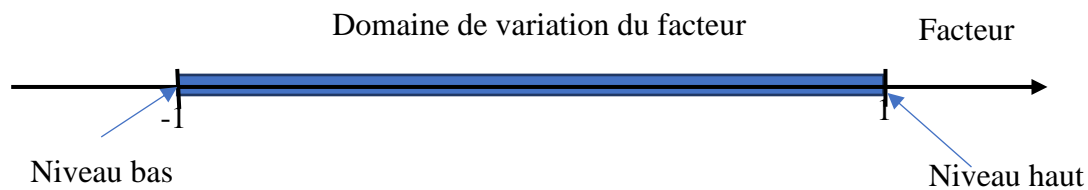


Figure 11 : Domaine de variation de facteurs

### III.4.1.2. Domaine d'étude

Dans la pratique, l'expérimentateur sélectionne une partie de l'espace expérimental pour réaliser son étude. Cette zone particulière de l'espace expérimental est le domaine d'étude (figure 12). Ce domaine est défini par les niveaux hauts et les niveaux bas de tous les facteurs.

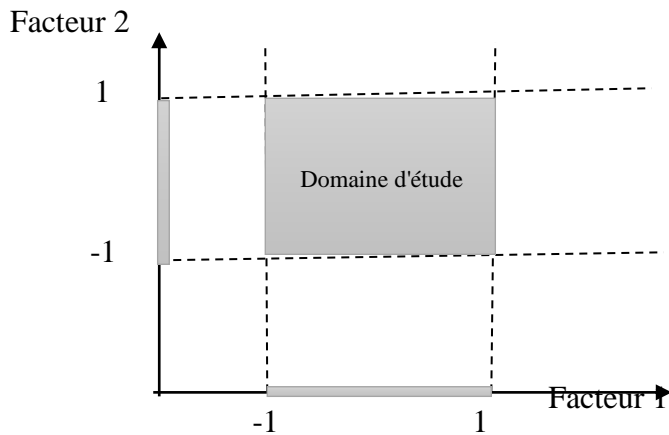


Figure 12 : Domaine d'étude est défini par la réunion des domaines des différents facteurs

La théorie des plans d'expériences permet de déterminer le nombre d'expériences à réaliser afin de tirer le maximum d'informations [134].

### III.4.2. Plans d'expériences

Pour étudier un phénomène, il existe de nombreux plan d'expériences. On peut citer entre autres :

- le plan factoriel complet  $2^k$  ;
- le plan composite ;
- le plan de Box-Behnken ;
- et le plan de Doehlert [133].

#### III.4.2.1. Principe du plan Factoriel $2^k$

Un plan pour lequel chacun des  $k$  facteurs ne possède que 2 niveaux est appelé plan  $2^k$ .  $2^k$  représente le nombre d'expériences ou essais à réaliser. Ce plan est le plus employé car il permet le criblage des facteurs et conduit parfois à des modélisations simples mais suffisantes. Le modèle mathématique utilisé pour étudier l'influence des différents facteurs sur la réponse est le modèle du premier degré avec interaction (modèle PDAI), donné par l'équation V :

$$Y = b_0 + \sum b_i X_i + \sum b_{ij} X_i X_j + \sum b_{ijk} X_i X_j X_k + \dots + (V)$$

$Y$  représente la réponse expérimentale, la moyenne des réponses des différents essais,  $X$  la variable étudiée,  $b_i$  représente le principal effet du facteur  $i$  sur la réponse et  $b_{ijk}$  : les effets



d'interaction. Ces coefficients sont déterminés à l'aide d'outils mathématiques tels que MINITAB, NEMROD, MATLAB, STATISTICA ; UNSCRAMBLER, etc. Ainsi, un coefficient est dit significatif si et seulement si sa probabilité (P-Value) est inférieure à 0,1[133][135].

### III.4.2.2. Plans pour surfaces

Le plan examiné précédemment n'avait que deux niveaux d'étude par facteur et le modèle mathématique utilisé était du premier degré (avec ou sans interactions) par rapport à chaque facteur. Lorsque le modèle du PDAI est insuffisant pour expliquer le phénomène, il faut passer à des modèles mathématiques du second degré. On fait alors appel aux plans pour surfaces de réponse. Ces plans utilisent des modèles polynomiaux du second degré. Les trois plus importants plans de ce type sont les plans composites, les plans de Box-Behnken et les plans de Doehlert. Le modèle mathématique postulé utilisé avec les plans pour surfaces de réponse est un modèle du second degré avec interactions d'ordre 2 donnée par l'équation VI[133] :

$$Y = b_0 + \sum b_i X_i + \sum \sum b_{ij} X_i X_j + \sum a_{ij} X^2 \quad (\text{VI})$$

Y représente la réponse expérimentale,  $b_0$  la moyenne des réponses des différents essais, X la variable étudiée,  $b_i$  représente le principal effet du facteur i sur la réponse et  $b_{ij}$  : les effets d'interaction d'ordre 2. Il existe deux méthodes de validation du modèle. Une première méthode consiste à déterminer le coefficient de corrélation ( $R^2$ ) entre la réponse expérimentale et la réponse calculée à l'aide de l'équation du modèle. Si le coefficient de corrélation tend vers 1, il y'a une bonne corrélation entre les réponses. Le modèle peut être validé. Un modèle peut être valide si la différence ou résidu entre les réponses ne dépasse pas 0,05 [134].

### III.4.2.3. Principe du plan central composite

Les plans composites prennent la suite d'un plan factoriel lorsque les résultats sont insuffisamment expliqués par le modèle PDAI. La première partie de l'étude est un plan factoriel complet ou fractionnaire complété par des points au centre pour vérifier la validité du modèle PDAI (termes du premier degré et termes d'interactions). Si les tests de validation sont positifs (La réponse mesurée au centre du domaine est statistiquement égale à la réponse calculée au même point.), l'étude s'achève le plus souvent, mais s'ils sont négatifs, on entreprend des essais supplémentaires pour établir un modèle du second degré [133].

Les essais supplémentaires sont représentés par des points d'expériences situés sur les axes de coordonnées et par de nouveaux points centraux. Les points situés sur les axes de coordonnées sont appelés les points en étoile. Les plans composites présentent donc trois parties (Figure 13) :

- Le plan factoriel : c'est un plan factoriel complet ou fractionnaire à deux niveaux par facteur. Les points expérimentaux sont aux sommets du domaine d'étude.
- Le plan en étoile : les points du plan en étoile sont sur les axes et ils sont, en général, tous situés à la même distance du centre du domaine d'étude.
- Les points au centre du domaine d'étude. On prévoit toujours des points expérimentaux situés au centre du domaine d'étude, et cela, aussi bien pour les plans factoriels que pour les plans en étoile.

Le nombre total  $n$  d'essais à réaliser est la somme des essais du plan factoriel ( $n_f$ ), des essais du plan en étoile ( $n_\alpha$ ) et des essais au centre ( $n_0$ ). Le nombre  $n$  des essais d'un plan composite est donné par la relation [133]:

$$n = n_f + n_\alpha + n_0$$

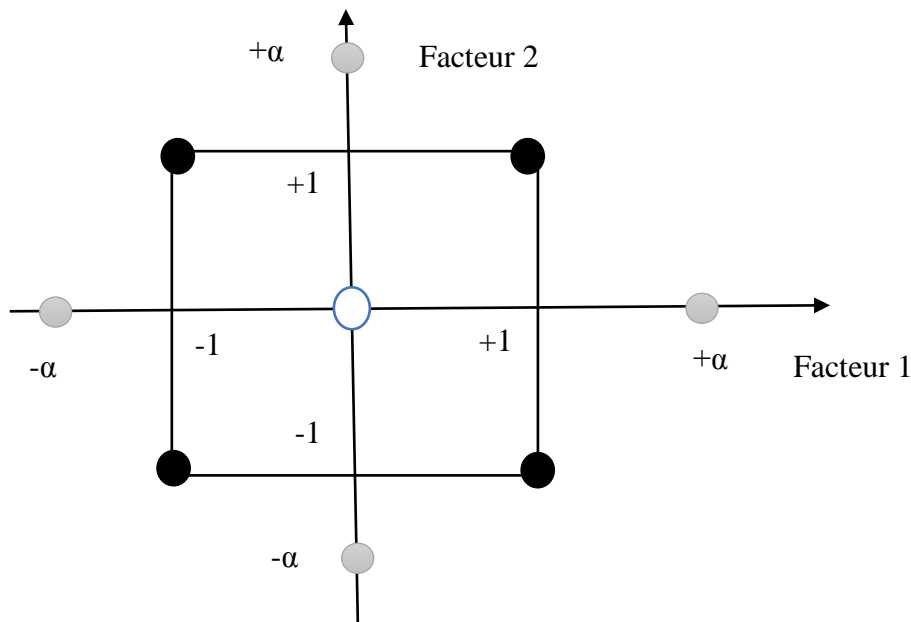


Figure 13 : Plan composite pour l'étude de deux facteurs. Les points factoriels sont en noirs,

Les points en étoile sont en gris clair, les points centraux sont en blanc.

Le tableau résume le principe de construction du PCC [133].

Tableau .VII : Principe de construction d'un PCC

Nombre de facteurs	Nombre d'essais factoriels	Nombre d'essais en étoile	Rayon des points en étoile	Nombre des essais au centre
2	4	4	1,414	3 ou 5
3	8	6	1,682	3 ou 6
3	8	12	1,414	3 ou 7
4	16	8	2	2 ou 7
4	16	16	1,682	3 ou 9

Pour ce type de plan, il existe cinq niveaux (  $-r$ ,  $-1$ ,  $0$ ,  $+1$  et  $+r$ ). Le rayon  $r$  définit les limites du domaine expérimental [136].

### III.4.3. Analyse statique des plans d'expériences

Les logiciels tels que Minitab sont utilisés pour le traitement des données obtenues au cours de la mise en œuvre des plans d'expériences. Le calcul de coefficient peut se faire avec Excel, mais peut cela nécessite de la programmation et du temps. Les logiciels de calcul statistiques permettent non seulement le calcul des coefficients, mais aussi tous les calculs statistiques permettant d'évaluer la qualité du modèle (coefficient de détermination, Écart type des réponses, la p-value, etc). Ces logiciels sont aussi programmés pour déterminer des réponses dans les domaines d'étude, pour effectuer les analyses de la variance, pour tracer des courbes iso réponses, pour construire les surfaces de réponses et pour déterminer les zones d'intérêt.

Cet ensemble de possibilités permet d'effectuer rapidement des multiples analyses données sous tous les angles. On peut ainsi extraire en peu de temps toutes les informations présentes dans les résultats [133].

#### III.4.3.1. Moyenne

Par définition, la moyenne arithmétique d'un ensemble de valeurs est la somme de toutes les valeurs divisées par le nombre de valeurs (équation VII) .

$$\bar{Y} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N Y_i \quad (\text{VII})$$

Où N est le nombre d'expériences [133]

### III.4.3.2. Ecart-type

La définition de l'écart-type est un peu moins simple que celle de la moyenne. L'écart-type est défini par l'équation VIII [133] :

$$\rho^2 = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (Y_i - \bar{Y})^2 \quad (\text{VIII})$$

### III.4.3.3. Coefficient de détermination R<sup>2</sup>

L'analyse de la variance consiste à rechercher les sources de variation des réponses en supposant que les réponses ont été calculées avec le modèle postulé. L'analyse de la variance permet de calculer une statistique très utile : le R<sup>2</sup> ou R carré. Il permet de savoir si le modèle explique bien l'ensemble des résultats en traçant la courbe de régression entre les réponses calculées en fonction des réponses expérimentales.

Cette statistique est le rapport de la somme des carrés des réponses calculées (corrignées de la moyenne) à la somme des carrés des réponses mesurées (corrignées de la moyenne) [133] est donnée par l'équation IX :

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (Y_{cal} - \bar{Y})^2}{\sum_{i=1}^N (Y_{exp} - \bar{Y})^2} \quad (\text{IX})$$

Plus le R<sup>2</sup> est grand et tend vers 1, meilleur sera le modèle (les réponses calculées sont fortement corrélées avec les réponses expérimentales). Cependant, si le nombre d'expérience est égal au nombre d'inconnus du système, le coefficient de détermination est toujours égal à 1. Pour éviter cela, le coefficient de corrélation ajustés a été introduit. Il donné par l'équation X :

$$R_a^2 = \frac{N-1}{N-P} (1 - R^2) \quad (\text{X})$$

Où N : nombre d'essais, P : Nombre de coefficient indépendant

### III.4.3.4. Contribution relative des facteurs

La contribution relative des facteurs sur les différentes réponses peut être calculé à l'aide de l'équation XI :

$$P_i = \left( \frac{b_i^2}{\sum b_i^2} \right) * 100 \quad (i \neq 0) \quad (\text{XI})$$

Où  $P_i$  : contribution des facteurs et d'interaction des facteurs

$b_i$  : coefficient statistiques des différents facteurs

Cette équation permet de déterminer le diagramme de Pareto [133].

## **DEUXIEME PARTIE: MATERIEL ET METHODES**

---

## CHAPITRE IV: CARACTÉRISATION DU POLLUANT

### IV.1. Source du pétrole brut

Le polluant utilisé dans le cadre de cette étude est le résidu de pétrole brut issu des travaux pétroliers au Niger (Figure 14 et 15). Ces travaux portent sur l'exploitation et traitement du pétrole produit au niveau du bloc d'Agadem. Le résidu du pétrole brut qui a servi de polluant est caractérisé dans cette partie. Le pétrole brut auquel il provient subi une caractérisation pour faciliter son transport via un oléoduc et son raffinage. Les paramètres déterminés dans le cadre cette étude sont ceux qui influencent la pollution environnementale et la dégradation de ce résidu du pétrole brut par le procédé d'oxydation avancée (POA). Il s'agit de la densité, de la viscosité, du point de congélation, de la teneur en wax, de teneur en soufre, et de la composition. La teneur en wax, la teneur en soufre et le point de congélation utilisés dans le cadre de cette étude, sont ceux du pétrole brut avant son déversement.

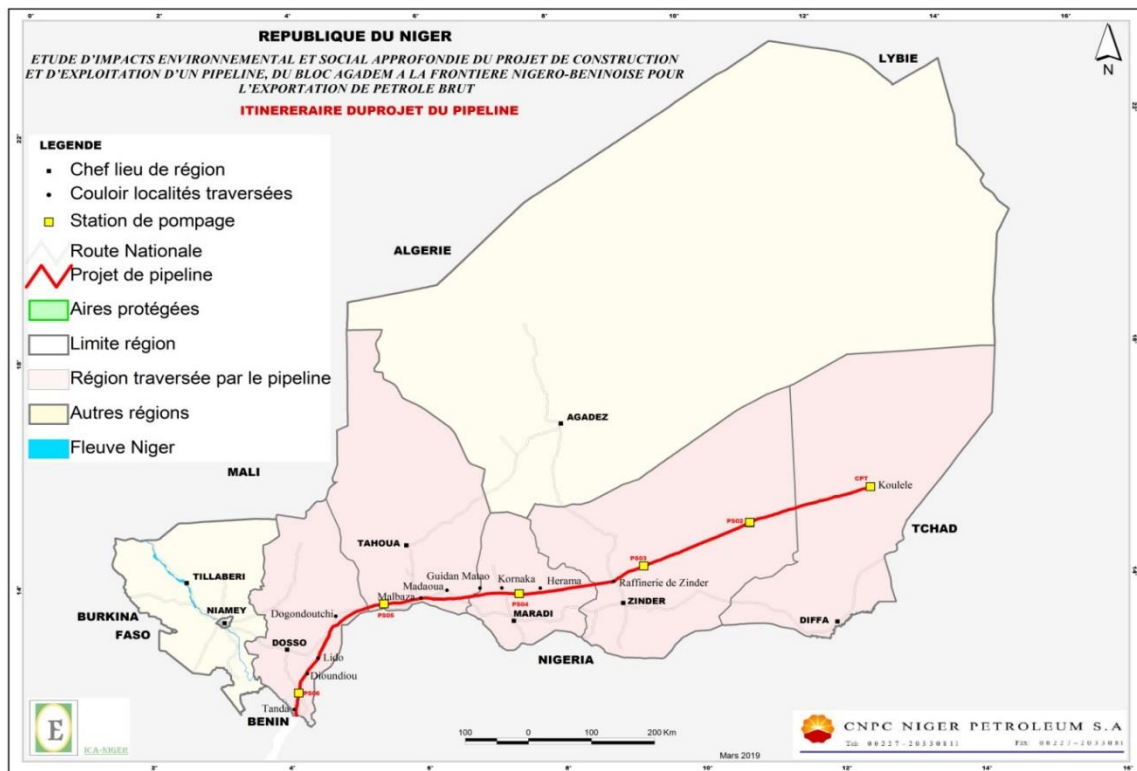


Figure 14 : Présentation du tracé du pipeline partie nigérienne (Agadem-frontière Niger- Benin)



Figure 15 : Quelques cas de déversements accidentels du pétrole au Niger

#### IV.2. Échantillonnage et extraction du polluant

Le résidu du pétrole brut qui a servi de polluant est extrait d'un sol fraîchement contaminé au pétrole brut du champ de production de pétrole de Wurin Mai Peter (Niger) (Figure 16). Puisqu'il s'agit du pétrole brut cireux, la viscosité de ce polluant est élevée à la température ambiante [137,138]. Son infiltration dans le sol est très faible. Ainsi, le sol contaminé en subsurface (0-15 cm) a été collecté (Figure 15). Les échantillons ont été prélevés dans une boîte d'échantillonnage en verre. Les insectes morts, les végétaux et les roches ont été retirés de l'échantillon en utilisant des tamis standard (40 mesh). Dans des béchers en verre de 1000 mL, 300 mL, de l'eau chaude (50 °C) a été ajoutés à 100 g de sol contaminé afin de chauffer le pétrole brut dans la matrice du sol. Le chauffage permet d'une part de libérer les hydrocarbures adsorbés à la surface des particules du sol, mais aussi de libérer les hydrocarbures non solubles dans le n-heptane. Ensuite, un mélange du n-heptane a été ajouté selon le ratio sol : solvant : 6:1 [139]. Le mélangeur a été agité pendant 20 minutes et centrifugé à 3 000 tr/min pour séparer la phase solide de la phase liquide. L'huile et l'eau étant non miscibles, les deux phases ont été ensuite séparées par décantation en utilisant une ampoule à décantation. L'extraction a été répétée plusieurs fois afin d'obtenir suffisamment du pétrole brut. Les échantillons d'huile extraite ont été collectés dans une boîte d'échantillonnage en verre et conservés à 4° C avant analyse.



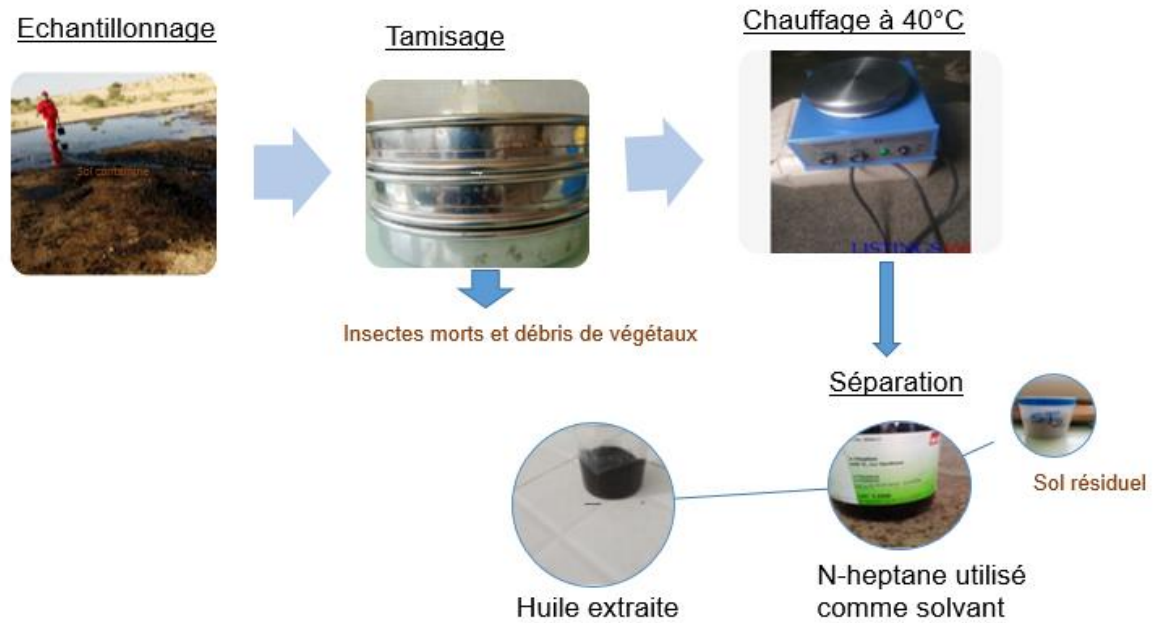


Figure 16 : Etapes d'extraction du polluant

### IV.3. Détermination de la densité et du degré API

La méthode standard d'analyse utilisée pour notre cas est la norme ASTM D 445-06 qui est une norme anglaise utilisée à l'échelle internationale pour l'analyse de la densité du pétrole [35,36,44,140]. La mesure se fait avec le densimètre digital qui est programmé pour une gamme des températures comprises entre 20 °C et 50 °C. L'appareillage de mesure de la densité est composé essentiellement d'un densimètre DMA 4100 M de la société Anton Paar, un récipient contenant le polluant et de deux seringues. Ce densimètre (Figure 17) donne une précision de la masse volumique de l'ordre de 0,0001 g/cm<sup>3</sup> avec un temps de mesure d'environ 30 secondes. Il a une plage de mesure qui varie de 0 à 3 g/cm<sup>3</sup>, la vérification du remplissage se fait par regard et les résultats sont affichés sur un écran tactile à travers lequel toutes les opérations de paramétrage et de manipulation des données sont effectuées.

Le récipient à déchets est placé à côté de l'appareil pour contenir l'échantillon qui a servi pour l'analyse et le xylène qu'on a utilisé pour le nettoyage de l'appareil après la mesure. Il est raccordé au densimètre à travers un flexible.

Les deux seringues (Figure 17) sont utilisées l'une pour la prise de l'échantillon du pétrole et l'autre pour le xylène afin de rincer l'appareil une fois l'opération de mesure terminée.

L'appareil est programmé pour des valeurs de densité à 20 et 50 °C. On fixe la valeur de la température et quelques minutes plus tard (5 à 10 minutes), l'appareil affiche la valeur de la densité en g/cm<sup>3</sup> et en même temps en degré API.



Figure 17 : Densimètre DMA 4100M avec deux seringues d'injection

#### IV.4. Détermination de la Viscosité

La viscosité est mesurée à l'aide d'un dispositif composé des appareils appelé « Programmable Rhéomètre ». La méthode standard de référence employée est la norme ASTM D 445 06, avec comme appareil de mesure le viscosimètre Brookfield DV. III Ultra (Figure 18). La température est calibrée au niveau de ce dispositif (de 50 à 45 °C). Ce dispositif est connecté à un ordinateur sur lequel est installé un logiciel appelé Rheocalc. Il donne la variation de la viscosité à chaque réduction de 1 °C de la température. Le principe de fonctionnement du viscosimètre **DV-III** consiste à faire tourner un mobile (qui est immergé dans le liquide à tester) par l'entremise d'un ressort calibré. La résistance visqueuse du liquide contre le mobile est mesurée par la torsion

du ressort. La torsion du ressort est mesurée avec un dispositif rotatif qui fournit un signal de couple de torsion. La plage de mesures d'un viscosimètre **DV-III Ultra** (en centpoises ou en millipascal\* seconde) est déterminée par la vitesse de rotation du mobile, les dimensions et la forme du mobile, le récipient dans lequel le mobile tourne et la pleine échelle du couple de torsion du ressort calibré. Après avoir mis en marche l'appareil, il affiche deux options :

- contrôle du système externe (External control) qui utilise l'ordinateur ;
- contrôle du système libre (Stand-alone control) qui fonctionne sans l'ordinateur.

En mode External control, le viscosimètre DVIII peut être utilisé en combinaison avec le logiciel Rheocalc.

Par l'intermédiaire du logiciel Rheocalc, toutes les fonctions du viscosimètre sont contrôlées par l'ordinateur. Le DVIII doit être configuré en mode de contrôle externe pour permettre une communication correcte avec le logiciel Rheocalc. Deux courbes sont tracées par le Rheocalc pour vérifier la réussite de l'opération ainsi que la valeur de la viscosité qui est affichée en fonction de la température (Figure 18).



Figure 18 : Viscosimètre ASTMD 4402

#### IV.5. Détermination de la Température de congélation

L'appareil de la figure 19 permet de mesurer le point de congélation ou le point d'écoulement du pétrole brut. Il comporte deux compartiments qui permettent de recevoir le récipient (ou jarre) contenant le produit à analyser. L'appareil est muni de deux (2) thermomètres à Mercure ; l'un est introduit dans son enceinte pour observer la température qui règne et l'autre est introduit dans la jarre de test pour suivre la température de l'échantillon du pétrole brut.

L'opération consiste à chauffer le brut à une température donnée par exemple à 60 °C.

Un thermomètre est placé dans le tube contenant l'huile. Ensuite, l'ensemble est placé dans un milieu contenant de l'eau froide avec une température de 20 °C environ. Le brut commence à se solidifier progressivement. L'opération prend fin lorsque le brut ne peut plus couler. Et grâce au thermomètre nous avons la température de congélation.

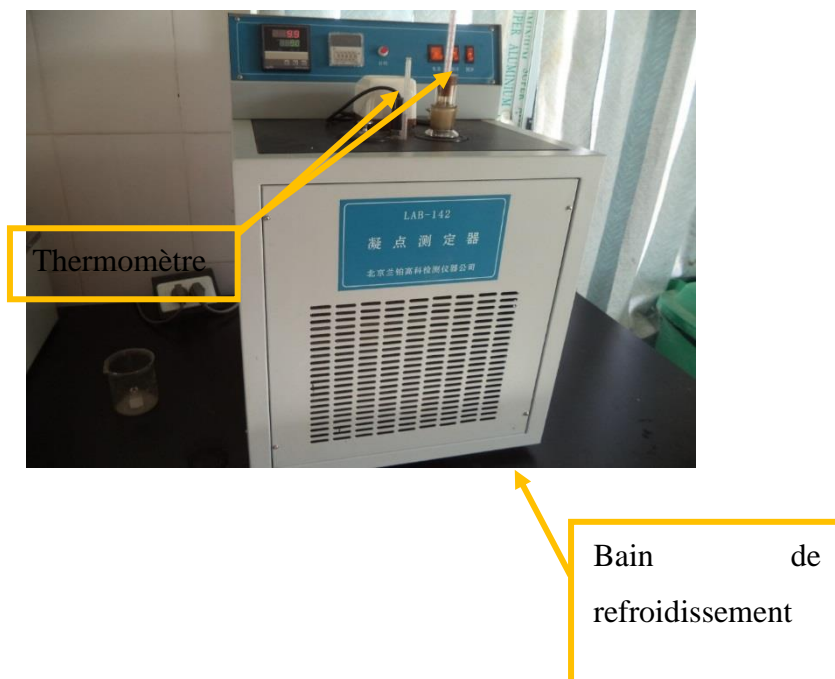


Figure 19 : Appareil de mesure du point de congélation et du point d'écoulement

## IV.6. Analyse de la Fraction SARA

### IV.6.1. Précipitation des asphaltènes

L'huile extraite (20 g) a été mélangée avec du n-heptane (800 mL) dans le rapport de 40 mL de n-heptane à 1 g d'huile brute. Le mélange était soigneusement agité avec un agitateur magnétique et laissé s'équilibrer pendant 48 h (normalement, ce temps est suffisant pour la floculation.). Les échantillons ont été transférés dans des tubes à centrifuger, puis centrifugés à une vitesse de 2000 tr / min pendant 30 min pour obtenir les asphaltènes (fraction insoluble dans le n-heptane) qui était un solide amorphe noir brillant. Les asphaltènes résultants ont été séchés dans une étuve à 105° C pendant 30 minutes et pesés [141].

### IV.6.2. Fractionnement de Maltène

Les huiles brutes désasphaltées (Maltène) ont été fractionnées par chromatographie sur colonne utilisant le gel de silice activée. Les acides gras saturés, aromatiques et les résines ont été élués en utilisant du n-heptane (100 ml), du toluène (100 mL) et un mélange en volume 1 : 1 de dichlorométhane et de méthanol (100 mL) respectivement. Les fractions ont été récupérées après évaporation rotative du solvant. Les fractions hydrocarbonées saturées et aromatiques obtenues ont été soumises à une analyse par chromatographie en phase gazeuse. Le chromatographe en phase gazeuse est muni d'un détecteur d'ionisation de flamme (GC-FID) de type Hewlett-packard®5890 série II (Figure 20). Le FID fonctionne à l'hydrogène et à l'air comprimé. Le gaz vecteur est l'hélium. Des cartouches de charbon actif assurent la filtration du gaz pour éliminer les hydrocarbures non brûlés, l'eau et l'oxygène. La colonne chromatographique est une colonne capillaire type Agilent GC 6860. Il est constitué d'une phase stationnaire constituée de polymère de phényl Methylène équivalent à 5 % de phényl-méthyl polysiloxane.

Le volume d'injection brut était égal à celui de l'hélium utilisé comme phase mobile. Les températures d'injection et de détection étaient 250 °C et 280 °C respectivement. La pression en tête de la colonne est 10 Psi pour un programme de température de 90 °C (2 mn) à 200 °C (5° C/mn). L'identification des hydrocarbures est faite par comparaison des chromatogrammes avec ceux de la littérature [141].



Figure 20 : Chromatographe en phase gazeuse



## CHAPITRE V: PRÉPARATION ET CARACTÉRISATION DE LA MAGNÉTITE

### V.1. Localisation et extraction de la magnétite

Le catalyseur utilisé dans cette étude est de la magnétite collectée sur le massif de l'air au niveau du mont Ofoud [142] (Figure 21). Ces matériaux, ayant jamais fait l'objet d'une étude minéralogique et structurale, ont été caractérisés dans leur état naturel après broyage à des dimensions moyennes de 0,05 mm [6]. Une séparation magnétique a permis d'obtenir le concentré de la magnétite par élimination des impuretés non-magnétiques. Ce travail permettra donc de connaître les propriétés physicochimiques du concentré de magnétite obtenu.

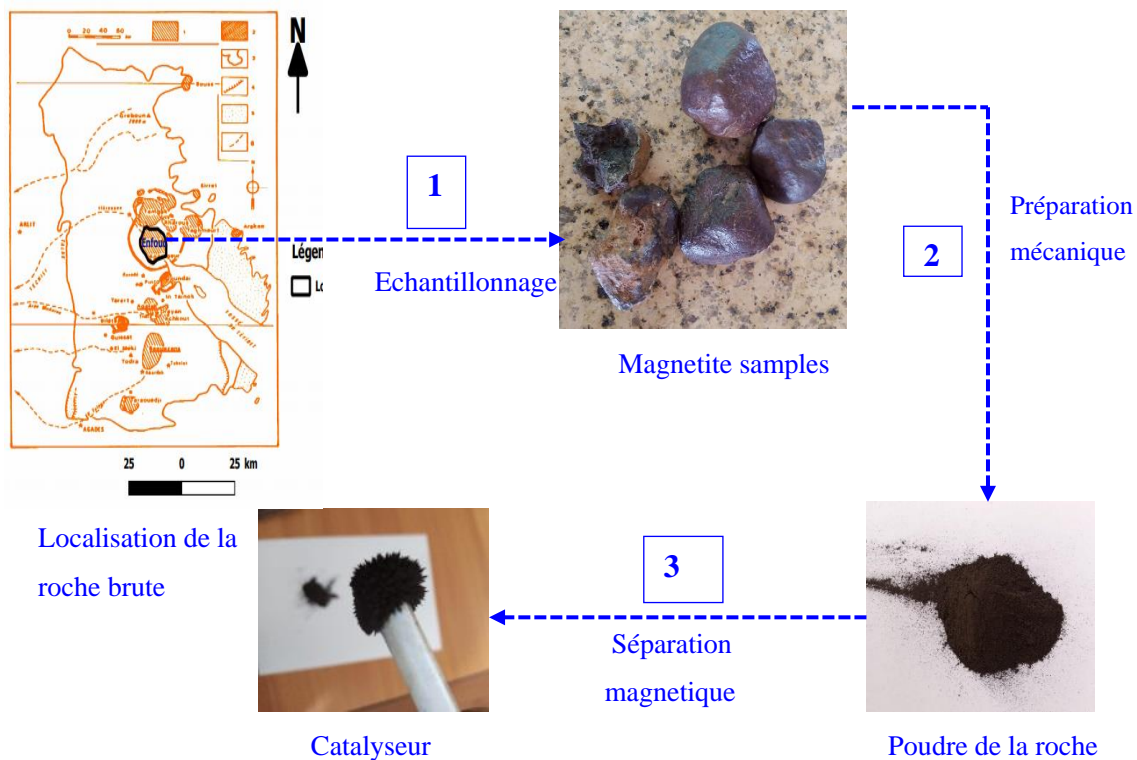


Figure 21 : Localisation [28] et préparation du catalyseur

### V.2. Techniques de caractérisation

Plusieurs techniques peuvent être utilisées pour déterminer la propriété physico-chimique d'une roche riche en magnétite. Parmi ces techniques, on peut citer :

- la fluorescence de rayon X (XRF) pour déterminer sa composition élémentaire ;
- la diffraction de rayon X (DRX) pour déterminer sa composition minéralogique ;
- la spectroscopie infrarouge (IR) pour détecter les groupements structuraux ;

- l'analyse par volumétrie d'adsorption d'azote pour déterminer sa surface spécifique[74,98,143–145].

Six échantillons de magnétite ont été prélevés sur le site. Les trois premiers échantillons notés Mt-1, Mt-2 et Mt-3 ont été lavés à l'eau distillée pour éliminer les impuretés adsorbées à leur surface. Les trois autres Mt-3, Mt-4 et Mt-5 ont été caractérisés dans leur état naturel par XRF pour connaître la composition élémentaire sur site de la roche brut. Après l'analyse de la composition élémentaire, les six échantillons ont été par la suite concassés, broyés et tamisés pour obtenir la poudre de la magnétite avec une granulométrie d'environ 75  $\mu\text{m}$ . Une séparation magnétite en utilisant un aimant nous a permis d'obtenir le concentré de la magnétite (Figure 22). Ce concentré est caractérisé par la fluorescence de rayon X (XRF) pour déterminer sa composition élémentaire, la diffraction de rayon X (DRX) pour déterminer sa composition minéralogique, la spectroscopie infrarouge (IR) pour détecter les groupements fonctionnels, l'analyse par volumétrie d'adsorption d'azote pour déterminer sa surface spécifique et le pH de point de charge nulle pour déterminer le caractère acide ou basique de la surface du catalyseur.

### V.2.1. Analyse de la composition chimique élémentaire

La fluorescence de rayon X (XRF) est la technique utilisée pour déterminer la composition élémentaire échantillons brut de la magnétite du mont Ofoud et du concentré obtenu. Cette technique d'analyse élémentaire permet de déterminer les espèces chimiques contenues dans un échantillon. Le spectromètre Newton XL3T (Figure 22) utilisé est équipé d'une puce RFID (Radio Frequency Identification) permettant à l'analyseur de le détecter facilement et de le convertir en analyseur de pailleasse, d'un stand de mesure (cordon de sécurité) pour éviter le rayon X émis par le XRF. Avec son logiciel embarqué, l'analyseur assure le transfert de données directement sur un ordinateur ou un périphérique de stockage en réseau. Il peut aussi être utilisé pour faire des mesures rapides et précises sur site.

Le principe de cette technique d'analyse basé sur le bombardement de la matière à analyser par le faisceau de rayon X. On obtient donc un spectre de rayon X émis qui présente les pics caractéristiques des différents éléments existant dans l'échantillon. L'analyse du spectre se fait de deux façons :

- analyse dispersive en longueur d'onde ;
- et l'analyse dispersive en énergie.



Les analyses de la composition élémentaire ont été réalisées dans le laboratoire de Génie Civil, Géosciences et Sciences géographiques (UMRI 68). Elles nous ont permis de déterminer la concentration des éléments qui affectent l'activité catalytique de la magnétite.



Figure 22 : Spectromètre à fluorescence de rayon X type Newton XL3T

### V.2.2. Analyse minéralogique

La diffraction des rayons X est la méthode utilisée pour obtenir des renseignements sur la structure du concentré. La technique est basée sur la diffusion des rayons X par la matière. Ce phénomène de diffusion est le résultat d'une interaction entre le faisceau de rayons X et la matière (Figure 23). Les propriétés cristallines de la roche exigent des directions privilégiées au faisceau de rayons X incident. Le processus de diffraction des rayons x par la matière est interprété par la loi de Bragg qui consiste à déterminer les directions selon lesquelles les interfaces des rayons X diffusées sont constructives (pics de diffractions). Elle est exprimée par l'équation XII :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \text{ (XII)}$$

Avec : distance inter-réticulaire exprimée en Å

n : nombre entier correspondant à l'ordre de réflexion

$\lambda$  : longueur d'onde du rayonnement utilisé (nm) lié à nature de l'anti cathode

$\Theta$  : angle de diffraction (°)

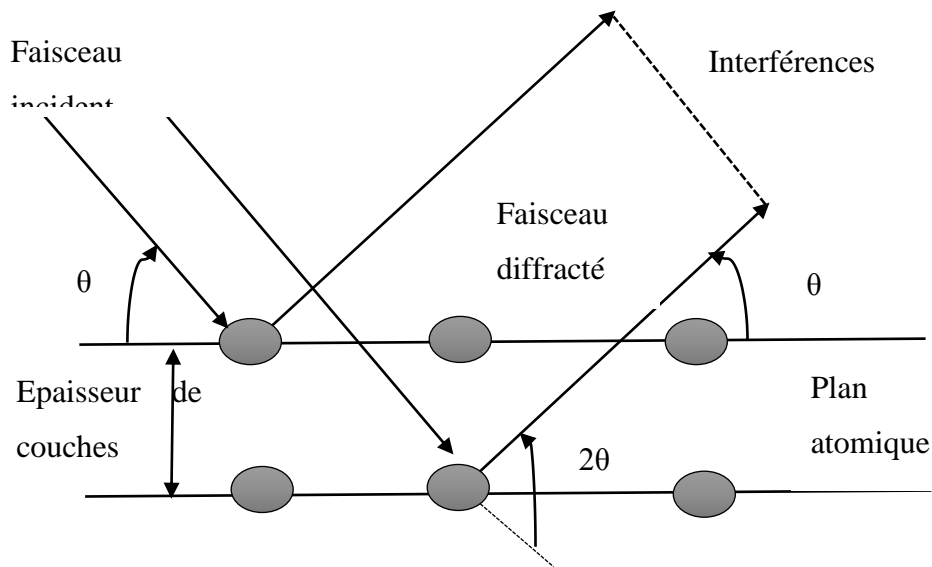


Figure 23 : Schéma représentatif du phénomène de diffraction de rayons X

Des analyses en diffraction de rayons x ont été réalisées sur le concentré de la magnétite. Afin d'identifier la structure cristalline de ce concentré, un échantillon solide a été analysé par diffraction des rayons X (XRD). L'appareil utilisé est le diffractomètre **Anchor** avec le system EMPYREAN (Figure 24). Il permet d'obtenir des raies de diffraction très fines et de récupérer une intensité diffractée importante. Il est constitué d'un générateur, d'un tube à rayons X, d'un goniomètre, d'un détecteur et d'un ordinateur. La source de rayons X était une anode de Co ( $\lambda = 0,179$  nm). Le diffractogramme a été enregistré dans la gamme  $5-74,96^\circ$ , avec un pas de  $0,026^\circ$  et une collection de 3 s par point.

Cette analyse a permis d'identifier les phases minéralogiques présentes dans l'échantillon et d'effectuer une évaluation quantitative de leurs proportions. Ces analyses nous ont permis aussi de déterminer les paramètres cristallographiques et structuraux du concentré de la magnétite. Les résultats obtenus et l'interprétation des spectres ont été analysés à l'aide du logiciel X'pert High Score plus.



Figure 24 : Diffractogramme de rayon X(DRX) **Anchor** avec le system EMPYREAN

### V.2.3. Analyse de la surface spécifique

La détermination de la surface spécifique de la magnétite est une étape incontournable si l'on souhaite connaître son potentiel à adsorber les polluants organiques. Parmi les méthodes les plus utilisées pour déterminer cette surface spécifique, on cite la méthode Brunnauer, Emmett et Teller (BET) basée sur la volumétrie d'adsorption d'azote. Son principe consiste à faire adsorber de l'azote dont les dimensions et l'arrangement des molécules sont connues. La surface spécifique est déterminée à partir de la capacité de recouvrement  $V_m$  en utilisant l'équation XIII :

$$S_{BET} = \frac{a \cdot V_m \cdot N}{W} \quad (XIII)$$

Avec :  $a$  : surface occupée par une molécule d'adsorbat ( $m^2$ ),  $N$  : nombre d'Avogadro,  $W$  : volume occupé par une mole de gaz ( $m^3$ ),  $V_m$  : volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide ( $m^3$ ).

La grandeur  $V_m$  est déterminée à partir de l'équation XIV:

$$\frac{P}{V \cdot (P^0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C \cdot P^0} \cdot \frac{P}{P^0} \quad (XIV)$$

Avec  $P$  : pression d'équilibre à la surface adsorbée,  $P^0$  : pression de saturation à la température d'adsorption,  $V$  : volume du gaz adsorbé ( $m^3$ ),  $C$  : constante d'équilibre caractéristique du système gaz-solide étudié

$V_m$  et  $C$  peuvent être déterminés à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente de courbe représentant en fonction de

Pour la détermination de la surface spécifique de la magnétite, un échantillon de 0,8 g a été dégazé pendant 3 heures à 250 °C. Par la suite, l'échantillon a été connecté à un analyseur de surface multipoints de type Quantachrome NovaWin (Figure 25). Lors de l'analyse, les échantillons ont été immergés dans du  $N_2$  liquide. La surface spécifique a été déterminée par la méthode BET basée sur l'isotherme d'adsorption dans la gamme de pression partielle de 0,04 à 0,32.



Figure 25 : Appareil de volumétrie d'adsorption d'azote automatisé de type Quantachrome NovaWin

#### V.2.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier mesure l'excitation vibrationnelle des atomes autour des liaisons qui les unissent. La zone centrale de l'infrarouge dont les longueurs d'onde varient de 4 000 à 625  $cm^{-1}$  est habituellement explorée. L'absorption d'une radiation infrarouge aura pour effet de faire vibrer les liaisons chimiques, modifiant ainsi les distances interatomiques et les angles normaux des liaisons. On distingue deux modes de vibrations : les vibrations d'élongation (stretching), dites vibrations de valences. Elles sont observées dans le domaine d'énergie élevée. Ces vibrations ont lieu quand deux atomes se rapprochent ou s'éloignent périodiquement le long de leur axe commun. Les vibrations de déformations (bending) quant à elles correspondent à une modification de l'angle de liaison [99,146]. Dans ce travail, nous avons utilisé cette méthode pour l'analyse minéralogique de la roche brute riche en magnétite.

### V.2.5. Détermination de pH de point de charge nulle

Une série de six solutions (6) contenant chacune, 0,68 g/L de magnétite et NaCl (0,01 M) a été préparée. Par addition de HCl et NaOH (0,1 M), le pH de chaque solution est ajusté en faisant varier le pH de 2 à 12 par pas de 2. Après un temps d'agitation de 24 h à la température ambiante, le contenu de chaque réacteur est filtré à l'aide d'une membrane filtrante de 0,45  $\mu\text{m}$ . Le pH de chaque solution est alors mesuré. Le  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  est défini comme étant le pont d'intersection entre la courbe  $\text{pH}_{\text{initial}}=\text{pH}_{\text{final}}$  et de la première bissectrice [147]. Le résultat pour la magnétite du mont Ofoud est présenté à la figure 3,2. Le pH de point de charge nulle de la magnétite du mont Ofoud est 7,5. Cette valeur est similaire à celle obtenue par He et al.,[22].

## CHAPITRE V: OXYDATION DU PÉTROLE BRUT

---

### V.1. Choix de l'acide

D'après les travaux de Klamerth *et al.*, [148], la dégradation des composés organiques au cours de la réaction Fenton hétérogène dépend de plusieurs paramètres. Il s'agit, du pH, du type d'acide, de la concentration du peroxyde d'hydrogène, de la dose du catalyseur, de la température, et de la granulométrie du catalyseur. Pour choisir les conditions optimales de la dégradation du pétrole brut, les effets du type d'acide (acide chlorhydrique, acide sulfurique) et de l'acidité, de la concentration de la magnétite et du peroxyde d'hydrogène ont été étudiés.

Le rôle de l'acide est de libérer les radicaux hydroxyles piégés à la surface du catalyseur. D'après les travaux de plusieurs auteurs, le type d'acide choisi a une influence sur la dégradation des polluants organiques [21,130,149,150]. L'utilisation de ces acides génère d'une part des radicaux moins efficaces que les radicaux hydroxyles et d'autre part des protons  $H^+$  qui consomment les radicaux hydroxyles [129]. Dans cette partie, les effets de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfurique sur la dégradation du résidu du pétrole brut dans le procédé Fenton hétérogène ont été étudiés. Les propriétés de ces acides sont présentées dans le tableau VIII. Cette étude nous permet de connaître lequel des acides à choisir pour la suite de l'expérience. Pour examiner les effets des acides chlorhydriques et de l'acide sulfurique sur la vitesse d'oxydation du pétrole brut, des séries d'expériences ont été réalisées à pH 3,2 et 6,5. La valeur du pH a été ajustée à l'aide du pH-mètre Cyberscan 510.

Tableau VIII : Produits chimiques utilisés au cours de la dégradation

Rôle	Produits	Masse molaire [g·mol <sup>-1</sup> ]	Masse volumique	Pureté [%]	Origine
<b>Oxydant</b>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	34,01	1,11 kg/L	33 % W/V dans l'eau	<b>PanReac AppliChem</b>
<b>Acide</b>	Acide sulfurique	98	1,84 kg/L	98	<b>Fisons Scientic Equipment A.R. grade</b>
	Acide chlorhydrique	63,01	1,33 kg/L	52,5	<b>Normapur NICHT DIREKTEM</b>
<b>Inhibiteur</b>	HNa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	177,99	2,1 kg/L	99	
	KI	166,1			<b>Panreac</b>
	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	174,18			<b>Scharlau</b>

Ces pH sont choisis, car selon certains auteurs [151], la dégradation est plus importante en milieu acide pendant que d'autres soutiennent que celle-ci est efficace en milieu quasiment neutre [4,22,152]. Un rapport molaire peroxyde d'hydrogène/magnétite de 10 a été préalablement choisi pour suivre la décomposition du polluant au cours du temps. Cela nous a permis de fixer le temps requis pour une dégradation maximale. Par la suite, les effets de la concentration du peroxyde d'hydrogène pour des rapports molaires peroxyde d'hydrogène/magnétite égaux à 5, 10 et 15 ont été étudiés pour ce temps de réaction maximale. En se référant aux travaux antérieurs, il existe une plage de concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nécessaire à la dégradation des composés organiques [4], [5], [93], [102]. En effet, une concentration trop faible conduit à une réduction de la vitesse de réaction, une concentration trop élevée conduit

les radicaux hydroxyles à réagir préférentiellement avec  $H_2O_2$  plutôt qu'avec le polluant selon Bacardit *et al.*, [131]. Les rapports  $n(\text{oxyde de fer}) / n(H_2O_2)$  utilisés sont dans le Tableau VIII. Les données de l'expérience choisies en se basant sur la littérature sont représentées dans le tableau VIII.

Tableau IX : Données de l'expérience de choix de l'acide

pH	Produits	Quantité
	[Mt]	0,68 g/L
3.2	$n(H_2O_2) / n(Mt)$	5 ; 10 ; 15
	Acide sulfurique	
	Mt	0,68 g/L
3.2	$n(H_2O_2) / n(Mt)$	5 ; 10 ; 15
	Acide chloridrique	
	Mt	0,68g/L
6.5	$n(H_2O_2) / n(Mt)$	5 ; 10 ; 15
	Acide sulfurique	
	Mt	0,68g/L
6.5	$n(H_2O_2) / n(Mt)$	5 ; 10 ; 15
	Acide chlorhydrique	

## V.2. Recherche de la dose requise de la magnétite pour la dégradation du polluant en milieu acide sulfurique

Après le choix de l'acide, la suite de notre étude porte sur le choix de la concentration maximale du catalyseur qu'il faut pour la dégradation maximale du polluant en 48 heures. Pour ce faire, les réactions d'oxydation ont été réalisées à la température ambiante dans des béchers de 250 ml, car la température ambiante de la salle reflète celle du milieu extérieur sous nos tropiques. Une solution S1 de 1 litre contenant 1000 mg du pétrole brut a été préalablement préparée.



Après agitation, la solution est analysée pour déterminer le pH, le COT et l'index d'hydrocarbures à l'instant initial. Étant donné que l'huile et l'eau ne sont pas miscibles, une petite quantité de monoglycéride (2,5 mmol/L [153]) a été ajoutée à la solution pour former l'émulsion huile-eau. Du  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a été utilisé aussi pour pallier cet inconvénient ( voir Aziz *et al.*, [154]). Pour déterminer la masse du catalyseur nécessaire pour une meilleure oxydation, trois solutions (S1) ont reçu respectivement 0 g, 0,6 g et 0,9 g de magnétite à 0,075 mm de granulométrie. Les mélanges obtenus ont été agités pendant 1 heure pour assurer la formation de la suspension contenant le polluant et le catalyseur, suivi de l'ajout de la dose de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Des prélèvements réguliers sont effectués pour suivre la dégradation du pétrole brut au cours du temps par la détermination de la variation du COT. Pour chaque prélèvement effectué, le pH est mesuré et le catalyseur séparé de la solution par utilisation d'un aimant. Le catalyseur obtenu est ensuite séché à environ 110 °C dans une étuve pendant 24 h. Le produit séché est ensuite pesé pour connaître la quantité de magnétite qui peut être recyclée. Compte tenu du caractère récalcitrant du pétrole brut, l'oxydation est poursuivie pendant 48 h durant lesquelles des échantillons sont prélevés et analysés. La même durée de dégradation et les mêmes intervalles de prélèvement sont utilisés pour le choix d'autres paramètres qui influencent l'oxydation catalytique de ce polluant issu du pétrole brut.

### V.3. Analyse des produits de l'oxydation

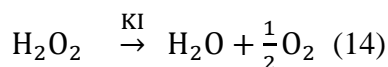
Les produits d'oxydation ont été analysés par la chromatographie en phase gazeuse (GC-FID) et par **dosage du Carbone Organique Total (COT)**. L'analyse chromatographique a permis de calculer l'indice d'hydrocarbure (IH) dans la solution oxydée selon l'équation XV :

$$\text{IH} = \frac{\text{Surface spécifique}_t}{\text{Surface spécifique}_{t_0}} \quad (\text{XV})$$

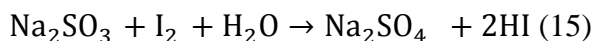
#### V.3.1. Analyse de la minéralisation par dosage du Carbone Organique Total

La détermination de la variation du COT permet de suivre la minéralisation du pétrole brut. Avant d'analyser les échantillons prélevés, il faut arrêter la réaction d'oxydation pour répondre aux exigences liées à l'étude de la cinétique de dégradation. Après chaque temps de réaction, la magnétite résiduelle est séparée de la solution prélevée par utilisation d'un aimant. Un inhibiteur composé de d'acide phosphorique (0,05mol/L), du KI ( 0,1mol/L),  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (0,1mol/L) , est ensuite ajouté à la solution prélevée [20].

Les phosphates permettent de précipiter le fer dissous en formant  $\text{FePO}_4$  qui est insoluble dans l'eau. Le KI transforme  $\text{H}_2\text{O}_2$  en  $\text{H}_2\text{O}$  selon l'équation 14 :



Le  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  réduit l'iode formé selon l'équation 15 :



L'analyseur du carbone organique total (COT) ou COT-mètre Multi N/C (Figure 26) utilisé, permet de mesurer le carbone total (CT), le carbone inorganique (CI) et affiche le carbone organique total (COT) qui est la différence de deux grandeurs (CT-CI). Il est muni d'un module liquide (Analytics Jena) qui utilise le principe de la combustion catalytique à haute température.

### V.3.1.1. Principe du dosage

L'échantillon d'eau contenant des composés carbonylés est introduit dans un tube chauffé à 680 °C qui contient un catalyseur agissant comme oxydant. Ces réactions de pyrolyse et d'oxydation de l'échantillon se produisent en présence d'un gaz porteur (air de qualité ultra-pure) qui sert simultanément d'oxydant. Deux méthodes de détermination du COT et du carbone organique dissous (COD) dans les eaux sont possibles : la méthode COT et la méthode NPOC (Carbone Organique Non Purgeable). Dans cette étude seule la méthode de COT sera utilisée.

### V.3.1.2. Méthode COT

Dans cette méthode, la concentration en carbone organique de l'échantillon (CT) est tout d'abord déterminée en transformant la totalité du carbone de l'échantillon en  $\text{CO}_2$ . Pendant que l'analyse du CT se termine, une deuxième prise d'essai de l'échantillon est prélevée et envoyée directement dans le réacteur contenant de l'acide phosphorique ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) en excès et à l'intérieur duquel barbote un gaz vecteur. Le carbone inorganique total des carbonates et des hydrogénocarbonates est alors transformé en  $\text{CO}_2$ . Le carbone inorganique total (CIT) de l'échantillon est représenté par le total du  $\text{CO}_2$  formé et du  $\text{CO}_2$  dissous. La concentration en COT est obtenue par soustraction de la valeur de CT et de CIT de l'échantillon. Le carbone organique dissous est déterminé dans les mêmes conditions après avoir filtré l'échantillon sur une membrane filtrante, de porosité 0,45  $\mu\text{m}$ , préalablement lavée à l'eau très chaude pour éliminer les substances adhérentes organiques. Néanmoins, la teneur en carbone du filtrat doit être déterminée et prise en compte.

La détermination de COT et COD a lieu dans l'analyseur selon la méthode différentielle, que l'on peut décrire par les équations suivantes XVI et XVII:

$$\text{COT} = \text{CT} - \text{CIT} \quad (\text{XVI})$$

$$\text{COD} = \text{CT} - \text{CIT} \quad (\text{XVII})$$



Figure 26 : COT-mètre Multi N/C

#### V.4. Étude de la dégradation du pétrole brut par le plan d'expériences

L'objectif principal d'un plan d'expériences est de déterminer, avec un minimum d'expériences et pour une gamme donnée, les effets de différents paramètres ou facteurs  $X_i$  et de leurs interactions sur une grandeur d'intérêt du procédé  $Y$ , appelée réponse.

Dans cette partie, le plan d'expérience a été utilisé pour étudier l'influence du pH, de la concentration du peroxyde d'hydrogène et de la concentration du catalyseur ainsi que de leurs interactions sur l'efficacité de dégradation du polluant. Les facteurs ont été choisis pour obtenir les rapports molaires oxydant /catalyseur égal à 5 (niveau bas) et à 10 (niveau haut) en fixant la dose de magnétite à 0,68 g/L. Ces deux niveaux représentent les valeurs pour lesquelles le peroxyde d'hydrogène est largement en excès ( $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{Mt}) = 10$ ), et celles pour lesquelles les deux concentrations molaires sont comparables ( $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{Mt}]_0 = 2$ ). Ces valeurs correspondent aux concentrations massiques du peroxyde d'hydrogène et du fer du Tableau IX suivant. En effet, un rapport molaire oxydant /catalyseur de l'ordre de 10 semble le plus judicieux en théorie [132].

Le pH de point de charge nul de la magnétite est d'environ 7,5. Lorsque le pH de la solution est proche de cette valeur, l'espèce  $\equiv\text{Fe(II,III)OH}$  devient dominant alors qu'en milieu acide la protonation des hydroxyles de surface donne  $\equiv\text{Fe(II,III)OH}_2^+$  (A pH inférieur ou égal à 2,) comme espèce de surface dominante. Les travaux de He et al. [22] ont montré que la présence d'hydroxydes de surface  $\equiv\text{Fe(II, III) OH}$  favorise l'adsorption de  $\text{H}_2\text{O}_2$  sa conversion en  $\text{H}_2\text{O}$  et en oxygène plutôt qu'en  $\text{OH}^\cdot$ . Par conséquent, en dessous de pH 2 la réaction est limitée par la formation des complexes ferriques  $\equiv\text{Fe(II, III) OH}_2^+$  et  $\text{Fe(OH)(OOH)}^+$  et par l'augmentation du rôle piègeur des radicaux hydroperoxydes. Par ailleurs, la formation des complexes ferriques au-delà du pH au point de charge inhibe également la réaction [132].

Partant de ces constats, le pH proche de la neutralité (6,5) a été choisi pour le niveau haut et 3,2 pour le niveau bas. Les paramètres fixés sont : la température 25 °C, le temps de réaction à 48 h, la concentration massique du polluant traité à 1000 mg/L et la vitesse agitation à 200 trs/min. La réponse caractéristique du système (Y) est la dégradation du polluant estimé par la réduction du COT.

Tableau X : Domaine expérimental

Variables réelles	Variables centrées réduites	Niveau bas	Niveau haut
		-1	1
$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (g/L)	$x_1$	0,5	1
$[\text{Mt}]$ g/L	$x_2$	0,2	0,68
pH	$x_3$	3,2	6,5

**V.4. 1.**

**Choix du plan d'expériences**

Après avoir choisi l'acide à utiliser et la concentration maximale du catalyseur, nous allons déterminer les paramètres nécessaires pour une oxydation optimale. L'acide choisi pour la suite de l'expérience est l'acide sulfurique. Dans notre cas, l'objectif étant de réduire le COT, nous choisirons YCOT son taux de conversion comme réponse (Y). L'information obtenue permet de savoir quels facteurs et/ou combinaisons de facteurs sont statistiquement significatifs. Le modèle retenu doit aussi permettre une bonne description des évolutions de la grandeur sélectionnée (ici YCOT). La validation du modèle passe donc par des techniques statistiques,

dont l'analyse de variance ANOVA la réponse caractéristique utilisée est la variation du % COT pour 48 heures d'incubation donnée par l'équation XVIII :

$$\%COT = \frac{X_{COT0} - X_{COTt}}{X_{COT0}} \text{ (XVIII)}$$

Nous allons étudier la variation du % COT en choisissant deux niveaux pour chaque variable (chaque facteur).

Ayant trois facteurs prenant chacun deux niveaux, et comme on pense que le modèle du premier degré avec interactions (modèle PDAI) (Équation 17) est suffisant pour expliquer les résultats, il convient de choisir un plan factoriel complet  $2^3$ .

#### V.4.2. Matrices de Planification du plan factoriel

La Matrices de Planification (Tableau XI) pour le plan factoriel a été générée par le logiciel NEMROD-W LAPRAI 9901.

Tableau XI : Matrice de Planification pour le plan factoriel  $2^3=8$  Essais

N° des Essais	Variables réelles			Variables codées		
	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	[Mt]	pH	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	[Mt]	pH
	(g/L)	(g/L)		(g/L)	(g/L)	
<b>1</b>	1	0,68	6,5	+1	+1	+1
<b>2</b>	1	0,2	6,5	+1	-1	+1
<b>3</b>	0,5	0,68	6,5	-1	+1	+1
<b>4</b>	0,5	0,2	6,5	-1	-1	+1
<b>5</b>	1	0,68	3,2	+1	+1	-1
<b>6</b>	1	0,2	3,2	+1	-1	-1
<b>7</b>	0,5	0,68	3,2	-1	+1	-1
<b>8</b>	0,5	0,2	3,2	-1	-1	-1

### V.5. Détermination de la composition du pétrole et du résidu de l'oxydation

Afin de déterminer la composition du polluant (pétrole brut) avant et après oxydation, des analyses par chromatographie en phase gazeuse ont été réalisées. Les données de l'expérience sont représentées dans le Tableau XII.

Tableau XII : Méthodes utilisées en GC-FID pour du pétrole et du résidu de l'oxydation

Paramètre	Méthode (pétrole brut)	Méthode (Résidu du pétrole brut)
Taux d'injection de l'hélium (ml/mn)	4	4
Détecteur de température et de débit	H <sub>2</sub> : 40 mL.min <sup>-1</sup> Air: 450 mL.min <sup>-1</sup>	H <sub>2</sub> : 40 mL.min <sup>-1</sup> Air: 450 mL.min <sup>-1</sup>
Gradient de température (°C/min)	6,00	6,00
Température finale (°C)	300,00	300,00
Temps de rétention total (min)	120	120

Les échantillons du pétrole et du résidu oxydé sont d'abord introduits dans un injecteur pour être volatilisés. Les gaz obtenus sont transportés par de l'hélium dans une colonne de chromatographie. Dans cette colonne, les molécules sont séparées en fonction de leurs températures d'ébullition et leurs polarités.

### V.6. Recyclage du catalyseur

Un des avantages de l'utilisation de la magnétite comme catalyseur dans le procédé Fenton hétérogène est sa stabilité, ce qui rend possible sa réutilisation. Des Essais de recyclage ont été réalisés après l'obtention des paramètres optimaux de la réaction. À la fin de l'expérience à pH = 6,5 ; [Mt] = 0,68 g/L et [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 1g/L, une séparation magnétique a permis de récupérer la magnétite. Après chauffage à l'étuve (Figure 27a) pendant 24 h, le produit obtenu est pesé à l'aide d'une balance de type Sartorius. La même expérience est reprise avec la magnétite

recupère pour évaluer sa stabilité catalytique. À la fin de l'expérience, la magnétite résiduelle est analysée par DRX pour connaître sa nouvelle composition minéralogique et par ICP-MS (Figure 27b) pour connaître la quantité du fer dissous.



Figure 27 : Etuve programmable(a) et appareil ICP-MS(b)

## **TROISIEME PARTIE : RESULTATS ET DISCUSSION**



## CHAPITRE VI: CARACTERISTIQUE DE LA MAGNETITE

### VI.1. Composition élémentaire

Le résultat de l'analyse XRF est présenté dans le Tableau XIII et XIV. La teneur en fer dans les six échantillons bruts varié de 52,45 % à 76, 94 %. Cette variation peut être liée à la présence des impuretés à la surface de certains échantillons de la magnétite. Il s'agit des échantillons 3, 4 et 5 qui ont des teneurs élevées en silice et en aluminium (voir tableau XIII). Il peut ainsi s'agir des minéraux argileux adsorbés à la surface de la magnétite. Pour produire un catalyseur riche en magnétite, une séparation magnétique en utilisant un aimant nous a permis de produire le concentré de la magnétite. Le résultat de l'analyse XRF du produit obtenu après séparation magnétique est présenté dans le Tableaux XIV.

Tableau XIII : Résultats de l'analyse XRF des échantillons du catalyseur brut

Échantillon	Mt-1	Mt-2	Mt-3	Mt-4	Mt-5
Unité	Pourcentage (%)				
<b>Ni</b>	0,03	1,01	0,02	0,02	0,04
<b>Co</b>	0,11	0,07	0,10	0,07	0,11
<b>Fe</b>	7,28	52,45	61,51	52,45	61,05
<b>Mn</b>	0,34	0,15	0,18	0,31	0,17
<b>Cr</b>	0,14	0,53	0,07	0,05	0,07
<b>V</b>	0,13	0,05	0,06	0,04	0,08
<b>Ti</b>	0,19	0,21	0,42	0,55	0,23
<b>Ca</b>	1,23	1,53	0,31	0,68	1,45
<b>K</b>	0,39	0,52	0,50	0,28	0,38
<b>Al</b>	13,58	9,89	21,33	16,24	20,98
<b>Si</b>	9,28	22,66	13,11	27,32	11,66
<b>Mg</b>	3,56	10,12	2,03	1,72	3,22
<b>Total</b>	98,83	99,18	99,65	99,72	99,43

L'analyse XRF du produit obtenu après séparation magnétique montre une teneur élevée en fer (97,09 % considéré comme  $Fe_3O_4$ ) dans la poudre de la roche, indiquant une teneur élevée probable en magnétite et une faible teneur en impuretés. Elle est ainsi composée majoritairement de fer avec des éléments traces métalliques (Titane (Ti), du Nickel (Ni), de Cobalt (Co), de Manganèse (Mn), d'aluminium (Al), de magnésium (Mg) et du silicium (Si)). Ces éléments font partie de ceux trouvés dans la magnétite naturelle par Razjigaeva *et al.*, [11].

La séparation magnétite a permis d'éliminer l'essentiel de silicium, d'aluminium et de calcium contenus dans la roche brute favorisant ainsi une augmentation du pourcentage à 97,09 % du fer. Des études antérieures sur les magnétites synthétiques ont démontré que la présence des éléments traces affecte considérablement l'activité catalytique de la magnétite. Par exemple, l'incorporation de Mn, Co, V et Cr améliore l'activité du catalyseur hétérogène [75,76,155]. De même, Baldrian *et al.*, [38] ont constaté que la magnétite dopée avec Co, Cu ou Mn permettait l'oxydation efficace de divers colorants synthétiques, en maintenant son activité lors d'essais successifs. Ils ont conclu que la présence de Mn et Co favorise la décomposition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en radicaux HO<sup>•</sup> et accélère le transfert d'électrons donnant lieu à une régénération plus efficace de Fe (II). La composition élémentaire de cette roche prouve qu'elle peut être efficace dans l'oxydation des composés organiques. Certaines études ont montré que la présence de Nickel peut réduire l'activité catalytique de la magnétite [78]. Dans la magnétite caractérisée dans cette étude, sa teneur est très faible.

Tableau XIV : Analyse XRF du concentré de la magnétite

Elément	Roche brut		Après séparation magnétique	
	ppm	Pourcentage (%)	ppm	Pourcentage (%)
Ni	2007,27	0,24	2176,11	0,33
Co	1331,53	0,16	1502,37	0,22
Fe	622636,38	76,28	622805,22	97,09
Mn	168,84	0,17	337,68	0,02
Ti	4154,81	0,29	23206,76	0,64
Al	83817,88	10,26	4323,65	0,65
Si	76441,95	9,36	<LOD358,82	-
Mg	26177,01	3,20	2177,01	0,33
<b>TOTAL</b>	<b>816228,85</b>	<b>100</b>	<b>632475,84</b>	<b>100</b>

## VI.2. Propriétés structurales

La structure cristalline et les paramètres unitaires du concentré de la magnétite ont été étudiés à température ambiante à l'aide d'un diffractomètre de rayon X model Empyréal. Le diffractogramme de la magnétite de mont Ofoud est présenté sur la figure 28.

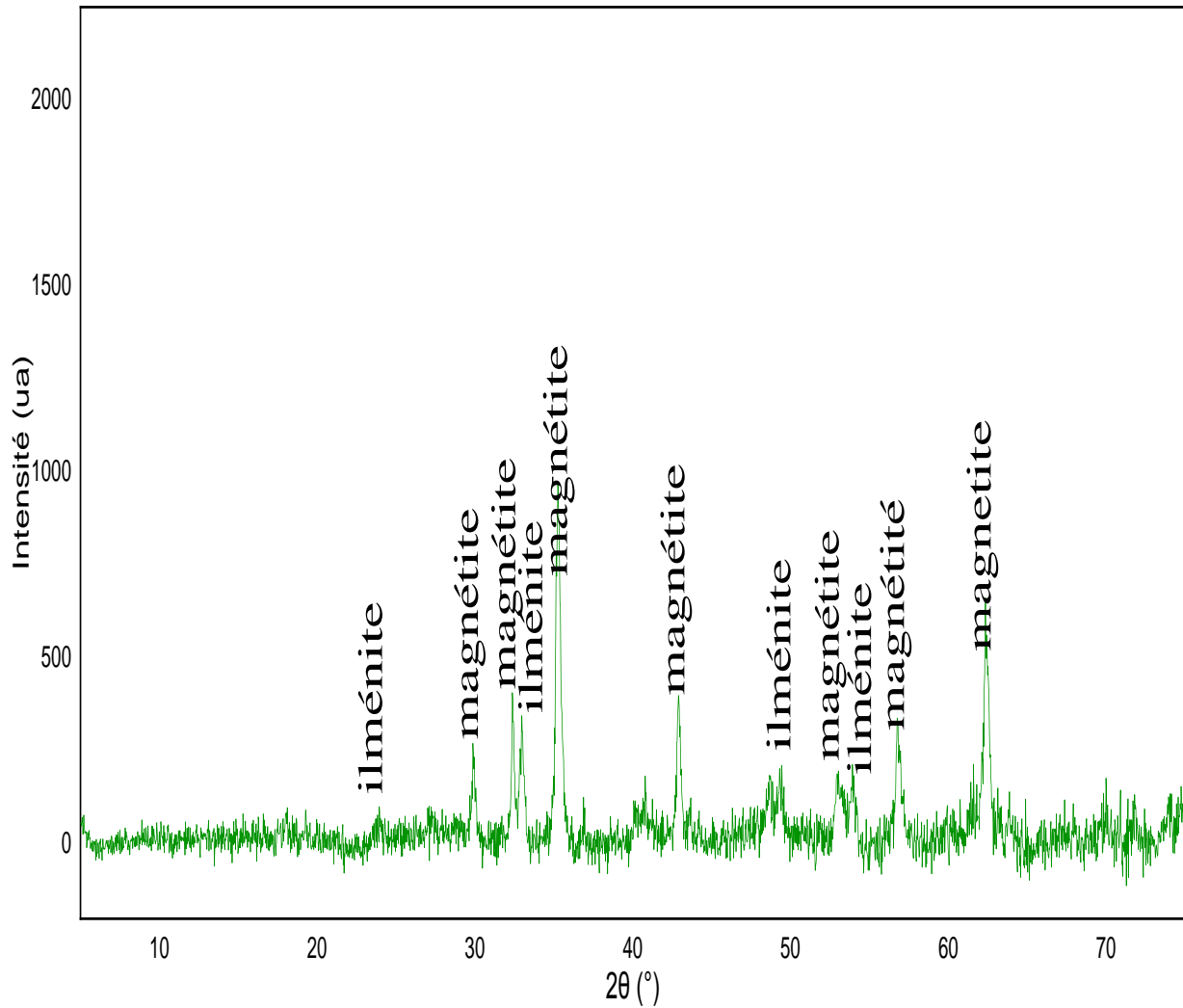


Figure 28 : Diffractogramme de la magnétite de mont Ofoud

Le diffractogramme de la magnétite est caractérisé par plusieurs réflexions (Figure 28), la plus intense se produit à la Position [ $2\theta$ .] = 43,1763 (Tableau XV).

Tableau XV : Liste des pics

Pos.[°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left[°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
30,2029	688,54	0,0768	2,95912	25,59
35,5479	2464,73	0,1279	2,52549	91,61
37,1976	175,02	0,1535	2,41719	6,51
43,1763	2690,55	0,0768	2,09533	100,00
53,5625	215,38	0,1535	1,71097	8,00
57,0436	1345,94	0,0768	1,61455	50,02
62,6333	1254,93	0,0936	1,48201	46,64
71,1103	136,10	0,3070	0,3070	5,06

Les dimensions résultantes de la maille correspondent à  $a$  (Å)=  $b$  (Å)=  $c$  (Å)= 8,3740. Sa densité de 5,24 g/cm<sup>3</sup> est conforme à celle obtenue par Néron et *al.*,[83] (Tableau XVII). Avec 64 % de magnétite, le résultat de l'analyse DRX prouve que la magnétite naturelle du mont Ofoud est d'une grande pureté (Tableau XVII).

Tableau XVI : Liste minéralogique

Formule chimique	Ref.Code	Score	Nom
<b>Fe<sub>24</sub>O<sub>32</sub></b>	96-900-5839	64	Magnétite
<b>Fe<sub>6</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>18</sub></b>	96-901-0916	34	Ilmenite

Tableau XVII : Paramètres crystallographiques

Paramètre mesuré	Valeur obtenue
Arrangement de la maille élémentaire	Cubique
Numero d'espace du groupe	227
Paramètres de maille	$a$ (Å)= $b$ (Å)= $c$ (Å)= 8.3740 $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	5,24
Volume de la cellule ( 10 <sup>6</sup> Pm <sup>3</sup> )	587,22

La figure 28 montre des pics de diffraction intenses et nettes attestant un degré de cristallisation assez élevé [156]. Le résultat de l'analyse DRX montre qu'elle est constituée de deux phases cristallines (ilménite et magnétite) malgré la présence des éléments traces obtenus par analyse XRF. On note 34 % d'ilménite et 64 % de magnétite (Tableau XVI). La présence de deux phases peut s'expliquer par le fait que dans la magnétite naturelle, les cations divalents (Co, Ni, Zn, Cu, Mn, etc.), les cations trivalents (Al, V, Cr, etc.) et tétravalents (Ti) peuvent se substituer de manière isomorphe aux cations de fer sans modifier la structure spinelle inverse [69,70]. La maille élémentaire est un arrangement cubique à face centrée avec comme angle  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ . Son groupe d'espace cubique est Fd-3m avec comme numéro d'espace 227 [81].

### VI.3. Surface spécifique

La surface spécifique, le volume des pores et la taille des pores ont été résumés dans le tableau XVIII et la figure 29 [23].

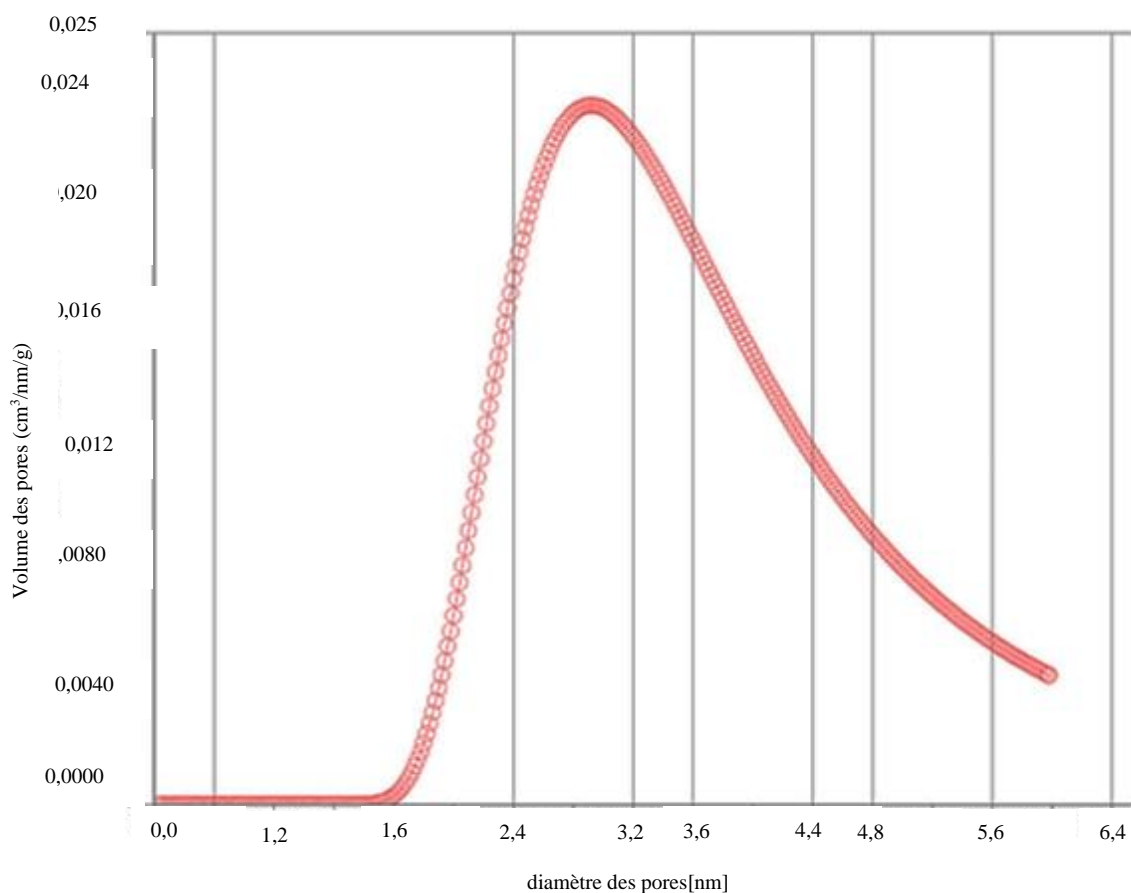


Figure 29 : Diamètre des pores

Tableau XVIII : Surfaces spécifique de la magnétite du mont Ofoud

Méthode	S (m <sup>2</sup> /g)	Volume des Pores (cm <sup>3</sup> /g)	Dimension des pores (nm)
Single point BET	43,20		
Multi Points BET	69,74		
Langmuir surface	36,44		
T method external	79,90		
BJH method cumulative adsorption	85,12	0,04	2,131
DH method cumulative adsorption	69,74	0,04.	2,13
DR method micropores	75,55	0,02	6,18
DFT	16,82	0,01	2,920

Les matériaux microporeux comme la magnétite broyée sont largement utilisés dans les procédés environnementaux et l'industrie chimique en raison de leur grande surface, de leur capacité d'adsorption élevée et de leur sélectivité de forme en catalyse [20,99,103]. Comme on peut le voir, de nombreuses méthodes ont été utilisées pour déterminer la surface, le volume des pores et la taille des pores. Parmi ces méthodes, BET est la plus populaire qui a été prouvée avec succès dans l'évaluation de la surface spécifique des matériaux.

La valeur relativement élevée de 69,742 m<sup>2</sup>/g obtenue par adsorption d'azote sur la poudre de la magnétite est similaire à celle obtenue par Gorski et al., [157] pour une magnétite synthétique. Comparativement à la surface spécifique de la magnétite pure obtenue par plusieurs auteurs, cette surface est relativement élevée [88,124] [24]. La valeur élevée est peut-être liée à la présence du titane dans la magnétite, car elle est approximativement égale à celle de la titan magnétite obtenue par Zhong *et al.*, [23]. Au cours du procédé Fenton hétérogène, la réaction entre l'ion ferreux et l'ion ferrique avec le peroxyde d'hydrogène se produit à la surface du

catalyseur [87]. La surface spécifique élevée de la magnétite broyée peut ainsi favoriser l'oxydation des composés adsorbés. La distribution cumulative de la taille des pores pour la magnétite est illustrée à la Figure 29. Elle montre que les pores varient de 1,6 à 6,0 nm. Le diamètre moyen des pores estimé à partir de la position du pic est d'environ 2,8 nm [158]. La majorité du volume des pores se trouve dans la gamme mésoporeuse (2 à 10 nm) [159].

#### VI.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La figure 30 présente le spectre infrarouge de la magnétite. Les pics situés à  $89,180\text{ cm}^{-1}$  et  $83,011\text{ cm}^{-1}$  sont attribués à la vibration d'élongation de ferrite Fe-O [20]. Le pic dans la région  $4649.1\text{ cm}^{-1}$  peut également être corrélé avec les différentes molécules d'eau existante dans la magnétite.

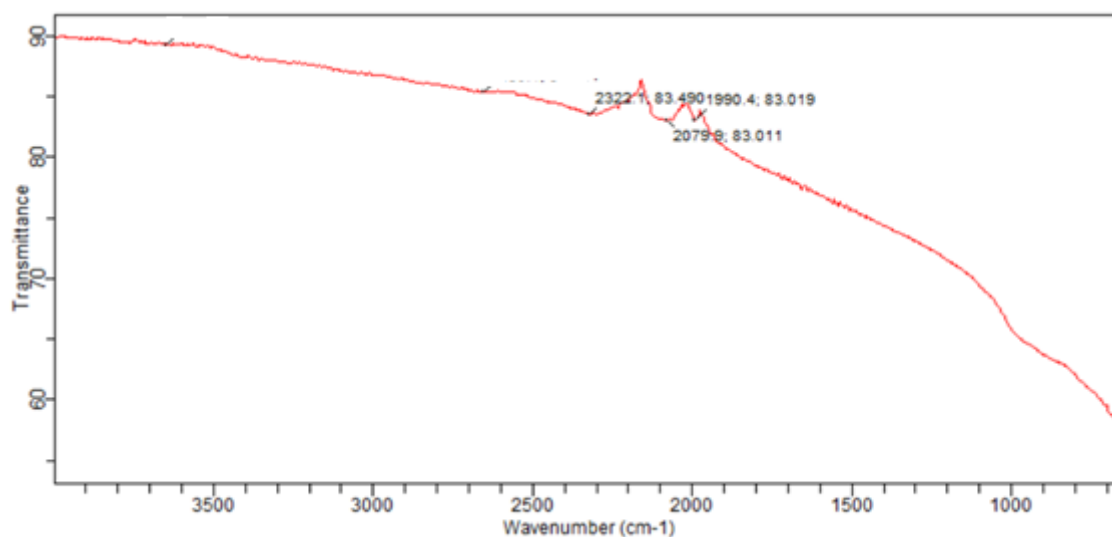


Figure 30 : Spectre infrarouge de la magnétite.

## CHAPITRE VII: CARACTERISTIQUES PHYSIQUES ET CHIMIQUES DU RESIDU DU PETROLE BRUT

### VII.1. Composition

La caractérisation du pétrole brut permet d'étudier son devenir dans le milieu naturel et les paramètres qui influencent son oxydation [19]. Les propriétés physico-chimiques qui influencent la teneur des contaminants dans une composante environnementale sont :

- la composition ;
- la densité (les huiles légères sont transportées facilement par l'eau.) ;
- la viscosité ;
- la volatilité qui détermine la quantité des composés volatils et semi-volatils ;
- le point d'écoulement, le point de congélation .

Le fractionnement SARA et l'analyse chromatographique ont été utilisés pour déterminer respectivement les différents groupes hydrocarbures et la répartition de n-alcanes contenus dans le résidu du pétrole brut déversé. Les résultats sont présentés dans les tableaux XIX, et sur la figure 31.

*Tableau XIX : Propriétés chimiques du pétrole brut*

Paramètre	Résultat	Type	Critère de classification	de méthode
<b>Teneur en Wax %</b>	24,8	Teneur élevée en wax	% > 10% élevée	teneur UOP 36
<b>Pourcentage de Fer</b>	0,2			
<b>Masse (NaCl (mg))</b>	10,5			
<b>Teneur en eau (%)</b>	0,500			ASTM D 4006
<b>Teneur en soufre (%)</b>	0,102	Pétrole doux	Pétrole brut: avec teneur en S <0,5 % est qualifié de doux (Pétrole brut: teneur en S de 0,5 à 2,0 % (moyen)	



Pétrole brut de haute teneur en S: la teneur en soufre > 2,0% est qualifié sulfuré

<b>SARA (%)</b>	Saturés: 52,58 Aromatiques: 14,81 NSO: 29,88 Asphaltenes 2,41
-----------------	--

Le polluant extrait a une teneur élevée en alcanes (71,93 %). Son rapport saturés/aromatiques de 3,45 montre aussi la dominance des alcanes par rapport aux aromatiques. Les composés aromatiques présents sont le benzène, le toluène (Figure 31). Le 3-méthylphenanthrène et méthylphenanthrene sont aussi présents dans ce pétrole brut d'après les travaux de Bang Liu *et al.*, [160]. Le 3-méthylphenanthrene et le méthylphenanthrène sont des composés cancérigènes et résistants à la biodégradation et doivent être dégradés [18]. Sa fraction n-alcane est constituée d'après l'analyse chromatographique GC-FID (Figure 31) de 22,18 % des alcanes volatils, 43,18 % des alcanes semi-volatils, qui s'évaporent entièrement [161,162]. Comparativement, au brut auquel il provient, on note une augmentation de la densité [162]. Cette augmentation peut être liée à l'évaporation des composés volatils, car le brut auquel il provient est léger (Tableau XX). L'évaporation de ces composés volatils favorise aussi la solidification du résidu solide dans la matrice du sol. Cette solidification réduit à son tour les propriétés physiques du sol.



Tableau X : Propriétés physiques du pétrole brut du Niger

Paramètres mesurés	Résultats	Type du brut	Critères de classification
Masse volumique à 20 °C (g/cm <sup>3</sup> )	0,8565	Pétrole léger	Pétrole brut léger : Densité < 0,852
Masse volumique à 50 °C (g/cm <sup>3</sup> )	0,8349		Pétrole brut intermédiaire
°API à 15 °C	32,85		Densité : 0,852-0,930 Pétrole brut lourd Densité 0,931-0,998 Pétrole brut extra lourd Densité > 0,998
Viscosité (50 °C)( mPa.s)	13,5		
Point de congélation(°C)	25	Solide à la température ambiante	
Point d'écoulement(°C)	27		
CII	1,23		

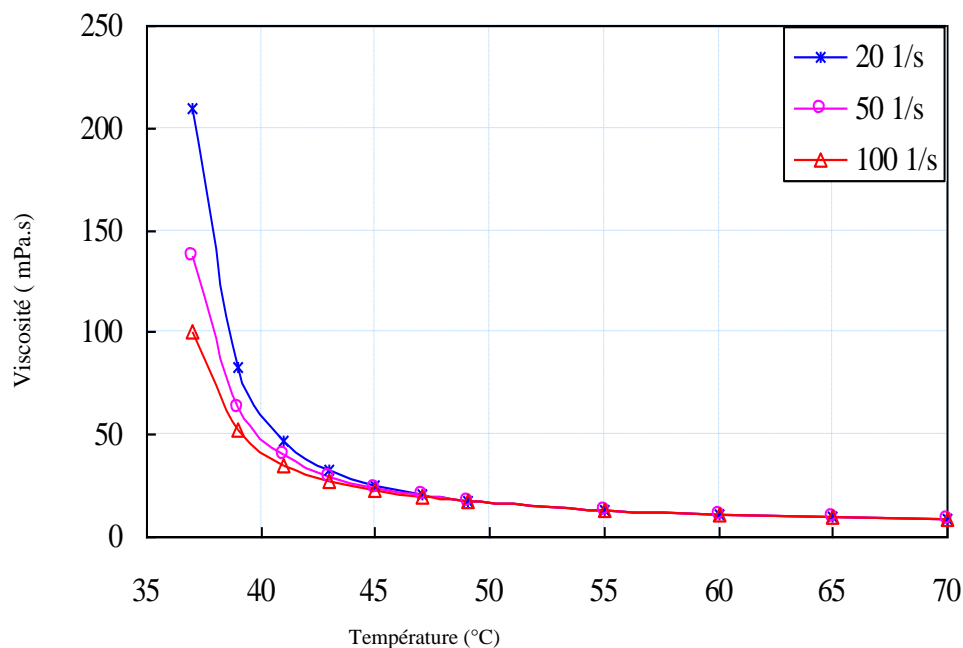


Figure 32 : Variation de viscosité du pétrole du Niger en fonction de la température

D'après les résultats du tableau XX, le pétrole brut du Niger est un pétrole brut léger qui a un caractère paraffinique élevé (24,8 % de wax) [129]. Ce caractère lui confère une stabilité environnementale très élevée, car le taux de dégradation des paraffines est faible. Sa teneur en soufre de 0,102 % fait de lui un brut doux, la quantité d'acide sulfurique formée après son évaporation sera alors très faible. Sa densité API de 32,85 correspond à celle d'un brut léger. L'évaporation du pétrole brut est liée à sa densité. D'après les travaux de Fingas *et al.*, [163], un pétrole brut léger peut perdre jusqu'à 75 % de son volume, un pétrole brut moyen jusqu'à 40 % de son volume et un pétrole brut lourd peut perdre seulement 5 % de son volume au cours de l'évaporation. Par contre, la viscosité de ce pétrole brut paraffinique augmente beaucoup quand la température baisse à partir de 50 °C (Figure 32). Il atteint son point de congélation à une température de 25 °C. Le passage de l'état liquide à l'état solide augmente la viscosité du pétrole brut et par conséquent sa densité. L'augmentation de la viscosité et la densité du résidu de ce pétrole brut n'est pas aussi favorable à sa dégradation en phase aqueuse. Le pétrole aura tendance à former une couche indépendante de la phase aqueuse qui contient le réactif Fenton. L'augmentation importante de sa viscosité est liée à sa teneur en paraffine et à la précipitation de wax à des températures inférieures à 64,5 °C [130]. L'évaporation facile de la phase liquide de ce pétrole brut laisse un résidu solide riche en paraffine de poids moléculaire élevé. Ce

complexe macromoléculaire se solidifie dans la matrice du sol et modifie ses propriétés pétro-physiques. Sa teneur de 52,58 % des saturés favorise aussi le dépôt des asphaltènes qui sont des composés non-volatils les plus récalcitrants [131]. Son indice de stabilité colloïdale (1,23) étant supérieur à 0,9, pourrait favoriser la formation importante de colloïdes. Ces colloïdes de poids moléculaires élevés sont par conséquent difficiles à dégrader en phase aqueuse.

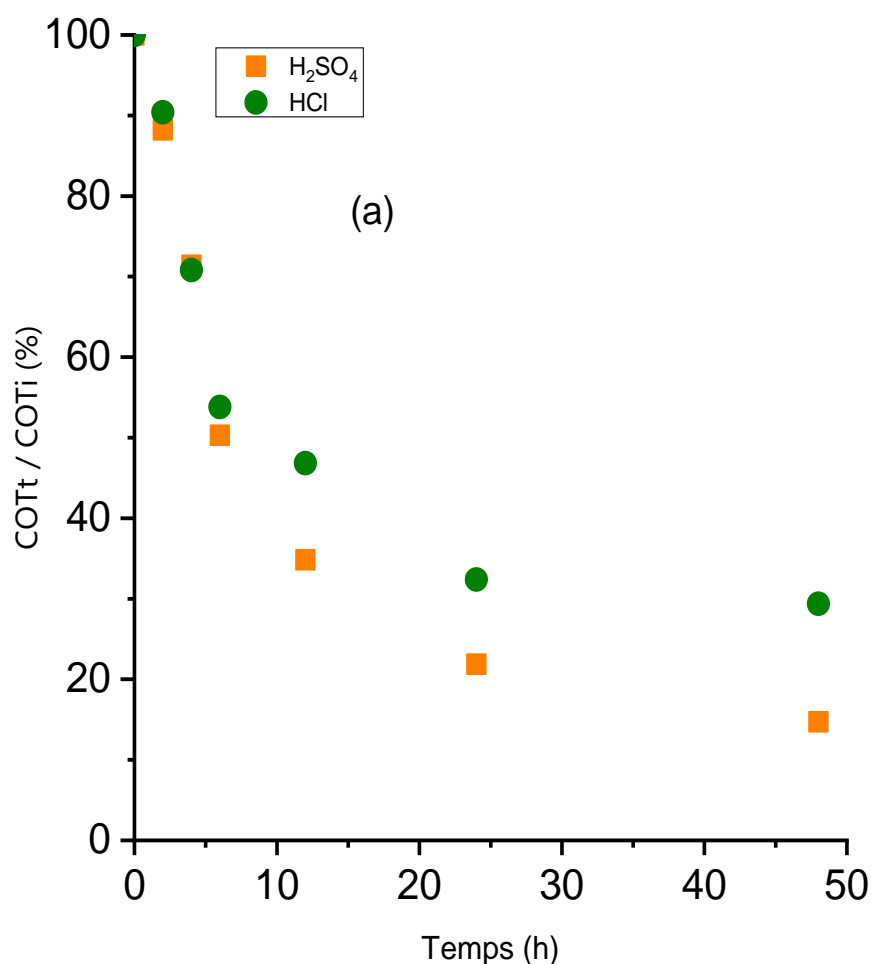
## CHAPITRE VIII: DEGRADATION DU PETROLE BRUT EN MILIEU AQUEUX

### VIII.1. Caractéristiques physico-chimiques de l'eau polluée par le pétrole brut

La solution du pétrole brut sans agents d'oxydation a un pH de 7,2 et un COT de 918,3 mg/L. En effet, son pH montre que cette eau n'est ni acide, ni basique. Cette valeur du pH montre aussi le caractère non polaire de ce pétrole brut. Ceci justifie son caractère hydrophobe qui détermine sa tendance à flotter en solution aqueuse et à s'adsorber aux particules du sol [18].

### VIII.2. Effet du type d'acide

Les résultats du choix de l'acide et de l'acidité sont représentés dans les figures 33.



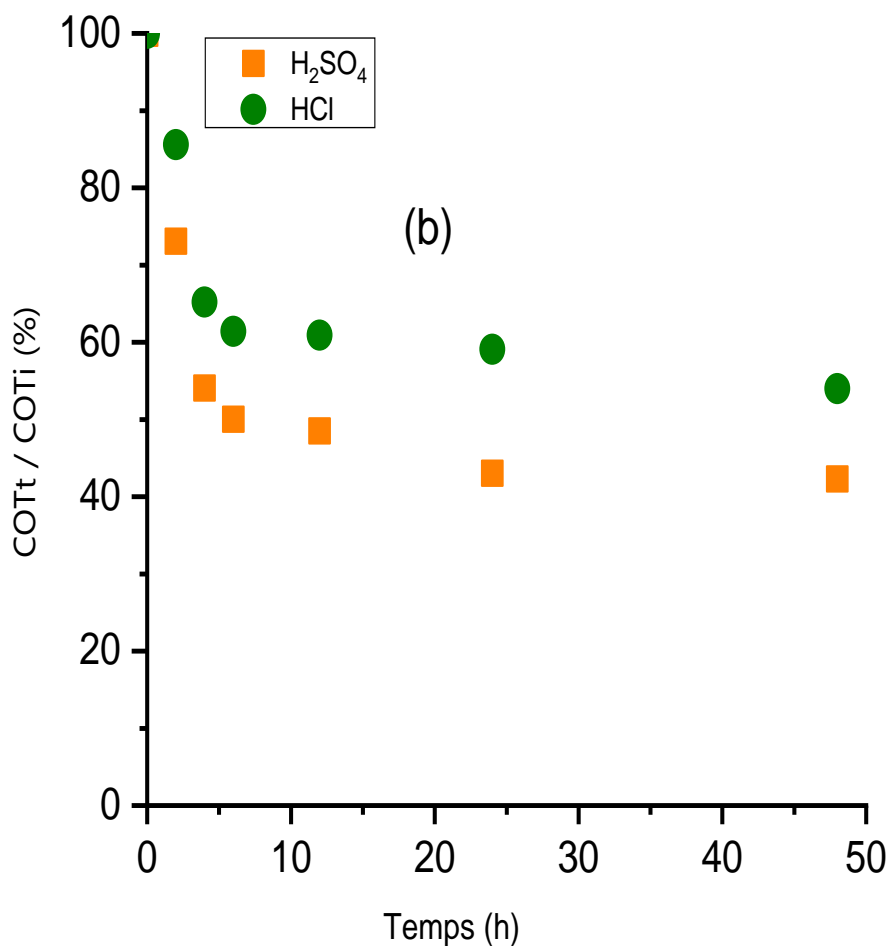
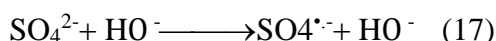
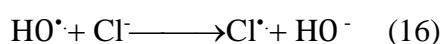


Figure 33 : Effet d'acide : (a) : pH= 3,2 ; (b) : pH=6,5, Évolution de la dégradation pour le rapport molaire oxydant/catalyseur égale à 10

La dégradation du pétrole brut se traduit par la diminution graduelle de COT en fonction du temps d'oxydation. La minéralisation est plus ou moins rapide au début de la réaction et se stabilise après 1 h dans le milieu à pH=3,2 et après 10 heures dans le milieu à pH = 6,5. Le ralentissement de la vitesse de minéralisation peut être attribué d'une part l'augmentation des protons H<sup>+</sup> qui consomment les radicaux hydroxyles et d'autre part à l'augmentation de la

concentration des espèces hydroxydes ferreux dans le milieu très acide. Le taux de dégradation atteint 80,3 % dans le système Mt/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et 71,2 % dans le système Mt/HCl au pH égale à 6,5 pour un temps de réaction de 48 heures. La vitesse de minéralisation faible est due à la richesse de ce pétrole brut en molécules aliphatiques correspondant aux molécules de wax paraffinique. En effet, les molécules aliphatiques présentent de faibles réactivités envers les radicaux hydroxydes. Le taux d'élimination du COT en milieu acide sous le système Mt/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> est nettement supérieure à celui de Mt/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/HCl. 61,3 % du pétrole brut est dégradé en 48 heures sous le système Mt/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> contre 48,8 % pour celui Mt/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/HCl. L'influence du type d'acide est beaucoup plus importante en milieu acide. La décomposition du pétrole brut dans le système Mt/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/HCl et Mt/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> est influencée par la formation de ions chlorures Cl<sup>-</sup> et sulfates SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> qui réagissent avec les radicaux hydroxydes pour former des radicaux chlorés et sulfurés selon les équations 16 et 17 [99] :



Comparativement, aux radicaux hydroxydes, les radicaux chlorés et sulfatés sont des oxydants potentiellement plus faibles. En effet, les constantes de vitesse d'oxydation de ces radicaux avec la plupart des composés organiques sont de l'ordre de 10<sup>3</sup> à 10<sup>8</sup> L mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> pour Cl<sup>•</sup>, et de 10<sup>6</sup> à 10<sup>9</sup> L mol<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> pour SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> contre 10<sup>7</sup> à 10<sup>10</sup> pour les radicaux hydroxydes [150].

Les données tirées de l'expérience montrent que la vitesse de réaction de décomposition de ce pétrole brut suit l'ordre Mt/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> > Mt/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/HCl. Cela est en accord avec les travaux de De Laat *et al.*, [130] qui ont rapporté que Fe<sup>2+</sup> et FeCl<sup>+</sup> avaient la même réactivité vis-à-vis du peroxyde d'hydrogène alors que FeSO<sub>4</sub> est plus réactif que Fe<sup>2+</sup>.

Dans le système Mt/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, on constate une diminution de la décomposition du polluant pour des valeurs du pH inférieures à 6,5 (Figure 34). La diminution de la décomposition du résidu du pétrole brut pour le pH=3,2 peut être attribuée à la formation des espèces hydroxydes [Fe(OH)]<sup>2+</sup> et [Fe(OH)<sub>3</sub>] au détriment des ions libres qui gouvernent la formation de radicaux hydroxydes [42].

La figure 34 montre l'effet du rapport peroxyde/magnétite sur le taux de minéralisation du pétrole brut.



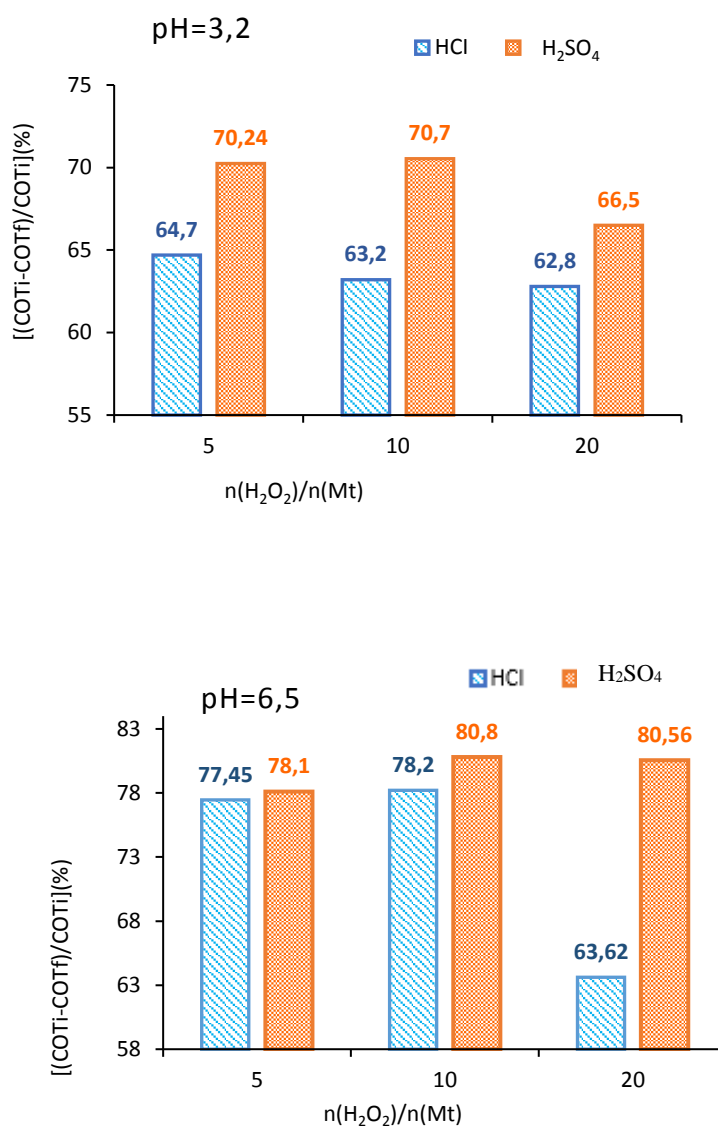
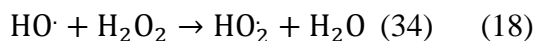


Figure 34 : Effet de l'acide pour différentes concentrations du peroxyde d'hydrogène

La réaction Fenton hétérogène est une réaction qui dépend également de la concentration du peroxyde d'hydrogène H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [20]. L'utilisation concentration optimale de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> rend le procédé Fenton économiquement acceptable, mais une très faible concentration H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> réduit la vitesse de réaction [164]. D'après ces résultats à pH 3,2, la décomposition du résidu du pétrole brut diminue lorsque le rapport molaire peroxyde/magnétite passe de 5 à 15 dans le système Mt/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/HCl. Dans le système Mt/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, le taux de dégradation du pétrole brut augmente lorsque le rapport molaire passe de 5 à 10, mais sa décomposition diminuait lorsque le rapport molaire passait de 10 à 15. Cela suggérait que la valeur optimale du rapport molaire

était de 5 dans le système Mt/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/HCl et 10 dans le système Mt/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à pH 3,2. Selon Xue *et al.*, [119], à faible concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, les HO<sup>•</sup> attaquent préférentiellement le polluant alors qu'à concentration plus élevée de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, il y a une réaction compétitive entre le polluant et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [23]. Le radical HO<sup>•</sup> peut réagir avec le peroxyde d'hydrogène en produisant des radicaux superoxyde/hydroperoxyde selon l'équation 18:



Étant donné qu'il y a plus de OH<sup>•</sup> dans le système Mt/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, la valeur optimale de n(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)/n(Mt) était plus élevée dans le système Mt/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à pH 3,2. À pH 6,5, la valeur maximale de la minéralisation de pétrole brut a été enregistrée avec un rapport massique de 10 dans les deux systèmes. Cela suggère également que le piégeage du radical hydroxyle par les ions chlorure et sulfate est plus opérationnel en solution acide qu'en solution neutre. On pourrait supposer que le type d'acide utilisé et le pH appliqué pendant la réaction hétérogène de Fenton pourraient contrôler le rapport du peroxyde à la magnétite, puisqu'ils contrôlent la quantité des radicaux OH<sup>•</sup> dans le système.

### VIII.3. Effet de la dose du catalyseur

La décomposition du pétrole brut a été testée avec différentes doses de la magnétite. Les résultats sont présentés à la Figure 35. Des témoins ont été réalisés sans ajout de la magnétite (0 g/L) et il a été constaté qu'une dégradation très faible du polluant s'est produite pendant la durée expérimentale. Des éliminations de 50 % de COT à pH = 3,2 (Figure 35 (a)) et 92 % à pH = 6,5 ont été observées pour de concentrations de magnétite supérieures ou égales à 0,68 g/l après 48 h d'incubation. La décomposition lente du pétrole brut peut être attribuée à sa concentration relativement élevée en hydrocarbures saturés de poids moléculaires élevés [5,24]. D'après les travaux de Xue *et al.*, [88] il existe une concentration optimale du catalyseur au-delà de laquelle il y a piégeage des radicaux hydroxyle [5,24].

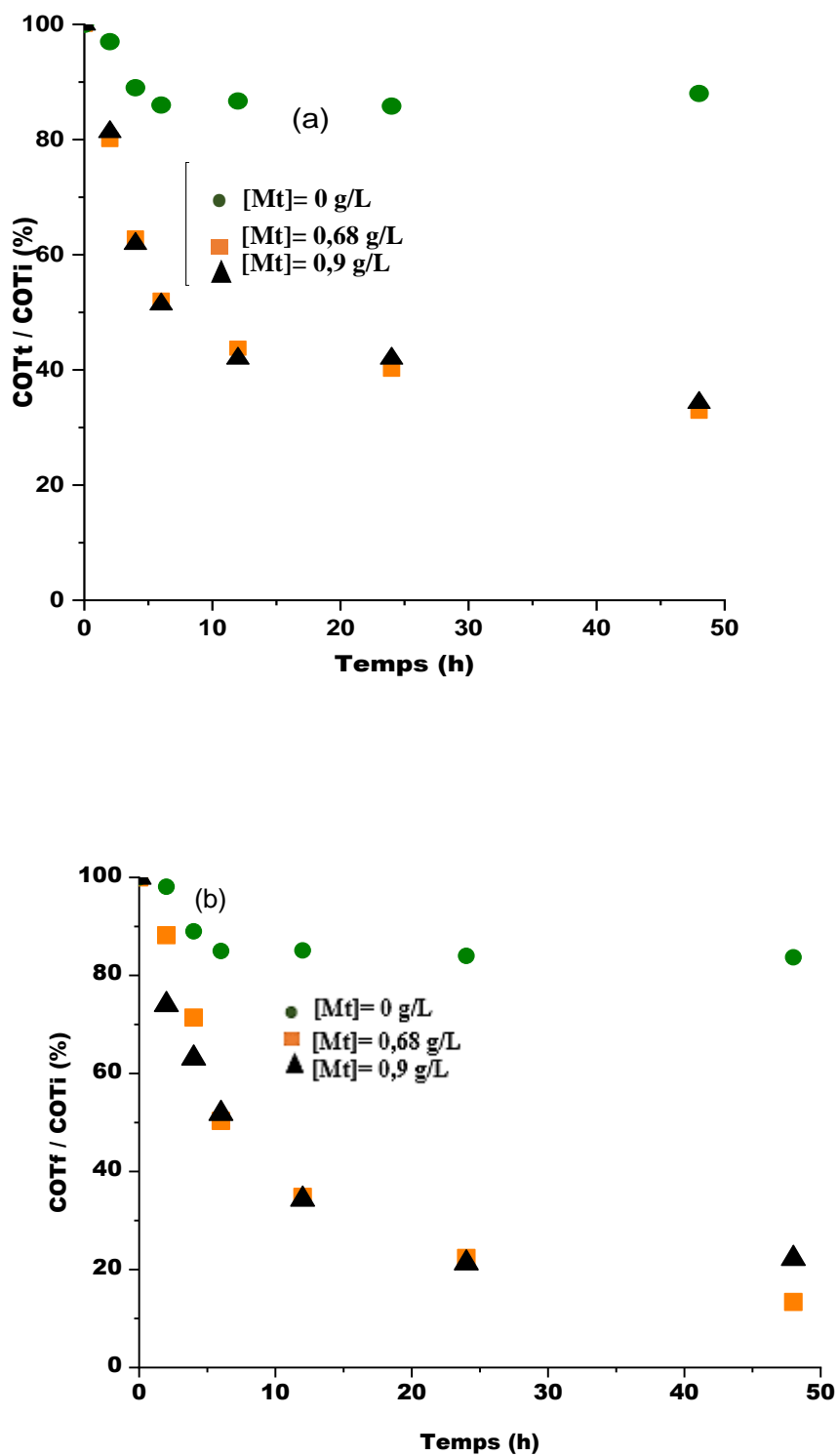


Figure 35 : Evolution du COT; [polluants]=1000 mg/L;V( H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)=1 mL ; (a) pH=3,2; (b) pH =6,5

### VIII.4. Analyse des réponses obtenues par la méthodologie des plans d'expériences

#### VIII.4.1. Plan factoriel complet

Le plan expérimental, la matrice d'expérience du plan factoriel complet ainsi que les réponses de chaque expérience sont données dans le tableau XXI. Selon le résultat de l'analyse statistique des réponses (Tableau XXII), le taux de dégradation varie de 27,11 à 98,98 % avec une valeur au centre de 73 %.

Tableau XXI : Matrice d'expériences et Plan d'expérimentation

N°Exp	Matrice d'expériences			Plan d'expérimentation			
	X1	X2	X3	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ](g/L)	[Mt](g/L)	pH	% COT
1	-1	-1	1	0,5	0,2	3,2	27,27
2	1	-1	-1	0,5	0,68	3,2	28,81
3	-1	1	-1	1	0,2	3,2	27,11
4	1	1	-1	1	0,68	3,2	74,86
5	-1	-1	1	0,5	0,2	6,5	49,45
6	1	-1	1	0,5	0,68	6,5	47,95
7	-1	1	1	1	0,2	6,5	46,47
8	1	1	1	1	0,68	6,5	98,98

Tableau XXII : Matrice d'expériences et Plan d'expérimentation

Réponse	Minimum	Maximum	Centre
YCOT1	27,110	98,980	63,045
YCOT2	28,00	98,0	65

#### VIII.4.1.1. Analyse des coefficients modèle des effets de la réponse Y<sub>COT</sub>

Les résultats des 8 essais définis par le modèle expérimental ont été modélisés selon l'équation polynomiale du premier degré (équation XIX) associée au plan factoriel complet. Cette équation a permis de comprendre les probables variations des résultats obtenus à chaque série.

$$Y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 \quad (\text{XIX})$$

Où Y représente la réponse expérimentale,  $b_0$  la valeur du coefficient moyen ;  $b_1$ ,  $b_2$  et  $b_3$  coefficients principaux des variables codées X1, X2 et X3 ; et  $b_{12}$ ,  $b_{13}$ ,  $b_{23}$ , coefficients d'interaction entre les variables X1 et X2, X1 et X3 et X2 et X3

Les coefficients  $b_1$ ,  $b_2$  et  $b_3$ ,  $b_{12}$ ,  $b_{13}$  et  $b_{23}$ , les coefficients de détermination  $R^2$  et  $R^2$  ajusté et les réponses prédites ou calculées ( $Y_{cal}$ ) ont été obtenues en utilisant le logiciel Minitab.

L'analyse des coefficients modèle (figure 36) générés par le logiciel Minitab, indique que les paramètres les plus influents sont la concentration de l'oxydant ( $b_{1_{COT}}=7,679$ ), la concentration du catalyseur ( $b_{2_{COT}}=6,031$ ) et le pH qui a un effet de significativité très proche du seuil (diagramme de Parato). Le premier paramètre est la concentration de l'oxydant. Le peroxyde d'hydrogène est l'élément principal de la réaction Fenton, l'augmentation de sa concentration favorise la formation des radicaux hydroxyles [165]. Mais au-delà d'une certaine valeur limite, les radicaux hydroxyles sont consommés par le peroxyde d'hydrogène [131]. Bien qu'une augmentation de la concentration en  $H_2O_2$  puisse avoir un effet négatif sur la réaction au-delà d'une certaine concentration maximale, dans le cas de notre expérience, il faudrait évoluer vers des concentrations de 1 g/L pour avoir le meilleur résultat. Le deuxième est la concentration du catalyseur. Au cours de la réaction Fenton hétérogène, la réaction d'oxydation qui transforme le peroxyde d'hydrogène en radicaux hydroxyles se produit à la surface du catalyseur. L'augmentation de la concentration du catalyseur favorise ainsi l'augmentation du nombre de sites actifs qui décomposent le peroxyde d'hydrogène. Le troisième est le pH avec un effet relativement faible. La faible diminution de la dégradation en milieu acide peut se justifier de plusieurs manières :

- la présence des protons  $H^+$  générés au cours de l'acidification, entraîne la consommation des radicaux hydroxyles selon l'équation (4) :
- au cours de l'acidification la présence des espèces d'hydroxydes de fer provenant de la dissolution partielle du catalyseur hétérogène est fortement lié au pH. La faible variation de la dégradation en variant le pH pourrait justifier aussi la dissolution très faible de la magnétite.

Une remarque très importante est l'effet d'interaction entre le catalyseur et l'oxydant (18,57) qui a l'effet le plus important ( $b_{12}=9,27$ ) (Tableau XXIII). Cela montre que la réaction de la dégradation du résidu pétrolier est plus importante si on augmente la dose de deux réactifs. L'interaction entre le peroxyde d'hydrogène et pH est aussi inférieure à l'interaction entre le pH et la concentration de la magnétite. Cela montre que la présence

des protons  $H^+$  a plus d'effet sur la magnétite que sur le peroxyde d'hydrogène. En effet, une augmentation du pH diminue le taux de dissolution de la magnétite et favorise ainsi la dégradation. Tous ces coefficients sont supérieurs au seuil de significativité du diagramme de Pareto. Les b13, b23 et b123 sont négligeables, car leurs effets sont très faibles par rapport au seuil de significativité du diagramme de Pareto (Figure 36).

Tableau XXIII: Coefficients codés

Terme	Effets	Coefficients	Valeur de p(%)
Constante		49.140	0,002
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	15,358	11.565	0,014
[Mt]	12,062	10.770	0,018
pH	4,438	9.627	0,049
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]* [Mt]	18,538	11.555	0,012
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]*pH	-0,340	-0.758	0,500
[Mt]*pH	-0,340	-0.703	0,500
modèle			0,023

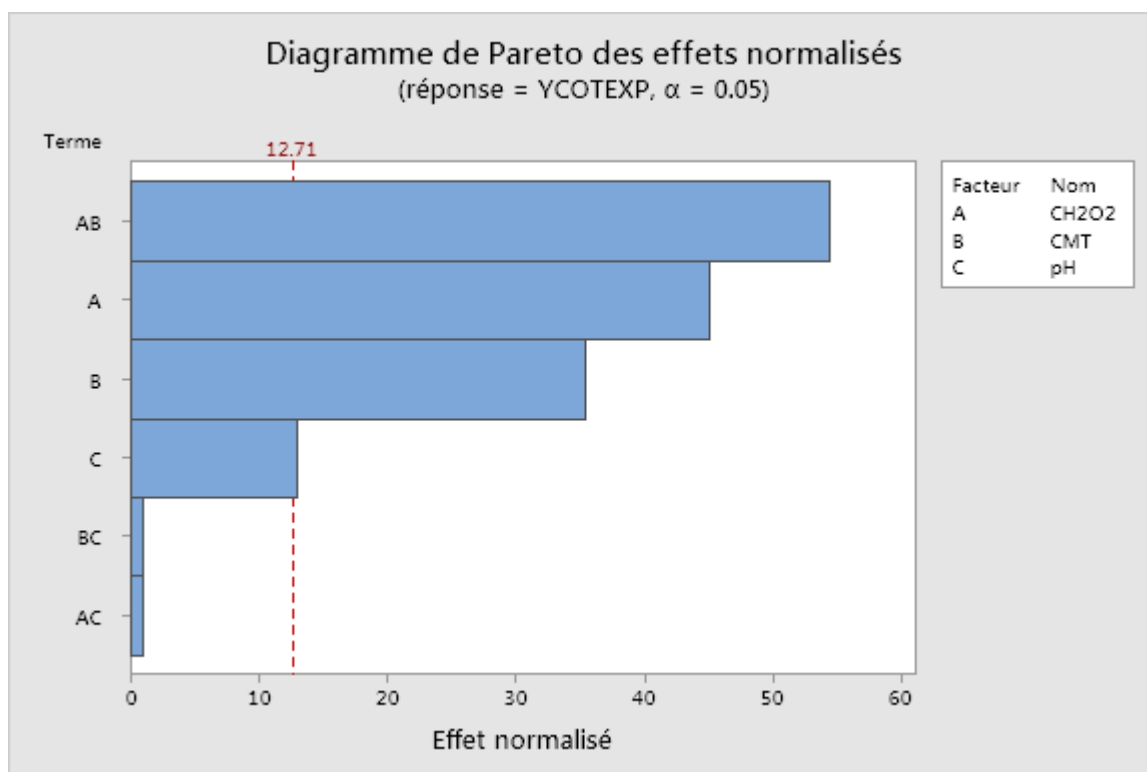


Figure 36 : Effet des facteurs

L'importance des principaux facteurs, des facteurs d'interaction du modèle ont été aussi testés en appliquant ANOVA. La p-value est la probabilité qu'un coefficient soit négligeable. Les

résultats de tous les calculs, effectués avec un seuil de signification de 5 % [166], sont rapportés dans le tableau XXIII. L'oxydant, le catalyseur, le pH, l'interaction entre l'oxydant et le catalyseur ont des P-values respectives de 1,4/10000, 1,8/10000, 4,9/10000 et 1,2/10000. Ces valeurs correspondent aux probabilités pour que ces facteurs soient égaux à zéro. Ces valeurs étant très faibles, ces facteurs sont donc certainement pas égaux à zéro, on doit donc les conserver dans le modèle final. Les interactions entre le pH et l'oxydant, le pH et le catalyseur ont une P-value égale à 0,5. Elles ont une forte chance d'être égales à zéro. Elles peuvent être considérées comme très petites ou nulles. Elles ne sont donc pas significatives et peuvent être éliminées du modèle. Si l'on conserve la probabilité d'acceptation des coefficients à une P-value de 0,1 %, on conservera la concentration de l'oxydant (b1), la concentration du catalyseur (b2), le pH (b3) et l'interaction b1\*b2.

Ces résultats permettent d'écrire les modèles donnant le taux de dégradation du polluant en fonction de la concentration du peroxyde d'hydrogène, de la concentration de la magnétite et du pH (Équation XX de régression en unités non codées) :

$$Y_{\text{COTcal}} = 49,14 - 11,56 * C_m\text{H}_2\text{O}_2 - 10,77 * C_m\text{Mt} + 9,62 * p + 11,55 * C_m\text{H}_2\text{O}_2 * C_m\text{Mt} \text{ (XX)}$$

Les valeurs  $Y_{\text{COT}} = 49,14$  % représente la moyenne des résultats de huit essais.

Ce modèle possède un bon  $R^2$  de 99,9 % (  $R^2$  ajusté = 97 %) [166], ce qui signifie que les coefficients enregistrés sont bien ajustés.

#### VIII.4.1.2. Interaction entre les facteurs

Les diagrammes d'interaction entre la concentration du peroxyde d'hydrogène et la concentration de la magnétite (Figure 37) montrent qu'une augmentation de la concentration du  $\text{H}_2\text{O}_2$  et de la Mt augmente la dégradation quel que soit le pH. Ce taux est néanmoins plus important en milieu proche de la neutralité. En milieu, acide la surface de la magnétite est chargée négativement, car son point charge nul est d'environ 7,5. Cette surface chargée négativement attire alors les protons  $\text{H}^+$  qui vont favoriser la dissolution partielle de la magnétite. À de faibles pH, il n'y a aucun doute sur le fait que la dissolution partielle de la magnétite réduit partiellement le taux de dégradation du polluant [136]. Pour des concentrations de magnétite très faibles (Figure 38), une augmentation de la concentration du peroxyde d'hydrogène diminue le taux de dégradation du polluant quel que soit le pH et inversement pour

des concentrations élevées de la magnétite. Une concentration trop élevée en peroxyde d'hydrogène (Figure 39) conduit les radicaux hydroxyles à réagir préférentiellement avec  $H_2O_2$  plutôt qu'avec le polluant selon Bacardit *et al.*, [126]. Cela montre qu'il devrait y avoir une contraction optimale de  $H_2O_2$  pour chaque concentration de la magnétite. Une augmentation du pH est favorable à la dégradation quelle que soit la concentration du catalyseur et du peroxyde d'hydrogène dans le domaine expérimental choisi.

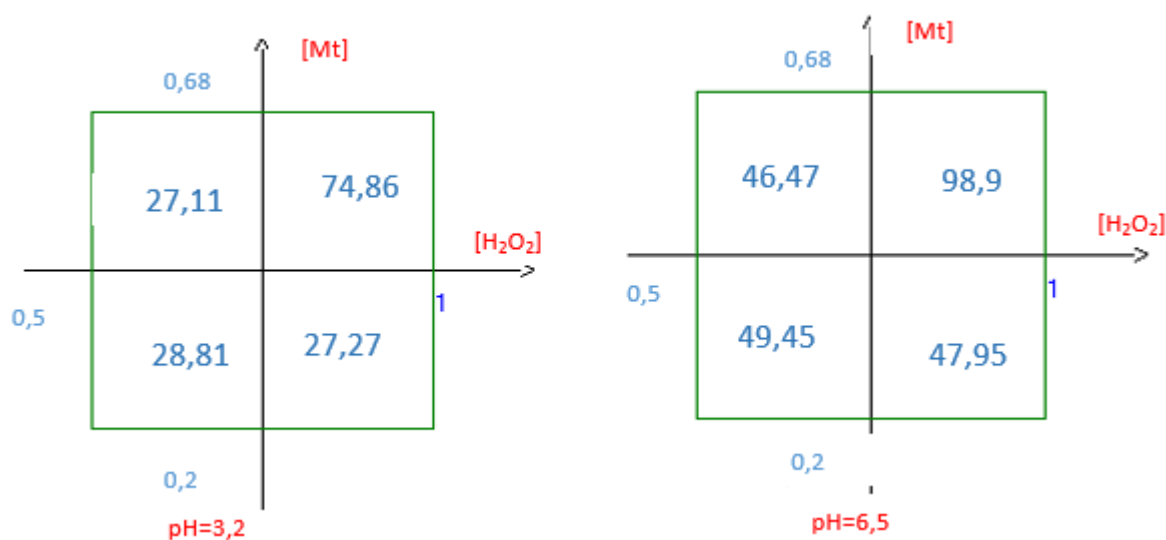


Figure 37 : Diagramme d'interaction X1 \* X2

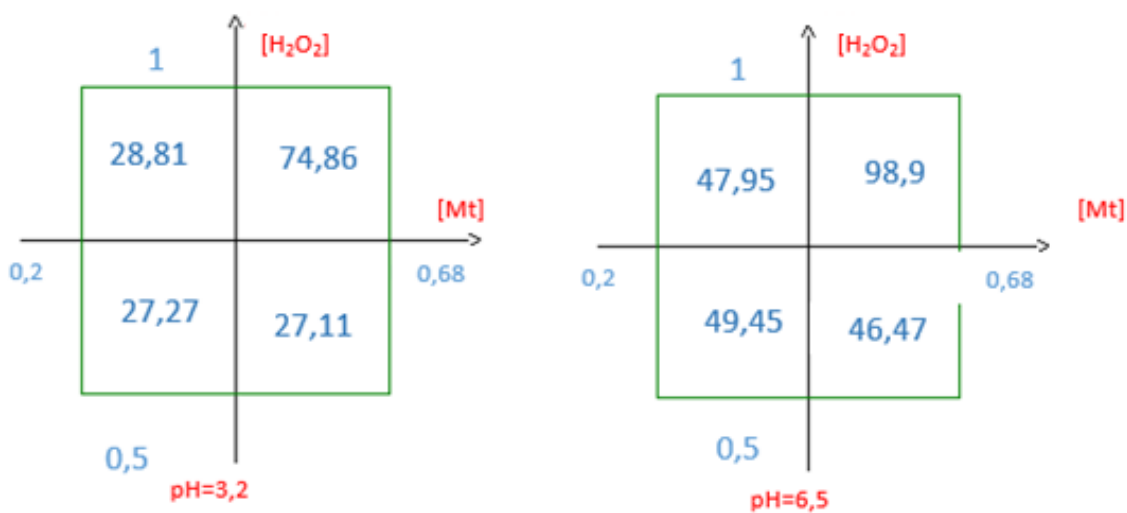


Figure 38 : Diagramme d'interaction X1 \* X3



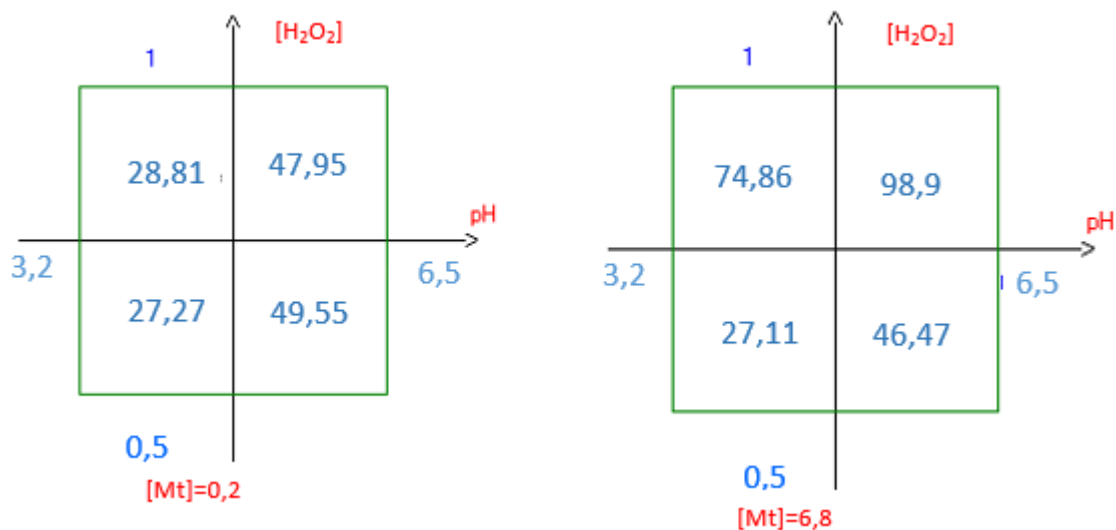


Figure 39 : Diagramme d'interaction X2 \* X3

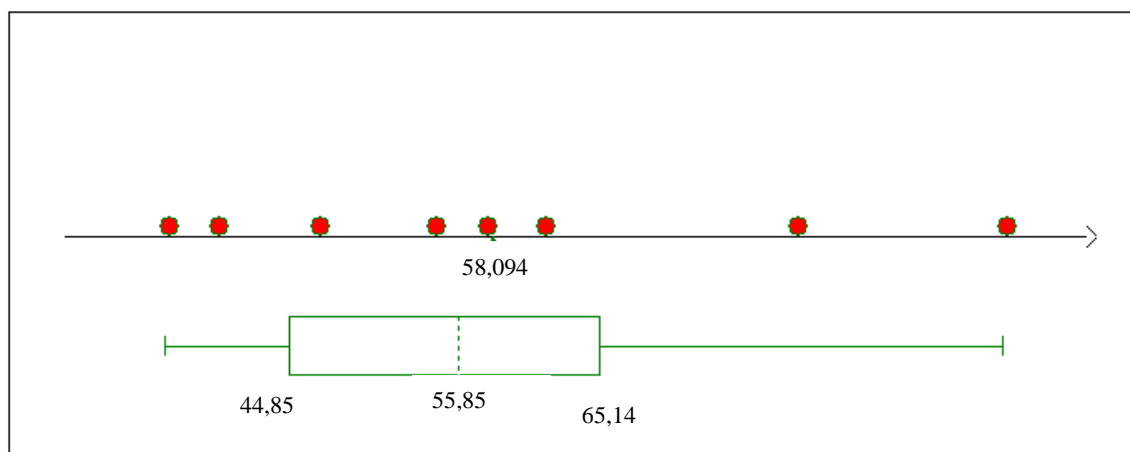


Figure 40 : Boîte à moustache

Selon le résultat de la boîte à moustache de la figure 40, les 5/8 des réponses obtenues sont inférieures à la moyenne. Les 3/8 correspondent aux réponses pour lesquelles la concentration de la magnétite et du peroxyde sont importantes. Cela montre que l'augmentation de ces facteurs en même temps est favorable à la dégradation dans le domaine expérimental choisi. La diminution de la concentration du peroxyde d'hydrogène pour des concentrations de la magnétite élevée et inversement donne des résultats inférieurs à la moyenne.

Enfin, le plan factoriel a été utilisé pour étudier les interactions du pH, de la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et de la concentration de Mt sur la dégradation du résidu pétrolier. La signification des facteurs a permis de déterminer la tendance de réponses en fonction de chaque paramètre. Dans ce qui suit, l'étude des réponses dans un domaine expérimental (surface de réponse) sera utilisée pour déterminer les conditions optimales de la dégradation. Le plan composite du logiciel Minitab a été utilisé comme méthodologie pour réaliser cette étude.

#### **VIII.4.2. Étude de surface de réponses par le plan composite centrale PCC**

Pour optimiser les réponses de la dégradation du résidu pétrolier, des essais supplémentaires pour établir un modèle du second degré représenté par des points d'expériences situés sur les axes des coordonnées et par des nouveaux points centraux, ont été effectués. Les points situés sur les axes de coordonnées sont appelés les points en étoile. Les plans composites présentent donc trois parties :

- le plan factoriel : c'est un plan factoriel complet à deux niveaux par facteur. Les points expérimentaux sont aux sommets du domaine d'étude ;
- les points au centre du domaine d'étude. On prévoit toujours des points expérimentaux situés au centre du domaine d'étude, et cela, aussi bien pour les plans factoriels que pour les plans en étoile.
- le plan en étoile appliqué si la réponse mesurée au centre du domaine est statistiquement différente à la réponse calculée au même point [166].

Après l'étude de l'interaction entre les facteurs et l'effet des facteurs, des points au centre et en étoile ont été ajoutés à la matrice d'expérience pour passer du plan factoriel complet au plan central composite. La matrice d'expérience basée sur 20 expériences a été utilisée comme base de qualité du logiciel Minitab (Tableau XXIV). Le plan expérimental, la matrice d'expérience obtenue ainsi que les réponses de chaque expérience sont données dans le tableau XXIV.

Tableau XXIV : Matrice d'expériences

Essai	Bloc	X1	X2	X3	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	[Mt]	pH	YCOT
1	1	1,000	-1,000	-1,000	1,000	0,200	3,200	28,81
2	1	0,000	-1,682	0,000	0,750	0,036	4,850	25,73
3	1	-1,000	-1,000	-1,000	0,500	0,200	3,200	27,27
4	1	1,000	1,000	1,000	1,000	0,680	6,500	98,98
5	1	0,000	0,000	0,000	0,750	0,440	4,850	55,64
6	1	1,682	0,000	0,000	1,170	0,440	4,850	66,07
7	1	1,000	-1,000	1,000	1,000	0,200	6,500	47,95
8	1	0,000	0,000	0,000	0,750	0,440	4,850	52,69
9	1	0,000	0,000	-1,682	0,750	0,440	2,075	30,73
10	1	-1,000	1,000	-1,000	0,500	0,680	3,200	27,11
11	1	1,000	1,000	-1,000	1,000	0,680	3,200	74,86
12	1	0,000	1,682	0,000	0,750	0,844	4,850	58,48
13	1	-1,682	0,000	0,000	0,330	0,440	4,850	30,18
14	1	0,000	0,000	1,682	0,750	0,440	7,625	65,64
15	1	0,000	0,000	0,000	0,750	0,440	4,850	52,90
16	1	0,000	0,000	0,000	0,750	0,440	4,850	52,72
17	1	-1,000	-1,000	1,000	0,500	0,200	6,500	49,45
18	1	-1,000	1,000	1,000	0,500	0,680	6,500	46,47
19	1	0,000	0,000	0,000	0,750	0,440	4,850	52,80
20	1	0,000	0,000	0,000	0,750	0,440	4,850	52,45

VIII.4.2.1. Estimation et statistique des coefficients

Le tableau XXV donne la statistique des coefficients  $Y_{COT}$

Tableau XXV : Estimation et statistique des coefficients  $Y_{COT}$

Terme	Coefficients	Coefficients ErT	Ecart -Type	Valeur de p	Signif, %
Constante	53,043	3,29	1,302	0,000	< 0,01 ***
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	11,770	2,18	0,864	0,000	< 0,01 ***
[Mt]	10,957	2,18	0,867	0,000	< 0,01 ***
Ph	10,500	2,18	0,863	0,001	< 0,01 ***
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]*[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	-0,852	2,13	0,842	0,625	33,5
[Mt]* [Mt]	-3,019	2,13	0,853	0,468	0,50 *
pH*pH	-0,831	2,13	0,838	0,470	34,5
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]*[Mt]	12,527	2,85	1,129	0,002	< 0,01 ***
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]*pH	0,215	2,85	1,129	0,796	85,3
[Mt]*pH	0,270	2,85	1,129	0,622	81,6

Si l'on conserve la probabilité d'acceptation des coefficients à une P-value de 5 % [166,167], on conservera la concentration de l'oxydant (Le facteur X1 (P-val = 0,00< 0,01)), la concentration du catalyseur (Le facteur X2 (P-val = 0,00< 0,01)), le pH (Le facteur X1 (P-val = 0,00< 0,001)) et l'interaction b1\*b2(Le facteur X1X2 (P-val = 0,02< 0,002)). Un effet peu significatif a été observé avec l'interaction X2X2(|-3,019|>2,13). Bien significatif selon la valeur de son coefficient, ce facteur peut être négligé car sa p-value>0,001. On peut donc écrire le modèle de l'équation XXI. La réponse caractéristique est représentée par le modèle du second degré de l'équation de régression en unités codées :

$$Y_{COT} = 1,6 - 3,9 C_m H_2 O_2 - 54,1 C_m Mt + 14,91 pH + 192,6 C_m H_2 O_2 * C_m Mt \text{ (XXI)}$$

L'analyse des données du tableau XXV montre une fois de plus que l'interaction entre le catalyseur (concentration Mt) et l'oxydant (concentration H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) a plus d'influence sur la dégradation (b12=11,17 ) suivi la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et de la magnétite. L'effet du pH est

relèvement faible ( $b_3 = 10,5$ ) dans le cas du COT. Cela pourrait être lié à stabilité de la magnétite (dissolution très faible même en milieu acide) car leurs interaction  $b_{23}$  est aussi très faible. De par leurs carrés qui ont des effets significatifs négatifs, on peut supposer qu'une augmentation excessive du peroxyde d'hydrogène, de la magnétite et du pH peut être en défaveur de la dégradation du polluant.

Le tableau XXVI nous donne un coefficient de détermination  $R^2 = 0,984$  pour la réponse enregistrée. Ce coefficient est très proche de 1, ce qui signifie que les réponses enregistrées sont bien ajustées au modèle polynomial [166]. Le  $R^2$  joue véritablement son rôle d'indicateur de la qualité du modèle à condition que les résidus ne soient pas nuls. D'après le résultat de la figure 45, tous les résidus sont différents de zéro. Ce coefficient montre alors que les valeurs expérimentales sont statistiquement égales à la réponse calculée au même point. Cela signifie que le modèle est statistiquement efficace et est bien adapté aux résultats expérimentaux. La représentation des résidus en fonction des réponses prévues (figure 41) montre des points qui semblent repartis au hasard et il n'apparaît pas de structure nette. Dans cette condition selon Jacques Goupy et Lee Creighton., [132] il n'y a plus d'information à extraire des données.

Tableau XXVI : Coefficient de détermination : réponse  $Y_{COT}$

Ecart Type de la réponse	3.192
$R^2$	0.984
$R^2_A$	0.970
$R^2_{pred}$	0.887
Nombre de degrés de liberté	10

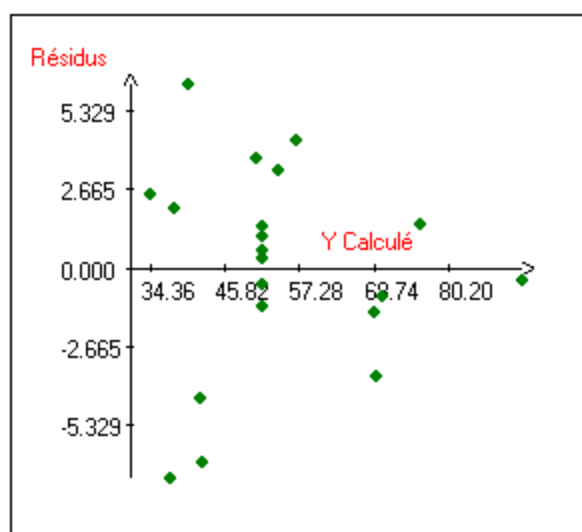


Figure 41 : Représentation graphique du résidu

### VIII.4.2.2. Étude graphique

L'évolution du taux de dégradation en fixant le pH, la concentration du peroxyde d'hydrogène et de la magnétite au centre du domaine est représenté aux figures 44, 45,46. En fixant le pH au centre du domaine, la dégradation maximale peut être acquise pour des concentrations élevées de la magnétite et du peroxyde d'hydrogène (Figure 42). Toute diminution d'une de ces deux facteurs à des valeurs inférieures à celle du centre du domaine entraîne une dégradation inférieure à la moyenne (84,619 %). En fixant la concentration de la magnétite au centre du domaine (Figure 43) on peut obtenir un taux de dégradation élevé pour des valeurs du pH inférieures au centre du domaine lorsque la concentration du peroxyde hydrogène est élevée. Des résultats similaires sont obtenus en fixant la concentration du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Figure 44) pour des concentrations de magnétite élevée. Ces résultats suggèrent qu'on peut diminuer le pH et obtenir des très bons résultats lorsque les concentrations de la magnétite et du peroxyde d'hydrogène sont élevées, mais la dégradation maximale ne peut être acquise que pour des valeurs du pH proche de la neutralité.

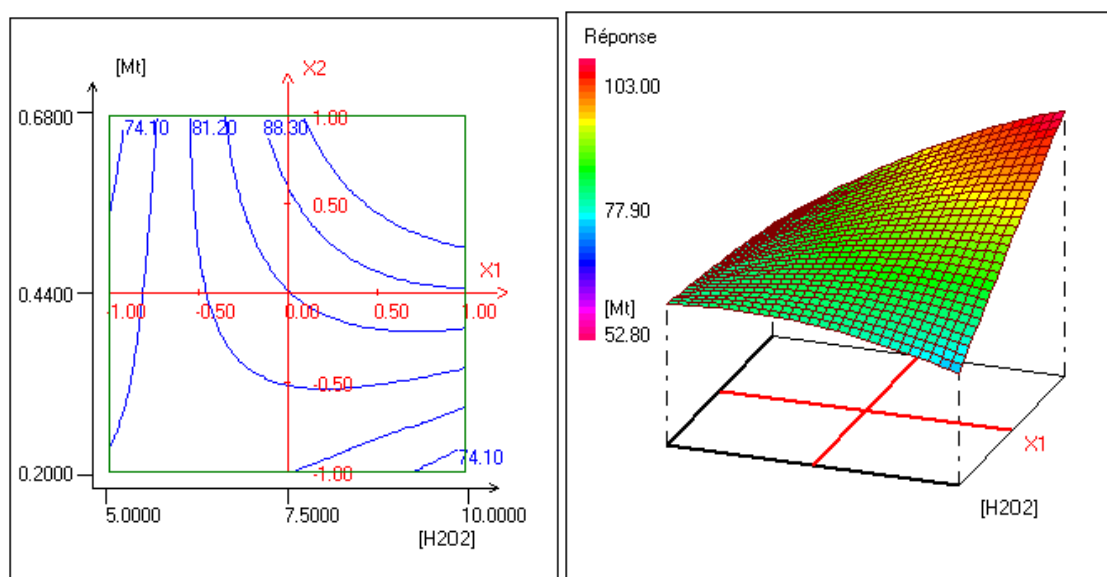


Figure 42 : Etude graphique en 2 D et 3D, pH fixé au centre du domaine

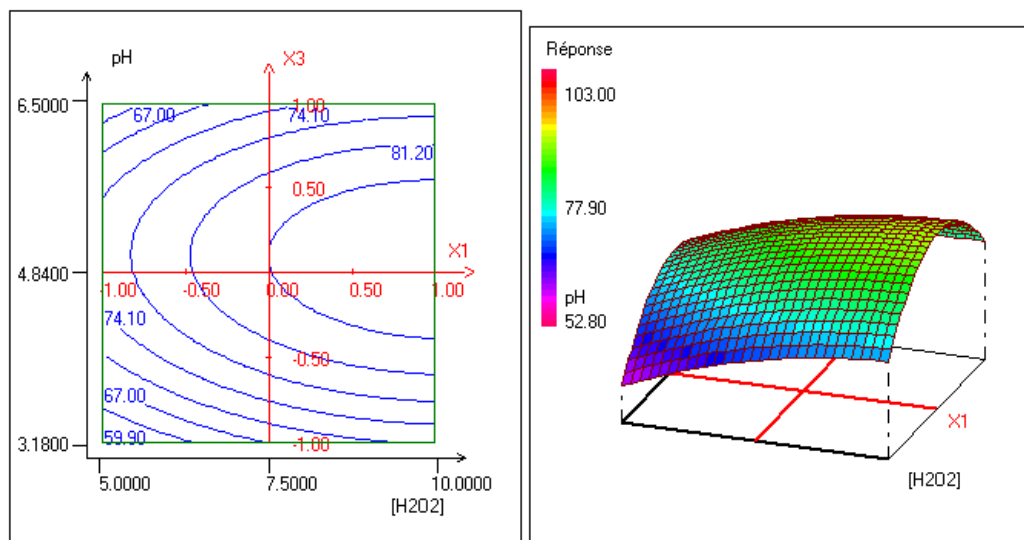


Figure 43 : Etude graphique en 2 D et l'étude graphique en 3 D ; Cm(Mt) fixée au centre du domaine

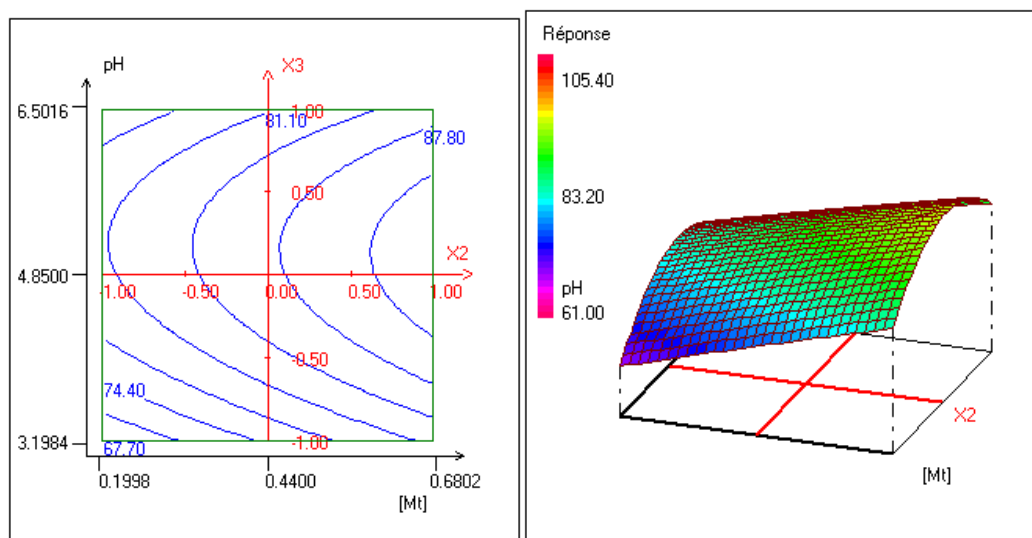


Figure 44 : Etude graphique en 2 D et 3D; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] fixée au centre du domaine

#### VIII.4.2.3. Optimisation et validation du modèle

Les conditions optimales de la dégradation ont été obtenues en utilisant la fonction de désirabilité [166,167]. D'après les résultats du Tableau XXVII, la désirabilité maximale (D) est de 96 %. Cette valeur correspond aux conditions optimales d'une concentration de peroxyde d'hydrogène égale à 1,03 g/l, d'une concentration de magnétite de 0,7 g/l et d'un pH égal à

6,06. Pour valider le modèle, les coordonnées des points optimaux ont été utilisées pour déterminer les réponses expérimentales correspondantes. Les résultats donnent des valeurs (YCOT<sub>exp</sub>) très proches des réponses optimales (YCOT<sub>D</sub>).

Tableau XXVII : Désirabilité maximale correspondant aux conditions optimales de l'expérience de la dégradation

N°Exp	YCOT <sub>D</sub>	YCOT <sub>exp</sub>	Désirabilité					
			X1	X2	X3	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	[Mt]	pH
1	86,23	85,9	0,84	0,81	0,8	0,96	0,64	6,18
2	89,85	89,6	0,84	1,04	0,81	0,96	0,69	6,2
3	90,45	91,03	0,71	1,11	1,01	0,93	0,71	6,64
4	91,49	93,4	0,79	1,02	1,13	0,95	0,69	6,73
5	93,27	92,8	0,85	1,19	0,91	0,96	0,73	6,35
6	94	94,34	0,95	1,06	0,92	0,99	0,70	6,38
7	95,33	95,9	1,1	0,96	0,86	1,03	0,67	6,28
<b>8</b>	<b>96</b>	<b>97</b>	<b>1,01</b>	<b>1,08</b>	<b>0,73</b>	<b>1,03</b>	<b>0,70</b>	<b>6,06</b>

### VIII.5. Effet de la concentration du pétrole extrait

Pour comprendre le mécanisme de la réduction catalytique du résidu pétrolier et étudier la cinétique de la dégradation en fonction de la concentration du polluant, la réaction de dégradation a été étudiée en faisant varier la concentration du polluant. La figure 45 montre le résultat obtenu avec la gamme concentration utilisée.

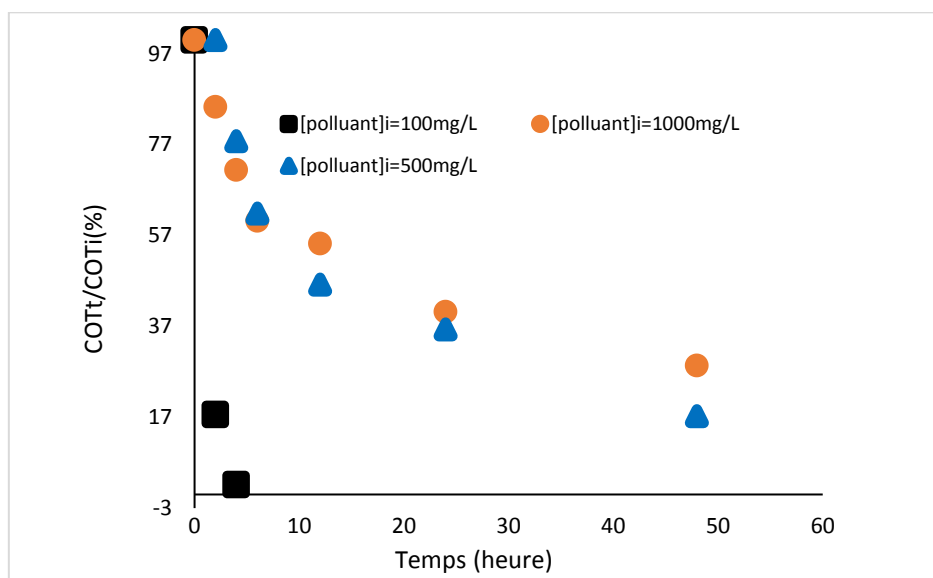


Figure 45 : Effet de la concentration du catalyseur



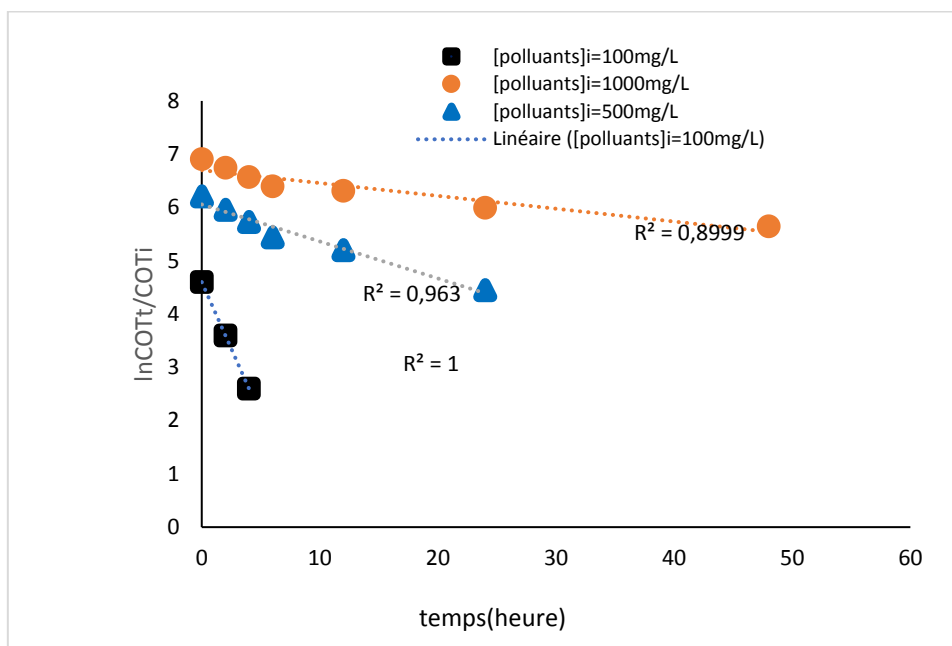


Figure 46 : Cinétique de l'effet de la concentration du catalyseur

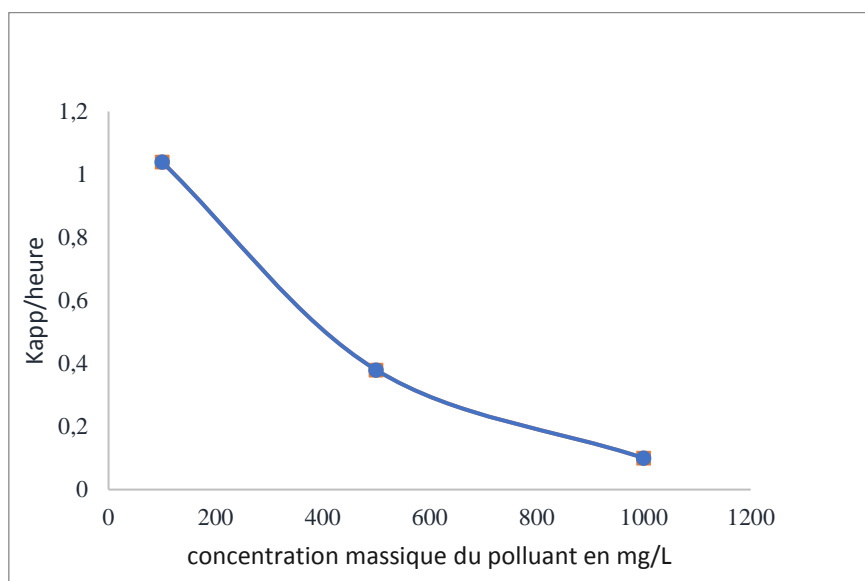


Figure 47 : Variation de la constante de vitesse de la dégradation du polluant en fonction de sa concentration

La dose du catalyseur (0,68 g/L), le pH (6,5) et la concentration du peroxyde d'hydrogène sont maintenus constants. L'étude de la dépendance de la constante de vitesse de dégradation du résidu pétrolier sur sa concentration montre clairement sur la figure 47 que la vitesse diminue lorsqu'on augmente la concentration du résidu pétrolier. On peut remarquer que la disparition

du résidu pétrolier suit une loi de vitesse du premier ordre (Figure 46). En effet, on observe une corrélation linéaire de  $\ln COT_f/COT_i$  avec le temps ( $R^2 > 0,95$ ) (Figure 47). D'après les travaux de plusieurs auteurs, la concentration du polluant entraîne une couverture à la surface du catalyseur [168,168,169]. Cela diminue le contact entre la magnétite et le peroxyde d'hydrogène et ralentit ainsi la formation des radicaux hydroxyles. Cela signifie qu'il devrait y avoir une concentration optimale où la vitesse de réaction est maximale.

### VIII.6. Stabilité du catalyseur

La stabilité du catalyseur présente des avantages lorsqu'il est utilisé à l'échelle industrielle. Cela permet de réduire le coût lié à la préparation des nouveaux catalyseurs. Pour évaluer la stabilité de la magnétite du mont Ofoud en tant que catalyseur, nous avons effectué des tests de réutilisabilité. La procédure est décrite dans la partie méthode (voir la section V.5.7.). Les données obtenues de chacun des quatre cycles sont représentées les figure 48 et 49.

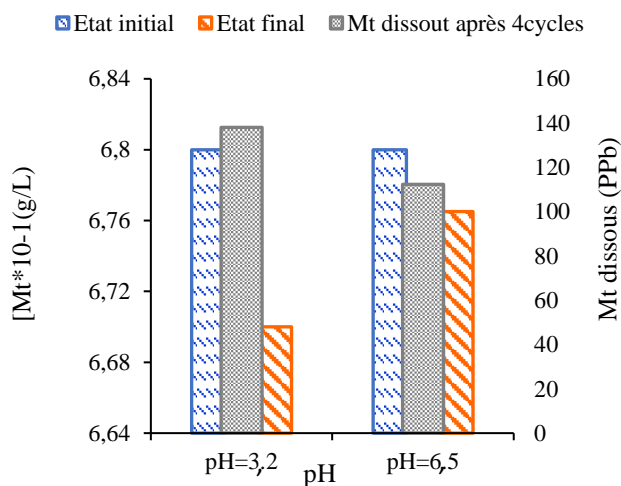


Figure 48 : Quantité de Mt récupérée après 48h d'incubation et quantité de magnétite dissous ;

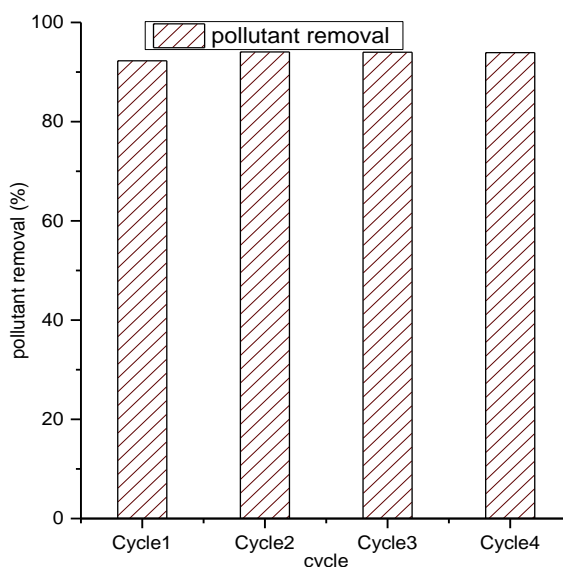


Figure 49 : Taux de dégradation au cours de quatre cycles

On observe sur la figure 49, une faible amélioration du taux de dégradation après le premier cycle (92 à 93,6 %). Ceci pourrait être lié au départ du fer soluble contenu dans l'échantillon brut de la magnétite ou à des erreurs de manipulation. Après cette légère augmentation, la dégradation est devenue presque constante jusqu'au quatrième cycle. Les résultats de la figure 48 montrent aussi que la dissolution de la magnétite est très faible à un pH proche de la neutralité. En effet, des variations de 0,035 g/L et 0,1 g/L sont observées respectivement en milieu acide et en milieu proche de la neutralité. Les résultats de la quantité de la magnétite dissoute, généré par l'analyse ICP-MS montre des concentrations de fer de 138,002 ppb et de 112,368 ppb en milieu proche de la neutralité (pH=6,5) et en milieu acide (pH=3,2). Ces résultats confirment la stabilité de la magnétite car sa dissolution est très faible même en milieu acide et le taux de dégradation reste important après 4 cycles.

## VIII.7. Analyse des produits d'oxydation

### VIII.7.1. Analyse chromatographique

L'efficacité d'élimination du pétrole brut est plus importante à pH égal à 6,5. L'analyse chromatographique a été réalisée pour suivre l'oxydation du pétrole brut avec les paramètres suivants :

- pH=6,5 ;

- Rapport molaire peroxyde/magnétite=10.

Cette analyse nous a permis de suivre la dégradation des différents alcanes contenus dans ce pétrole brut après 2 heures de dégradation pour éviter la dégradation complète du polluant. L'indice d'hydrocarbure IH a été utilisé pour suivre la dégradation des alcanes individuellement. Il représente le rapport de la surface spécifique de chaque alcane à l'instant t à la surface spécifique à l'instant initiale (équation XV):

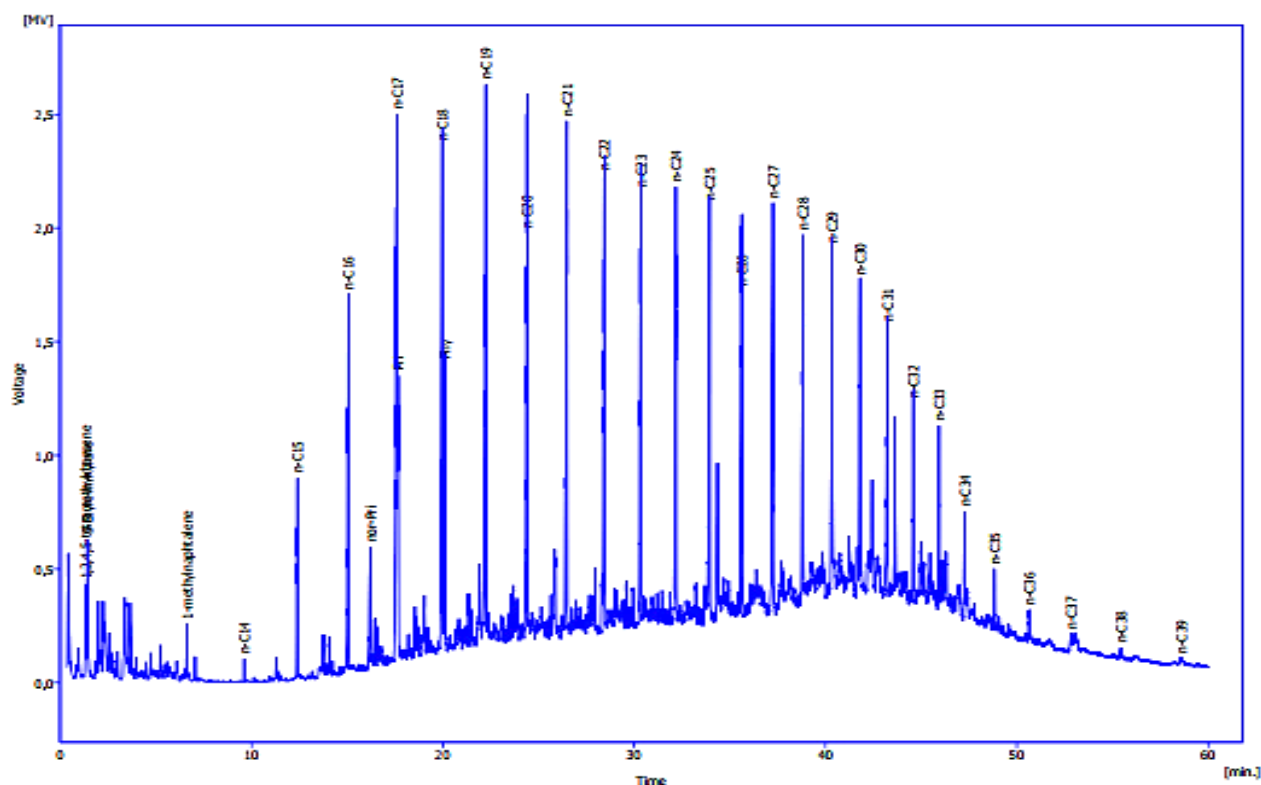


Figure 50 : Chromatogramme du produit oxydé après 2 h d'incubation (6 g/L de magnétite, 3g de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pH=6,5)

Tableau XXVIII : Variation de la surface spécifique de chaque alcane au cours du temps

Nom	Temps	Surface	Surface	IH <sub>2h</sub>
	de rétention	spécifique	spécifique	
	[min]	[mV,s] <sub>to=0h</sub>	[mV,s] <sub>t1=2h</sub>	
<b>C3</b>	4355	72642	1104	0,015
<b>i-C4</b>	4597	94848	5100	0,053
<b>n-C4</b>	4808	83659	9282	0,11
<b>i-C5</b>	5600	237911	106218	0,44
<b>n-C5</b>	6042	278759	137748	0,49
<b>2,3-dmb</b>	7987	441033	195084	0,44
<b>2-mp</b>	8568	266972	179850	0,67
<b>n-C6</b>	9415	1088125	280134	0,25
<b>Mcyclo-C5</b>	10918	233124	121522	0,52
<b>2,2-dmp</b>	11255	126745	67782	0,53
<b>2,2,3-tmb</b>	13162	55320	24842	0,44
<b>Benzène</b>	13403	205612	88058	0,42
<b>Cyclo-C6</b>	14508	934054	288628	0,30
<b>2-mh</b>	15402	691922	272720	0,39
<b>2,3-dmp</b>	15938	110047	41666	0,37
<b>1,1-dmcp</b>	16250	102950	38476	0,37
<b>3-mh</b>	16565	218343	75578	0,34
<b>n-C7</b>	18623	2706188	679954	0,25

<b>Mcyclo-C6</b>	21010	1088488	295476	0,27
<b>1,1,3-tmcp</b>	23100	57666	15212	0,26
<b>2,2-dmh</b>	24133	160319	41412	0,25
<b>2,5-dmh</b>	24863	121145	30172	0,24
<b>ECyclo-C5</b>	25280	76324	18802	0,24
<b>1-trans,2-cis,4-tmcp + 1-cis,2-trans,3-tmcp</b>	26360	130713	30340	0,23
<b>3,3-dmh</b>	27027	62019	14282	0,23
<b>1-trans,3-cis,4-tmcp</b>	27715	84239	15466	0,18
<b>2,3,4-tmp</b>	29323	42514	8730	0,20
<b>Toluene</b>	29937	190974	26536	0,13
<b>n-C8</b>	36887	3349250	894482	0,26
<b>n-C9</b>	45260	3810582	1351864	0,35
<b>n-C10</b>	50635	3619803	1443964	0,39
<b>n-C11</b>	54832	3775938	1487320	0,39
<b>n-C12</b>	58440	3478652	1400364	0,40
<b>n-C13</b>	61707	3310432	1307012	0,39
<b>n-C14</b>	64723	3162352	1278442	0,40
<b>n-C15</b>	67555	3261152	1203158	0,36
<b>n-C16</b>	70208	2516087	1027268	0,40
<b>nor-Pri</b>	71508	452291	300576	0,664
<b>n-C17</b>	72740	2824059	1030094	0,36
<b>Pri</b>	72975	520966	420996	0,80

<b>n-C18</b>	75122	2114020	796528	0,37
<b>Phy</b>	75455	957263,75	364326	0,38
<b>n-C19</b>	77407	1971191,75	699316	0,35
<b>n-C20</b>	79587	1492971,45	552434	0,37
<b>n-C21</b>	81680	1338718,46	470842	0,359
<b>n-C22</b>	83693	1209828,46	414214	0,34
<b>n-C23</b>	85658	1044636,83	383328	0,36
<b>n-C24</b>	87670	1006394,45	280582	0,27
<b>n-C25</b>	89770	836666,83	295356	0,35
<b>n-C26</b>	92048	843791,43	196518	0,23
<b>n-C27</b>	94592	911528,42	160686	0,17
<b>n-C28</b>	97522	972268	132780	0,13
<b>n-C29</b>	100958	714955,56	91890	0,12
<b>n-C30</b>	105005	586259	67662	0,11
<b>n-C31</b>	109858	531057	51228	0,09
	Total	60482274	21286934	
	IH	1	0,35195327	

L'analyse du chromatogramme de la figure 50 comparativement au chromatogramme de la figure 31 (état initial) montre une dégradation non-sélective de tous les hydrocarbures contenus dans le polluant. On note cependant un abattement plus important des hydrocarbures légers. Ceci est en conformité avec les travaux de Boukir *et al.*, [170] qui ont montré que le taux d'oxydation des hydrocarbures lourds est moins élevé que celui des hydrocarbures légers. Le tableau XXVII présente la variation de l'index d'hydrocarbure par rapport à la situation initiale. Les alcanes de C1-C7 ont un indice d'hydrocarbure après oxydation inférieure à 0.1. Leur taux de dégradation  $\tau$  ( $\tau=(1-IH)*100$ ) est ainsi supérieure à 90 %. Les alcanes liquides du nombre

d'atomes de carbone de C8 à C17 ont un taux de dégradation environ égal à 90 %. Au-delà de C17, le taux de dégradation est inférieur à 90 %. Il est inférieur ou égal à 70 % à partir de C28. L'analyse chromatographique nous permet de conclure que le taux de dégradation des alcanes dont le nombre d'atomes de carbone est supérieur à 15 est faible. Ces alcanes correspondent aux molécules de wax paraffiniques.

### VIII.7.2. Caractériser la magnétite résiduelle par DRX

Après le quatrième cycle d'utilisation, on observe une variation de la couleur par rapport à l'état initial (Figure 51). La couleur rougeâtre associée à la poudre de la magnétite indique la présence possible à l'état de trace du fer à l'état d'oxydation III. La couleur plus foncée après le quatrième cycle peut être attribuée à celle d'un concentré du catalyseur plus riche en magnétite. Cela est confirmé par l'analyse DRX de la figure qui montre la présence de l'hématite (9 %) dans la magnétite après le troisième cycle (Figure 52).

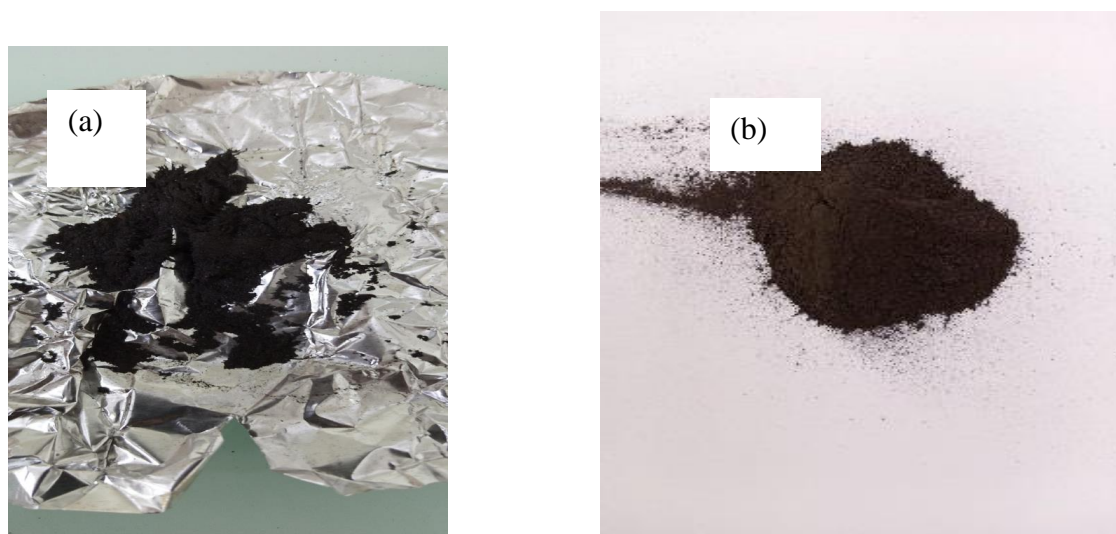


Figure 51 : Image du catalyseur avant(a) et après utilisation(b)



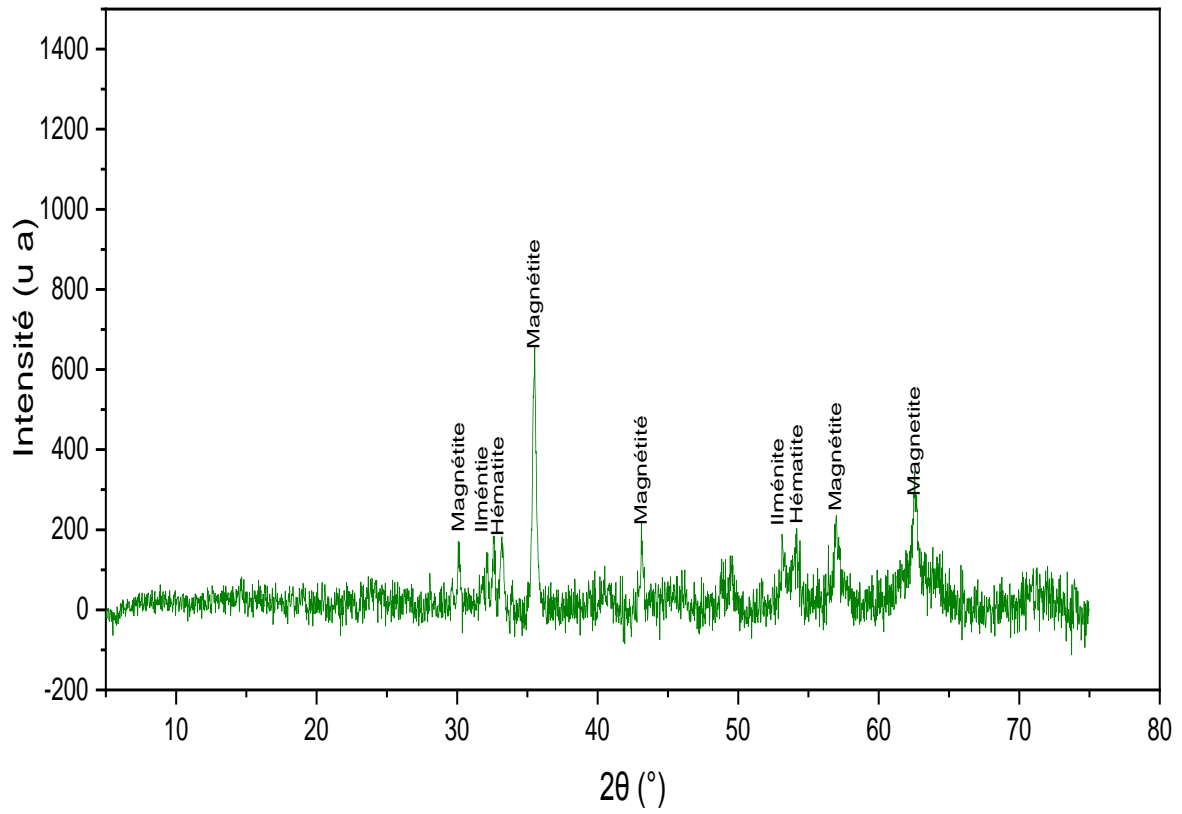


Figure 52 : Diffractogramme du catalyseur après usage

## CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Ce travail a pour objectif la dégradation du pétrole brut en utilisant la magnétite naturelle du mont Ofoud comme catalyseur. Pour évaluer les propriétés physiques et chimiques du catalyseur solide, la première étape de caractérisation de la magnétite a été réalisée avec les méthodes standards qui sont : XRF, DRX, BET et IR. Cette étude a démontré que la magnétite naturelle du mont Ofoud contient majoritairement du fer (76,28 %). L'analyse XRD sur le concentré obtenu après séparation magnétique a montré que la magnétite et ilménite sont les deux phases détectées malgré la présence des éléments traces métalliques (générés par XRF) qui peuvent améliorer ses activités catalytiques. La deuxième étape de notre étude a consisté à caractériser le résidu du pétrole brut. Cette caractérisation a permis d'évaluer les risques potentiels liés au déversement de ce pétrole brut. L'étude de ses propriétés physiques et chimiques a montré qu'il s'agit d'un produit léger qui a une teneur en wax très élevée (64%). La teneur élevée en wax favorise l'augmentation de sa viscosité voire sa solidification à la température ambiante. La tendance à la solidification réduit beaucoup le taux d'évaporation de composés semi-volatiles surtout les alcanes semi-volatiles de C5 à C15. Sa teneur, élevée en alcanes, fait de lui un composé moins polaire et par conséquent, moins soluble dans l'eau. Sa teneur élevée en alcanes et sa tendance à la solidification peuvent favoriser aussi son adsorption à la matrice du sol [18]. Le pétrole brut adsorbé aux particules du sol réduit les propriétés pétrographiques du sol ce qui peut réduire la productivité agricole. Pour évaluer la dégradation de ce résidu pétrolier en utilisant cette magnétite comme catalyseur hétérogène, les principaux paramètres étudiés sont la quantité de la magnétite mise en jeu, la concentration de peroxyde d'hydrogène, et le type d'acide et l'acidité. Le taux de dégradation maximal est de 91,2 % d'élimination du COT. Le résultat de cette étude suggère que :

- L'efficacité d'élimination du pétrole brut est plus importante à pH 6,5 ;
- l'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) était plus efficace que l'acide chlorhydrique (HCl) pour l'ajustement du pH dans l'activité catalytique de la magnétite d'Ofoud Mont ;
- le piégeage du radical hydroxyle par les ions chlorure et sulfate est plus opérationnel en solution acide qu'en solution sub-neutre (pH=6,5) ;
- le type d'acide utilisé et le pH appliqué lors de la réaction Fenton hétérogène peuvent contrôler le rapport entre le peroxyde et la masse de magnétite, car ils contrôlent la quantité d' $HO\bullet$  dans le système.

L'ensemble de ces travaux ouvrent des perspectives intéressantes dans la valorisation de la magnétite comme catalyseur hétérogène dans la dégradation des composés organiques:

- le teste d'autres substrats plus maniables ;
- l'analyse du produits oxydation par des méthodes poussées comme le HPLC ;
- la Comparaison de la performance de ce catalyseur par rapport aux autres catalyseurs utilisés dans la littérature ;
- la conception une installation permettant la dégradation des composés organiques à l'échelle industrielle.
- l'élaborer et étudier l'activité catalytique des matériaux composites (exemple Magnetite-TiO<sub>2</sub>).

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 
- [1] Hassani S S, Daraee M and Sobat Z 2020 Advanced development in upstream of petroleum industry using nanotechnology *Chin. J. Chem. Eng.* **28** 1483–91
- [2] Xu T, Baosheng Z, Lianyong F, Masri M and Honarvar A 2011 Economic impacts and challenges of China's petroleum industry: An input–output analysis *Energy* **36** 2905–11
- [3] Bakke T, Klungsøyr J and Sanni S 2013 Environmental impacts of produced water and drilling waste discharges from the Norwegian offshore petroleum industry *Mar. Environ. Res.* **92** 154–69
- [4] Usman M, Faure P, Ruby C and Hanna K 2012 Remediation of PAH-contaminated soils by magnetite catalyzed Fenton-like oxidation *Appl. Catal. B Environ.* **117–118** 10–7
- [5] Usman M, Faure P, Hanna K, Abdelmoula M and Ruby C 2012 Application of magnetite catalyzed chemical oxidation (Fenton-like and persulfate) for the remediation of oil hydrocarbon contamination *Fuel* **96** 270–6
- [6] Liu W, Liu X, Gu Y, Liu Y, Yu Z, Lyu Y and Tian Y 2020 A new composite consisting of Y zeolite and ZrO<sub>2</sub> for fluid catalytic cracking reaction *Compos. Part B Eng.* **200** 108317
- [7] Restrepo C E, Simonoff and Zimmerman 2009 Causes, cost consequences, and risk implications of accidents in US hazardous liquid pipeline infrastructure *Int. J. Crit. Infrastruct. Prot.* **2** 38–50
- [8] Costa A A da, Trivedi J, Soares J, Rocha P, Costa G and Embiruçu M 2020 An experimental evaluation of low salinity water mechanisms in a typical Brazilian sandstone and light crude oil with low acid/basic number *Fuel* **273** 117694
- [9] Kuppusamy S., Maddela N.R., Megharaj M., and Venkateswarlu K. 2020 An Overview of Total Petroleum Hydrocarbons. In: Total Petroleum Hydrocarbons.
- [10] Wong O and Raabe G K 2000 A Critical Review of Cancer Epidemiology in the Petroleum Industry, with a Meta-analysis of a Combined Database of More Than 350,000 Workers *Regul. Toxicol. Pharmacol.* **32** 78–98
- [11] Tang J, Wang M, Wang F, Sun Q and Zhou Q 2011 Eco-toxicity of petroleum hydrocarbon contaminated soil *J. Environ. Sci.* **23** 845–51
- [12] Tianhong Zhou and Kau-Fui V. Wong 1996 MODELING AIRBORNE LEVELS OF SOME VOLATILE COMPONENTS IN OIL SPILLS
- [13] Stiver Warren and Mackay Donald 1984 Evaporation rate of spills of hydrocarbons and petroleum mixtures *Environ. Sci. Technol.* **18** 834–40
- [14] Speight et al. 2017 Environmental Organic Chemistry for Engineers

- [15] Sathishkumar M, Binupriya A R, Baik S-H and Yun S-E 2008 Biodegradation of Crude Oil by Individual Bacterial Strains and a Mixed Bacterial Consortium Isolated from Hydrocarbon Contaminated Areas *CLEAN – Soil Air Water* **36** 92–6
- [16] Sanjay M, Simanta B and Kulwant S 1995 Paraffin Problems in Crude Oil Production And Transportation: A Review *SPE Prod. Facil.* **10** 50–4
- [17] Riser-Roberts E 1998 *Remediation of Petroleum Contaminated Soils: Biological, Physical, and Chemical Processes* (CRC Press)
- [18] Sugiura K, Ishihara M, Shimauchi T and Harayama S 1997 Physicochemical Properties and Biodegradability of Crude Oil *Environ. Sci. Technol.* **31** 45–51
- [19] Akpoveta O V, Medjor W O and Medjor E A 2018 Fenton treatment via oxidative mechanism and its kinetics on soil polluted with automatic gas oil *Petroleum* **4** 452–6
- [20] Matta R, Hanna K and Chiron S 2007 Fenton-like oxidation of 2,4,6-trinitrotoluene using different iron minerals *Sci. Total Environ.* **385** 242–51
- [21] Neyens E and Baeyens J 2003 A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique *J. Hazard. Mater.* **98** 33–50
- [22] He H, Zhong Y, Liang X, Tan W, Zhu J and Yan WANG C 2015 Natural Magnetite: an efficient catalyst for the degradation of organic contaminant *Sci. Rep.* **5** 10139
- [23] Xue X, Hanna K and Deng N 2009 Fenton-like oxidation of Rhodamine B in the presence of two types of iron (II, III) oxide *J. Hazard. Mater.* **166** 407–14
- [24] Usman M, Hanna K and Faure P 2018 Remediation of oil-contaminated harbor sediments by chemical oxidation *Sci. Total Environ.* **634** 1100–7
- [25] Anon Le pipeline Niger-Benin se précise *sikafinance.com*
- [26] Mackay D and Matsugu R S 1973 Evaporation rates of liquid hydrocarbon spills on land and water *Can. J. Chem. Eng.* **51** 434–9
- [27] Overton E B, Wade T L, Radović J R, Meyer B M, Miles M S and Larter S R 2016 Chemical Composition of Macondo and Other Crude Oils and Compositional Alterations During Oil Spills *Oceanography* **29** 50–63
- [28] Husch J M and Moreau C 1982 Geology and major element geochemistry of anorthositic rocks associated with paleozoic hypabyssal ring complexes, air massif, Niger, West Africa *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **14** 47–66
- [29] Wauquier J-P 1998 *Raffinage du pétrole (Le). Tome 1. Pétrole brut. Produits pétroliers. Schémas de fabrication* (Editions TECHNIP)
- [30] Willsch H, Clegg H, Horsfield B, Radke M and Wilkes H 1997 Liquid Chromatographic Separation of Sediment, Rock, and Coal Extracts and Crude Oil into Compound Classes *Anal. Chem.* **69** 4203–9

- [31] Liu Y and Kujawinski E B 2015 Chemical Composition and Potential Environmental Impacts of Water-Soluble Polar Crude Oil Components Inferred from ESI FT-ICR MS ed A Quigg *PLOS ONE* **10** e0136376
- [32] Liu Y and Kujawinski E B 2015 Chemical Composition and Potential Environmental Impacts of Water-Soluble Polar Crude Oil Components Inferred from ESI FT-ICR MS *PLOS ONE* **10** e0136376
- [33] Tarek A HYDROCARBON PHASE BEHAVIOR
- [34] Oyekunle L O and Famakin O A 2004 Studies on Nigerian Crudes. I. Characterization of Crude Oil Mixtures *Pet. Sci. Technol.* **22** 665–75
- [35] Oyekunle L O and Famakin O A 2004 Studies on Nigerian Crudes. I. Characterization of Crude Oil Mixtures *Pet. Sci. Technol.* **22** 665–75
- [36] James G. and Speight 2020 Paraffin Oil - an overview | ScienceDirect Topics
- [37] Jean-Pierre WAUQUIER 1994 *le Raffinage du pétrole* (IFP)
- [38] Jean-Pierre, Favennec 1998 *Raffinage Tome 5. Gestion et exploitation des raffineries*
- [39] [Bernal-Martinez 2005 Élimination des hydrocarbures aromatiques polycycliques présents dans les boues d'épuration par couplage ozonation-digestion anaérobie
- [40] Fine P, Graber E R and Yaron B 1997 Soil interactions with petroleum hydrocarbons: Abiotic processes *Soil Technol.* **10** 133–53
- [41] Ramachandran S D, Swezey M J, Hodson P V, Boudreau M, Courtenay S C, Lee K, King T and Dixon J A 2006 Influence of salinity and fish species on PAH uptake from dispersed crude oil *Mar. Pollut. Bull.* **52** 1182–9
- [42] Highet R J, Kössel H, Sammes P G, Scopes P M, Seifert W K, Seliger H, Sokoloski E A, van Hummel H C and Seifert W K 1975 Carboxylic Acids in Petroleum and Sediments *Fortschritte der Chemie Organischer Naturstoffe / Progress in the Chemistry of Organic Natural Products* vol 32, ed L Zechmeister, W Herz, H Grisebach and G W Kirby (Vienna: Springer Vienna) pp 1–49
- [43] Wauquier J-P 1994 *Le raffinage du pétrole: Pétrole brut, produits pétroliers, schémas de fabrication* (Editions OPHRYS)
- [44] Demirbas A, Alidrisi H and Balubaid M A 2015 API Gravity, Sulfur Content, and Desulfurization of Crude Oil *Pet. Sci. Technol.* **33** 93–101
- [45] Verhaar H J M, van Leeuwen C J and Hermens J L M 1992 Classifying environmental pollutants *Chemosphere* **25** 471–91
- [46] Garrett R M, Pickering I J, Haith C E and Prince R C 1998 Photooxidation of Crude Oils *Environ. Sci. Technol.* **32** 3719–23

- [47] Kumar P S and Saravanan A 2019 Water Pollutants and Their Removal Techniques *Adv. Treat. Tech. Ind. Wastewater* 114–33
- [48] Al-Sabahi J, Bora T, Al-Abri M and Dutta J 2017 Efficient visible light photocatalysis of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX) in aqueous solutions using supported zinc oxide nanorods ed Y K Mishra *PLOS ONE* **12** e0189276
- [49] Zhou T and Wong K V 2004 Studying atmospheric exposure risks during oil spills using a localized computational model *Proc. Inst. Mech. Eng. Part M J. Eng. Marit. Environ.* **218** 23–30
- [50] Fingas M F 1997 Studies on the evaporation of crude oil and petroleum products: I. the relationship between evaporation rate and time *J. Hazard. Mater.* **56** 227–36
- [51] Cheng L, Shi S, Li Q, Chen J, Zhang H and Lu Y 2014 Progressive Degradation of Crude Oil n-Alkanes Coupled to Methane Production under Mesophilic and Thermophilic Conditions ed S J Johnson *PLoS ONE* **9** e113253
- [52] Obi L U, Atagana H I and Adeleke R A 2016 Isolation and characterisation of crude oil sludge degrading bacteria *SpringerPlus* **5** 1946
- [53] Pernyeszi T, Patzkó Á, Berkesi O and Dékány I 1998 Asphaltene adsorption on clays and crude oil reservoir rocks *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **137** 373–84
- [54] Moazed H and Viraraghavan T 2002 Coalescence/Filtration of an Oil-In-Water Emulsion in a Granular Organo-Clay/Anthracite Mixture Bed *Water. Air. Soil Pollut.* **138** 253–70
- [55] Khamehchiyan M, Amir Hossein Charkhabi and Majid Tajik 2007 Effects of crude oil contamination on geotechnical properties of clayey and sandy soils
- [56] Urgences Science et technologie E C, Centre de recherche sur le pétrole le gaz et autres sources d'énergie extracôtières Pêches et Océans Canada and CanmetÉNERGIE R naturelles C 2013 *Propriétés, composition, comportement des déversements en milieu marin, devenir et transport de deux produits de bitume dilués issus des sables bitumineux canadiens.* (Ottawa, CAN: Environnement Canada)
- [57] Aziz M, Sani O and Kopoin A 2020 Compositional, Structural, Surface Characterizations of Natural Magnetite from Air Massif (Niger) in Relation to Its Catalytic Activity *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*
- [58] Z. Jalil A Rahwanto, Mustanir and Akhyar 2017 Magnetic behavior of natural magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) extracted from beach sand obtained by mechanical alloying method
- [59] JOSEPH L. KIRSCHVINK, ATSUKOKO BAYASHI-KIRSCHVINK and BARBARA J. WOODFORD 1992 *Magnetite biomineralization in the human brain*
- [60] Cushing B L, Kolesnichenko V L and O'Connor C J 2004 Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles *Chem. Rev.* **104** 3893–946

- [61] Gradzielski null, Langevin null and Farago null 1996 Experimental investigation of the structure of nonionic microemulsions and their relation to the bending elasticity of the amphiphilic film *Phys. Rev. E Stat. Phys. Plasmas Fluids Relat. Interdiscip. Top.* **53** 3900–19
- [62] Abbas M, Parvatheeswara Rao B, Nazrul Islam Md, Kim K W, Naga S M, Takahashi M and Kim C 2014 Size-controlled high magnetization CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanospheres and nanocubes using rapid one-pot sonochemical technique *Ceram. Int.* **40** 3269–76
- [63] Gun'ko Y K, Cristmann U and Kessler V G 2002 Synthesis and Structure of the First FeII Heterometallic Alkoxide [(THF)NaFe(OtBu)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> – a Possible Precursor for New Materials *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002** 1029–31
- [64] Shchukin D G, Radtchenko I L and Sukhorukov G B 2003 Micron-scale hollow polyelectrolyte capsules with nanosized magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> inside *Mater. Lett.* **57** 1743–7
- [65] Yu L Q, Zheng L J and Yang J X 2000 Study of preparation and properties on magnetization and stability for ferromagnetic fluids *Mater. Chem. Phys.* **66** 6–9
- [66] Darken L S and Gurry R W 1946 The System Iron—Oxygen. II. Equilibrium and Thermodynamics of Liquid Oxide and Other Phases *J. Am. Chem. Soc.* **68** 798–816
- [67] Xu J, Yang H, Fu W, Du K, Sui Y, Chen J, Zeng Y, Li M and Zou G 2007 Preparation and magnetic properties of magnetite nanoparticles by sol–gel method *J. Magn. Magn. Mater.* **309** 307–11
- [68] Vayssières L, Chanéac C, Tronc E and Jolivet J P 1998 Size Tailoring of Magnetite Particles Formed by Aqueous Precipitation: An Example of Thermodynamic Stability of Nanometric Oxide Particles *J. Colloid Interface Sci.* **205** 205–12
- [69] Dupuis C and Beaudoin G 2011 Discriminant diagrams for iron oxide trace element fingerprinting of mineral deposit types *Miner. Deposita* **46** 319–35
- [70] Liang X, He Z, Tan W, Liu P, Zhu J, Zhang J and He H 2015 The oxidation state and microstructural environment of transition metals (V, Co, and Ni) in magnetite: an XAFS study *Phys. Chem. Miner.* **42** 373–83
- [71] Aziz M S A, Kopoin A and Sani O M 2020 Compositional, Structural, Surface Characterizations of Natural Magnetite from Air Massif (Niger) in Relation to Its Catalytic Activity *J. Miner. Mater. Charact. Eng.* **08** 197
- [72] Wei X, , Sun F and Wu H 2017 . Magnetite/Fe-Al-montmorillonite as a Fenton catalyst with efficient degradation of phenol. *J Colloid Interface Sci.* 2017 Oct 15;504:611-619.
- [73] N. G. Razjigaeva, V. V. Naumova 1992 Trace Element Composition of Detrital Magnetite from Coastal Sediments of Northwestern Japan Sea for Provenance Study *SEPM J. Sediment. Res.* **Vol. 62**
- [74] BRAGG W H 1915 The Structure of Magnetite and the Spinel *Nature* **95** 561–561



- [75] Baldrian P, Merhautová V, Gabriel J, Nerud F, Stopka P, Hrubý M and Beneš M J 2006 Decolorization of synthetic dyes by hydrogen peroxide with heterogeneous catalysis by mixed iron oxides *Appl. Catal. B Environ.* **66** 258–64
- [76] Zhong Y, Liang X, He Z, Tan W, Zhu J, Yuan P, Zhu R and He H 2014 The constraints of transition metal substitutions (Ti, Cr, Mn, Co and Ni) in magnetite on its catalytic activity in heterogeneous Fenton and UV/Fenton reaction: From the perspective of hydroxyl radical generation *Appl. Catal. B Environ.* **150–151** 612–8
- [77] Yang S, He H, Wu D, Chen D, Ma Y, Li X, Zhu J and Yuan P 2009 Degradation of Methylene Blue by Heterogeneous Fenton Reaction Using Titanomagnetite at Neutral pH Values: Process and Affecting Factors *Ind. Eng. Chem. Res.* **48** 9915–21
- [78] Pereira M C, Oliveira L C A and Murad E 2012 Iron oxide catalysts: Fenton and Fentonlike reactions – a review *Clay Miner.* **47** 285–302
- [79] Doriguetto A C, Fernandes N G, Persiano A I C, Filho E N, Grenèche J M and Fabris J D 2003 Characterization of a natural magnetite *Phys. Chem. Miner.* **30** 249–55
- [80] Beaudoin G, Dupuis C, Gosselin P and Jébrak M 2007 Mineral chemistry of iron oxides: application to mineral exploration 5
- [81] R. M. Cornell and U. Schwertmann 2003 *The Iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences, and uses* (Begellhouse)
- [82] Fleet M E 1981 The structure of magnetite *Acta Crystallogr. Sect. B* **37** 917–20
- [83] Néron A, Dare S A S and Barnes S-J 2011 *Caractérisation géochimique des oxydes de FE-TI dans un dépôt de FE-TI-P associé à la suite anorthositique du Lac-Saint-Jean, Québec, Canada secteur Lac à Paul et intégration des données du secteur Lac à la Mine* (Chicoutimi: Université du Québec à Chicoutimi, module des Sciences de la terre)
- [84] Teja A S and Koh P-Y 2009 Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **55** 22–45
- [85] Sun H, Xie G, He D and Zhang L 2020 Ascorbic acid promoted magnetite Fenton degradation ofalachlor: Mechanistic insights and kinetic modeling *Appl. Catal. B Environ.* **267** 118383
- [86] Lj. NALOVIC et P. SE 1973 Relations entre le fer et les éléments traces de transition dans un certain nombre de minéraux ferrifères
- [87] Garrido-Ramírez E G, Theng B K G and Mora M L 2010 Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions — A review *Appl. Clay Sci.* **47** 182–92
- [88] Xue X, Hanna K, Abdelmoula M and Deng N 2009 Adsorption and oxidation of PCP on the surface of magnetite: Kinetic experiments and spectroscopic investigations *Appl. Catal. B Environ.* **89** 432–40

- [89] Yanga, Jun, Heb, Hong and Wangb 2001 Particle Size Distribution and Morphology of Suspension Polymerized Mono-component Magnetic Toner
- [90] Fong-Yu Cheng, Chia-Hao Su and Chen-Sheng Yeh, 2005 Characterization of aqueous dispersions of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and their biomedical applications
- [91] von der Heyden B P and Roychoudhury A N 2015 Application, Chemical Interaction and Fate of Iron Minerals in Polluted Sediment and Soils *Curr. Pollut. Rep.* **1** 265–79
- [92] Pernicone N 2003 Wustite as a new precursor of industrial ammonia synthesis catalysts *Appl. Catal. Gen.* **251** 121–9
- [93] Reinhard Rauch\*, , Anca Sauciuc{ and Alain Kiennemann† 2013 Fischer-Tropsch Synthesisto Biofuels (BtL Process)
- [94] Luo M, Hamdeh H and Davis B H 2009 Fischer-Tropsch Synthesis: Catalyst activation of low alpha iron catalyst *Catal. Chem. Synth. Fuels Chem. Petrochem.* **140** 127–34
- [95] Shahid M K, Phearom S and Choi Y-G 2019 Adsorption of arsenic (V) on magnetite-enriched particles separated from the mill scale *Environ. Earth Sci.* **78** 65
- [96] Minella M, Marchetti G, De Laurentiis E, Malandrino M, Maurino V, Minero C, Vione D and Hanna K 2014 Photo-Fenton oxidation of phenol with magnetite as iron source *Appl. Catal. B Environ.* **154–155** 102–9
- [97] Munoz M, de Pedro Z M, Menendez N, Casas J A and Rodriguez J J 2013 A ferromagnetic  $\gamma$ -alumina-supported iron catalyst for CWPO. Application to chlorophenols *Appl. Catal. B Environ.* **136–137** 218–24
- [98] MR Fahlepy1, VA Tiwow1and Subaer 2018 Characterization of magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) minerals from natural iron sand of Bonto Kanang Village Takalar for ink powder (toner) application
- [99] Wang Q, Zhang Y, Hu T and Meng C 2019 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles/polymer immobilized on silicate platelets for crude oil recovery *Microporous Mesoporous Mater.* **278** 185–94
- [100] Wang Z and Fingas M 1995 Study of the effects of weathering on the chemical composition of a light crude oil using GC/MS GC/FID *J. Microcolumn Sep.* **7** 617–39
- [101] Rahman K S M, Thahira-Rahman J, Lakshmanaperumalsamy P and Banat I M 2002 Towards efficient crude oil degradation by a mixed bacterial consortium *Bioresour. Technol.* **85** 257–61
- [102] Adebajo M O, Frost R L, Kloprogge J T, Carmody O and Kokot S 2003 Porous Materials for Oil Spill Cleanup: A Review of Synthesis and Absorbing Properties *J. Porous Mater.* **10** 159–70
- [103] Xue X, Hanna K, Abdelmoula M and Deng N 2009 Adsorption and oxidation of PCP on the surface of magnetite: Kinetic experiments and spectroscopic investigations *Appl. Catal. B Environ.* **89** 432–40

- [104] Pignatello J J, Oliveros E and MacKay A 2006 Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **36** 1–84
- [105] Hasan D B, Abdul Aziz A R and Daud W M A W 2012 Oxidative mineralisation of petroleum refinery effluent using Fenton-like process *Chem. Eng. Res. Des.* **90** 298–307
- [106] Karpinska A, Sokół A and Karpinska J 2015 Studies on the kinetics of carbamazepine degradation in aqueous matrix in the course of modified Fenton's reactions *SI Anal. Approaches* **106** 46–51
- [107] Eisenhauer H R 1964 Oxidation of Phenolic Wastes *J. Water Pollut. Control Fed.* **36** 1116–28
- [108] Pignatello J J, Oliveros E and MacKay A 2006 Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **36** 1–84
- [109] Xu J, Cao Q, Zhang M, Wang F, Huang T and Ren J 2018 The Frequent Effects of Hydroxyl Radicals on the Oxidation of Crude Oil in Soil *CLEAN - Soil Air Water* **46** 1700481
- [110] Munoz M, de Pedro Z M, Casas J A and Rodriguez J J 2015 Preparation of magnetite-based catalysts and their application in heterogeneous Fenton oxidation – A review *Appl. Catal. B Environ.* **176–177** 249–65
- [111] Neyens E and Baeyens J 2003 A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique *J. Hazard. Mater.* **98** 33–50
- [112] Ravina M, Campanella L and Kiwi J 2002 Accelerated mineralization of the drug Diclofenac via Fenton reactions in a concentric photo-reactor *Water Res.* **36** 3553–60
- [113] Borch T, Inskeep W P, Harwood J A and Gerlach R 2005 Impact of ferrihydrite and anthraquinone-2,6-disulfonate on the reductive transformation of 2,4,6-trinitrotoluene by a gram-positive fermenting bacterium *Env. Sci Technol* **39** 7126
- [114] Kwan W P and Voelker B M 2003 Rates of hydroxyl radical generation and organic compound oxidation in mineral-catalyzed Fenton-like systems *Environ. Sci. Technol.* **37** 1150–8
- [115] Hermanek M, Zboril R, Medrik I, Pechousek J and Gregor C 2007 Catalytic Efficiency of Iron(III) Oxides in Decomposition of Hydrogen Peroxide: Competition between the Surface Area and Crystallinity of Nanoparticles *J. Am. Chem. Soc.* **129** 10929–36
- [116] Song W, Cheng M, Ma J, Ma W, Chen C and Zhao J 2006 Decomposition of Hydrogen Peroxide Driven by Photochemical Cycling of Iron Species in Clay *Environ. Sci. Technol.* **40** 4782–7

- [117] Kitajima N, Fukuzumi S and Ono Y 1978 Formation of superoxide ion during the decomposition of hydrogen peroxide on supported metal oxides *J. Phys. Chem.* **82** 1505–9
- [118] Lin S-S and Gurol M D 1998 Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide on Iron Oxide: Kinetics, Mechanism, and Implications *Environ. Sci. Technol.* **32** 1417–23
- [119] Xu J, Fan X, Huang F and Li X 2017 Iron bound to soil organic matter catalyzes H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> to oxidize crude oil in soil *J. Hazard. Mater.* **322** 516–24
- [120] Costa R C C, Moura F C C, Oliveira P E F, Magalhães F, Ardisson J D and Lago R M 2010 Controlled reduction of red mud waste to produce active systems for environmental applications: Heterogeneous Fenton reaction and reduction of Cr(VI) *Chemosphere* **78** 1116–20
- [121] Moura F C C, Araujo M H, Costa R C C, Fabris J D, Ardisson J D, Macedo W A A and Lago R M 2005 Efficient use of Fe metal as an electron transfer agent in a heterogeneous Fenton system based on Fe<sub>0</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composites *Chemosphere* **60** 1118–23
- [122] Zapata A, Velegraki T, Sánchez-Pérez J A, Mantzavinos D, Maldonado M I and Malato S 2009 Solar photo-Fenton treatment of pesticides in water: Effect of iron concentration on degradation and assessment of ecotoxicity and biodegradability *Appl. Catal. B Environ.* **88** 448–54
- [123] Babuponnusami A and Muthukumar K 2012 Advanced oxidation of phenol: A comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes *Chem. Eng. J.* **183** 1–9
- [124] Zhong Y, Liang X, Zhong Y, Zhu J, Zhu S, Yuan P, He H and Zhang J 2012 Heterogeneous UV/Fenton degradation of TBBPA catalyzed by titanomagnetite: Catalyst characterization, performance and degradation products *Water Res.* **46** 4633–44
- [125] Zhang J, Zhuang J, Gao L, Zhang Y, Gu N, Feng J, Yang D, Zhu J and Yan X 2008 Decomposing phenol by the hidden talent of ferromagnetic nanoparticles *Chemosphere* **73** 1524–8
- [126] Bacardit J., Stötzner J. and Chamarro E., Esplugas S (2007a) . Effect of Salinity on the PhotoFenton Process. *Ind. Eng. Chem. Proc.* 46: 7615-7619.
- [127] Putri F. Khamaruddin, M. Azmi Bustam and A. Aziz Omar 2011 Using Fenton's Reagents for the Degradation of Diisopropanolamine: Effect of Temperature and pH
- [128] Pignatello J J, Oliveros E and MacKay A 2006 Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **36** 1–84
- [129] Wang K, Zhang J, Lou L, Yang S and Chen Y 2004 UV or visible light induced photodegradation of AO7 on TiO<sub>2</sub> particles: the influence of inorganic anions *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **165** 201–7

- [130] De Laat J, Legube B. and Truong Le G, 2004 A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and organic compounds by Fe(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. PMID: 15013676.
- [131] Grégorio CRINI – Pierre-Marie and BARDOT (coord.) 2007 Traitement et épuration des eaux industrielles polluées *rocédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique* Pratiques & techniques p 356 pages
- [132] Vanina Flotron 2005 La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation dans le traitement des eaux: application à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux et les boues résiduaires
- [133] Jacques GOUPY 1997 *Principe de la méthode Plans d'expériences Auteur(s) : Date de publication :*
- [134] Idris Y 2015 Les plans d'expériences initiation à la construction et à l'analyse des plans factoriels complets à deux niveaux et du plan composite centré *Notes Cours Dép. Génie Procédés Fac. Techno-Logie Univ. MIRA-Bejaia*
- [135] Melchane S, Berkani M, Mouri F and Bounouri Y 2020 *Etude du plan factoriel complet et du plan composite centré* (Université Abderrahmane mira-Béjaia)
- [136] Achour Y, El Kassimi A, Nadir I, Yazid H, Hafid A, Khouili M, El Himri M, Laamari M R and El Haddad M 2021 Simultaneous Removal of Binary Mixture of Cationic Dyes onto Bombax Buonopozense Bark: Plackett–Burman and Central Composite Design
- [137] Majhi A, Sharma Y K, Kukreti V S, Bhatt K P and Khanna R 2015 Wax Content of Crude Oil: A Function of Kinematic Viscosity and Pour Point *Pet. Sci. Technol.* **33** 381–7
- [138] García M del C 2000 Crude Oil Wax Crystallization. The Effect of Heavy *n* -Paraffins and Flocculated Asphaltenes *Energy Fuels* **14** 1043–8
- [139] Li X, Du Y, Wu G, Li Z, Li H and Sui H 2012 Solvent extraction for heavy crude oil removal from contaminated soils *Chemosphere* **88** 245–9
- [140] Heidarzadeh N, Gitipour S and Abdoli M A 2010 Characterization of oily sludge from a Tehran oil refinery *Waste Manag. Res.* **28** 921–7
- [141] Ashoori S, Sharifi M, Masoumi M and Mohammad Salehi M 2017 The relationship between SARA fractions and crude oil stability *Egypt. J. Pet.* **26** 209–13
- [142] Morel A 1972 Remarques sur le modèle de deux hauts massifs de l'Air (Sahara méridional) *Bull. Assoc. Géographes Fr.* **49** 213–25
- [143] Huang X-W and Beaudoin G 2019 Textures and Chemical Compositions of Magnetite from Iron Oxide Copper-Gold (IOCG) and Kiruna-Type Iron Oxide-Apatite (IOA) Deposits and Their Implications for Ore Genesis and Magnetite Classification Schemes *Econ. Geol.* **114** 953–79

- [144] Nakagiri N, Manghnani M H, Ming L C and Kimura S 1986 Crystal structure of magnetite under pressure *Phys. Chem. Miner.* **13** 238–44
- [145] Zaitsev V S, Filimonov D S, Presnyakov I A, Gambino R J and Chu B 1999 Physical and Chemical Properties of Magnetite and Magnetite-Polymer Nanoparticles and Their Colloidal Dispersions *J. Colloid Interface Sci.* **212** 49–57
- [146] Roonasi P and Holmgren A 2010 An ATR-FTIR study of carbonate sorption onto magnetite *Surf. Interface Anal.* **42** 1118–21
- [147] Lopez-Ramon, C. Moreno-Castilla, and F. Carrasco-Mar 1998 On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques
- [148] Klammerth N, Rizzo L, Malato S, Maldonado M I, Agüera A and Fernández-Alba A R 2010 Degradation of fifteen emerging contaminants at  $\mu\text{gL}^{-1}$  initial concentrations by mild solar photo-Fenton in MWTP effluents *Water Res.* **44** 545–54
- [149] Fan X, Hao H, Wang Y, Chen F and Zhang J 2013 Fenton-like degradation of nalidixic acid with  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  *Environ. Sci. Pollut. Res.* **20** 3649–56
- [150] Walling C 1975 Fenton's reagent revisited *Acc. Chem. Res.* **8** 125–31
- [151] Chun J, Lee H, Lee S-H, Hong S-W, Lee J, Lee C and Lee J 2012 Magnetite/mesocellular carbon foam as a magnetically recoverable fenton catalyst for removal of phenol and arsenic *Chemosphere* **89** 1230–7
- [152] Tristão J C, de Mendonça F G, Lago R M and Ardisson J D 2015 Controlled formation of reactive Fe particles dispersed in a carbon matrix active for the oxidation of aqueous contaminants with  $\text{H}_2\text{O}_2$  *Environ. Sci. Pollut. Res.* **22** 856–63
- [153] Johansson D and Bergenståhl B 1992 The influence of food emulsifiers on fat and sugar dispersions in oils. III. Water content, purity of oils *J. Am. Oil Chem. Soc.* **69** 728–33
- [154] Aziz M S A, Yao B K and Sani O M 2022 Effect of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  on the Catalytic Degradation of Crude Oil–Polluted Soil by Fenton Heterogeneous Reaction with Natural Magnetite *Water, Air, Soil Pollut.* **233** 211
- [155] He H, Zhong Y, Liang X, Tan W, Zhu J and Yan WANG C 2015 Natural Magnetite: an efficient catalyst for the degradation of organic contaminant *Sci. Rep.* **5** 10139
- [156] Iconaru S L, Guégan R, Popa C L, Motelica-Heino M, Ciobanu C S and Predoi D 2016 Magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) nanoparticles as adsorbents for As and Cu removal *Appl. Clay Sci.* **134** 128–35
- [157] Gorski C A and Scherer M M 2010 Determination of nanoparticulate magnetite stoichiometry by Mossbauer spectroscopy, acidic dissolution, and powder X-ray diffraction: A critical review *Am. Mineral.* **95** 1017–26
- [158] Wei Z, Yan P, Feng W, Dai J, Wang Q and Xia T 2006 Microstructural characterization of Ni nanoparticles prepared by anodic arc plasma *Mater. Charact.* **57** 176–81

- [159] Zhang B, Li F, Wu T, Sun D and Li Y 2015 Adsorption of p-nitrophenol from aqueous solutions using nanographite oxide *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **464** 78–88
- [160] Bang Liu<sup>1\*</sup>, Guangya Zhang<sup>1</sup> and Fengjun Mao<sup>1</sup>, Jiguo Liu<sup>1</sup>, Dingsheng Cheng<sup>1</sup> & Mingsheng Lü<sup>1,2</sup> 2017 The petroleum system of the Tenere Basin: oil geochemistry from the SH-1 wildcat well in eastern Niger , ,
- [161] Mamane Souley A A, Adouby K and Ousmane M S 2020 Studies on the evaporation of waxy crude oil *IOSR-JESTFT* **10**
- [162] Mamane Souley A A, Adouby K and Ousmane i M S 2020 Physicochemical Characterization of Niger Crude for Processing and Transport *Journal of Petroleum Engineering & Technology* **10**
- [163] Fingas M 2004 Modeling evaporation using models that are not boundary-layer regulated *J. Hazard. Mater.* **107** 27–36
- [164] Di Iaconi C, Ramadori R and Lopez A 2006 Combined biological and chemical degradation for treating a mature municipal landfill leachate *Biochem. Eng. J.* **31** 118–24
- [165] Sun Y, Feng L and Yang L 2021 Degradation of PCB67 in soil using the heterogenous Fenton process induced by montmorillonite supported nanoscale zero-valent iron *J. Hazard. Mater.* **406** 124305
- [166] Assémian A S, Kouassi K E, Drogui P, Adouby K and Boa D 2018 Removal of a Persistent Dye in Aqueous Solutions by Electrocoagulation Process: Modeling and Optimization Through Response Surface Methodology *Water. Air. Soil Pollut.* **229** 184
- [167] Ntakiyiruta P, Briton B G H, Nsavyimana G, Adouby K, Nahimana D, Ntakimazi G and Reinert L 2022 Optimization of the phytoremediation conditions of wastewater in post-treatment by *Eichhornia crassipes* and *Pistia stratiotes*: kinetic model for pollutants removal *Environ. Technol.* **43** 1805–18
- [168] Satapanajaru T, Chokejaroenrat C, Sakulthaew C and Yoo-iam M 2017 Remediation and Restoration of Petroleum Hydrocarbon Containing Alcohol-Contaminated Soil by Persulfate Oxidation Activated with Soil Minerals *Water. Air. Soil Pollut.* **228** 345
- [169] Offiong N-A O, Fatunla O K, Essien J P, Yang C and Dong J 2021 Soil washing of total petroleum and polycyclic aromatic hydrocarbons from crude oil-contaminated ultisol using aqueous extracts of waterleaf *Environ. Technol.* 1–10
- [170] Boukir A, Guiliano M, Doumenq P, El Hallaoui A and Mille G 1998 Caractérisation structurale d'asphaltènes pétroliers par spectroscopie infrarouge (IRTF). Application à la photo-oxydation *Comptes Rendus Académie Sci. - Ser. IIC - Chem.* **1** 597–602

**ANNEXES**

---

Annexe 1. Composition élémentaire des échantillons de Mt



	<b>Mt-1</b>		<b>Mt-2</b>		<b>Mt-3</b>		<b>Mt-4</b>		<b>Mt-5</b>	
<b>Uni</b>	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%
<b>té</b>										
<b>Ni</b>	226.68	0.03	5575.07	1.01	145.79	0.02	116.38	0.02	325.63	0.04
<b>Co</b>	831.60	0.11	358.95	0.07	901.56	0.10	465.11	0.07	974.97	0.11
	552109	69.8	288313.	52.4	544060.	61.5	352805.	52.4	556364.	61.0
<b>Fe</b>		5	28	5	81	1	28	5	50	5
<b>Mn</b>	2715.63	0.34	815.09	0.15	1584.48	0.18	2099.28	0.31	1555.80	0.17
<b>Cr</b>	1078.21	0.14	2896.00	0.53	589.54	0.07	315.57	0.05	600.83	0.07
<b>V</b>	990.98	0.13	293.73	0.05	559.44	0.06	284.08	0.04	699.65	0.08
<b>Ti</b>	1522.18	0.19	1165.60	0.21	3698.78	0.42	3670.67	0.55	2057.65	0.23
	9755.85	1.23	8425.96	1.53	2779.55	0.31	4546.10	0.68	13224.1	1.45
<b>Ca</b>									6	
<b>K</b>	3065.69	0.39	2843.72	0.52	4429.55	0.50	1880.53	0.28	3442.34	0.38
	107314.	13.5	54355.3	9.89	188650.	21.3	109228.	16.2	191165.	20.9
<b>Al</b>	53	8	0		98	3	55	4	56	8
	73358.3	9.28	124566.	22.6	115980.	13.1	183729.	27.3	106293.	11.6
<b>Si</b>	0		90	6	44	1	03	2	90	6
	28143.8	3.56	55623.2	10.1	17962.5	2.03	11599.7	1.72	29354.6	3.22
<b>Mg</b>	3		4	2	6		8		3	
<b>Tot</b>	781112.	98.8	545233.	99.1	881343.	99.6	670740.	99.7	906059.	99.4
<b>al</b>	48	3	66	8	48	5	36	2	62	3

**Annexe 2: Données de la surface spécifique**

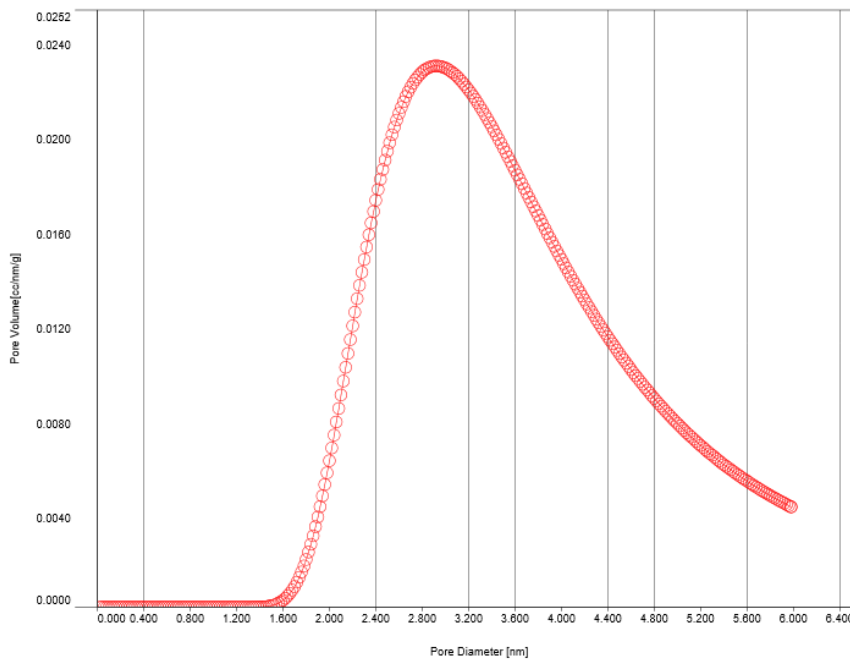
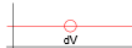
Quantachrome NovaWin - Data Acquisition and Reduction  
for NOVA instruments  
©1994-2013, Quantachrome Instruments  
version 11.03



<b>Analysis</b>		<b>Report</b>	
Operator: Abdulrahman Abdulkareem	Date: 2007/05/14	Operator: quantachrome	Date: 2020/01/16
Sample ID: Magnetite Sample	Filename:	Magnetite Sample.qps	
Sample Desc:	Comment:		
Sample weight: 0.8 g	Sample Volume: 1 cc		
Outgas Time: 3.0 hrs	Outgas Temp: 250.0 C		
Analysis gas: Nitrogen	Bath Temp: 273.0 K		
Press. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des)	Equil time: 60/60 sec (ads/des)	Equil timeout: 240/240 sec (ads/des)	
Analysis Time: 64.3 min	End of run: 2007/05/14 17:44:31	Instrument: Nova Station B	
Cell ID: 2			

DA Plot

Data Reduction Parameters			
DA Method	Incr. E: 500.000	Incr. n: 0.100	Interact. Const. (K): 2.960nm <sup>2</sup> x kJ / mol
Adsorbate	Nitrogen	Temperature: 77.350K	Liquid Density: 0.808 g/cc
	Molec. Wt.: 28.013	Cross Section: 16.200 Å <sup>2</sup>	



DA method summary	
Best E =	0.712 kJ/mol
Best n =	1.000
DA Micropore Volume =	0.063 cc/g
Pore Diameter (mode) =	2.920e+00 nm

Quantachrome NovaWin - Data Acquisition and Reduction  
for NOVA instruments  
©1994-2013, Quantachrome Instruments  
version 11.03



<b>Analysis</b>		<b>Report</b>	
Operator:	Abdulrahman Abdulkareem	Date: 2007/05/14	Operator: quantachrome
Sample ID:	Magnetite Sample	Filename:	Magnetite Sample.qps
Sample Desc:		Comment:	
Sample weight:	0.8 g	Sample Volume:	1 cc
Outgas Time:	3.0 hrs	Outgas Temp:	250.0 C
Analysis gas:	Nitrogen	Bath Temp:	273.0 K
Press. Tolerance:	0.100/0.100 (ads/des)	Equil time:	60/60 sec (ads/des)
Analysis Time:	64.3 min	End of run:	2007/05/14 17:44:31
Cell ID:	2	Equil timeout:	240/240 sec (ads/des)
		Instrument:	Nova Station B
		Date:	2020/01/16

### Multi-Point BET

#### Data Reduction Parameters Data

<b>Adsorbate</b>	Nitrogen	Temperature	77.350K	Liquid Density:	0.808 g/cc
	Molec. Wt.: 28.013	Cross Section:	16.200 Å <sup>2</sup>		

#### Multi-Point BET Data

Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [ W((Po/P) - 1) ]	Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [ W((Po/P) - 1) ]
5.44520e-02	2.9998	1.5360e+01	2.44396e-01	11.4787	2.2545e+01
1.19336e-01	5.8691	1.8473e+01	3.06126e-01	14.3041	2.4678e+01
1.83212e-01	8.7150	2.0593e+01			

#### BET summary

Slope = 36.169  
Intercept = 1.377e+01  
Correlation coefficient, r = 0.996500  
C constant = 3.628  
Surface Area = 69.742 m<sup>2</sup>/g

Quantachrome NovaWin - Data Acquisition and Reduction  
for NOVA instruments  
©1994-2013, Quantachrome Instruments  
version 11.03



<b>Analysis</b>		<b>Report</b>	
Operator:	Abdulrahman Abdulkareem	Date:2007/05/14	Operator: quantachrome
Sample ID:	Magnetite Sample	Filename:	Magnetite Sample.qps
Sample Desc:		Comment:	
Sample weight:	0.8 g	Sample Volume:	1 cc
Outgas Time:	3.0 hrs	Outgas Temp:	250.0 C
Analysis gas:	Nitrogen	Bath Temp:	273.0 K
Press. Tolerance:	0.100/0.100 (ads/des)	Equil time:	60/60 sec (ads/des)
Analysis Time:	64.3 min	End of run:	2007/05/14 17:44:31
Cell ID:	2	Equil timeout:	240/240 sec (ads/des)
		Instrument:	Nova Station B

Langmuir

Data Reduction Parameters Data

Adsorbate	Nitrogen	Temperature	77.350K	Liquid Density:	0.808 g/cc
	Molec. Wt.: 28.013	Cross Section:	16.200 Å <sup>2</sup>		

Langmuir Data

P/Po	P/Po/W [(g/g)]	P/Po	P/Po/W [(g/g)]
5.44520e-02	1.4523e+01	2.44396e-01	1.7035e+01
1.19336e-01	1.6269e+01	3.06126e-01	1.7123e+01
1.83212e-01	1.6821e+01		

Langmuir summary

Slope = 9.55565  
Intercept = 14.61989  
Correlation coefficient, r = 0.882  
Surface Area = 364.446 m<sup>2</sup>/g

Quantachrome NovaWin - Data Acquisition and Reduction  
for NOVA instruments  
©1994-2013, Quantachrome Instruments  
version 11.03



<b>Analysis</b>		<b>Report</b>	
Operator:	Abdulrahman Abdulkareem	Date:	2007/05/14
Sample ID:	Magnetite Sample	Operator:	quantachrome
Sample Desc:		Filename:	Magnetite Sample.qps
Sample weight:	0.8 g	Comment:	
Outgas Time:	3.0 hrs	Sample Volume:	1 cc
Analysis gas:	Nitrogen	Outgas Temp:	250.0 C
Press. Tolerance:	0.100/0.100 (ads/des)	Bath Temp:	273.0 K
Analysis Time:	64.3 min	Equil time:	60/60 sec (ads/des)
Cell ID:	2	End of run:	2007/05/14 17:44:31
		Equil timeout:	240/240 sec (ads/des)
		Instrument:	Nova Station B
		Date:	2020/01/16

**Isotherm**

**Data Reduction Parameters Data**

<b>Adsorbate</b>	Nitrogen	Temperature	77.350K	Liquid Density:	0.808 g/cc
	Molec. Wt.: 28.013	Cross Section:	16.200 Å <sup>2</sup>		

**Isotherm Data**

Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]	Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]	Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]
5.44520e-02	2.9998	1.83212e-01	8.7150	3.06126e-01	14.3041
1.19336e-01	5.8691	2.44396e-01	11.4787		

Quantachrome NovaWin - Data Acquisition and Reduction  
for NOVA instruments  
©1994-2013, Quantachrome Instruments  
version 11.03



<b>Analysis</b>		<b>Report</b>	
Operator:	Abdulrahman Abdulkareem	Date: 2007/05/14	Operator: quantachrome
Sample ID:	Magnetite Sample	Filename:	Magnetite Sample.qps
Sample Desc:		Comment:	
Sample weight:	0.8 g	Sample Volume:	1 cc
Outgas Time:	3.0 hrs	Outgas Temp:	250.0 C
Analysis gas:	Nitrogen	Bath Temp:	273.0 K
Press. Tolerance:	0.100/0.100 (ads/des)	Equil time:	60/60 sec (ads/des)
Analysis Time:	64.3 min	End of run:	2007/05/14 17:44:31
Cell ID:	2	Equil timeout:	240/240 sec (ads/des)
		Instrument:	Nova Station B

### DR method

#### Data Reduction Parameters Data

<b>DR method</b>	Affinity coefficient (B): 0.3300	Temperature	77.350K	Liquid Density:	0.808 g/cc
<b>Adsorbate</b>	Nitrogen	Cross Section:	16.200 Å <sup>2</sup>	SuperCrit. K.:	1.000
	Molec. Wt.: 28.013	Critical Press.:	33.500 atm		
<b>Adsorbent</b>	Carbon				
	DR. Exp (n): 2.000				

#### DR method Data

Log2(P/Po)	Weight Adsorbed [[g]]	Log2(P/Po)	Weight Adsorbed [[g]]
1.597661e+00	2.9994e-03	3.744288e-01	1.1477e-02
8.523509e-01	5.8683e-03	2.642986e-01	1.4302e-02
5.432369e-01	8.7137e-03		

#### DR method summary

Slope =	-4.945e-01
Intercept =	1.736e-02
Correlation Coefficient =	0.9889
Average Pore width =	6.181nm
Adsorption energy =	4.206 kJ/mol
Micropore volume =	0.027 cc/g
Micropore surface area =	75.550 m <sup>2</sup> /g

Quantachrome NovaWin - Data Acquisition and Reduction  
for NOVA instruments  
©1994-2013, Quantachrome Instruments  
version 11.03



**Analysis**  
Operator:  
Sample ID:

Abdulrahman Abdulkareem  
Magnetite Sample  
Date:2007/05/14  
Filename:

**Report**  
Operator: quantachrome  
Magnetite Sample.qps

Date:2020/01/16

DA Method Micropore Analysis Data continued

Diameter [nm]	dV(d) [cc/nm/g]	Diameter [nm]	dV(d) [cc/nm/g]
4.66000e+00	9.64027e-03	5.34000e+00	6.24230e-03
4.68000e+00	9.51637e-03	5.36000e+00	6.16465e-03
4.70000e+00	9.39409e-03	5.38000e+00	6.08809e-03
4.72000e+00	9.27340e-03	5.40000e+00	6.01259e-03
4.74000e+00	9.15430e-03	5.42000e+00	5.93815e-03
4.76000e+00	9.03676e-03	5.44000e+00	5.86475e-03
4.78000e+00	8.92079e-03	5.46000e+00	5.79238e-03
4.80000e+00	8.80635e-03	5.48000e+00	5.72102e-03
4.82000e+00	8.69344e-03	5.50000e+00	5.65065e-03
4.84000e+00	8.58205e-03	5.52000e+00	5.58127e-03
4.86000e+00	8.47215e-03	5.54000e+00	5.51286e-03
4.88000e+00	8.36373e-03	5.56000e+00	5.44541e-03
4.90000e+00	8.25678e-03	5.58000e+00	5.37890e-03
4.92000e+00	8.15127e-03	5.60000e+00	5.31331e-03
4.94000e+00	8.04721e-03	5.62000e+00	5.24865e-03
4.96000e+00	7.94456e-03	5.64000e+00	5.18488e-03
4.98000e+00	7.84331e-03	5.66000e+00	5.12200e-03
5.00000e+00	7.74345e-03	5.68000e+00	5.06000e-03
5.02000e+00	7.64496e-03	5.70000e+00	4.99886e-03
5.04000e+00	7.54782e-03	5.72000e+00	4.93858e-03
5.06000e+00	7.45203e-03	5.74000e+00	4.87913e-03
5.08000e+00	7.35755e-03	5.76000e+00	4.82051e-03
5.10000e+00	7.26438e-03	5.78000e+00	4.76270e-03
5.12000e+00	7.17249e-03	5.80000e+00	4.70569e-03
5.14000e+00	7.08188e-03	5.82000e+00	4.64948e-03
5.16000e+00	6.99253e-03	5.84000e+00	4.59404e-03
5.18000e+00	6.90442e-03	5.86000e+00	4.53937e-03
5.20000e+00	6.81753e-03	5.88000e+00	4.48546e-03
5.22000e+00	6.73186e-03	5.90000e+00	4.43229e-03
5.24000e+00	6.64737e-03	5.92000e+00	4.37986e-03
5.26000e+00	6.56407e-03	5.94000e+00	4.32814e-03
5.28000e+00	6.48192e-03	5.96000e+00	4.27714e-03
5.30000e+00	6.40092e-03	5.98000e+00	4.22685e-03
5.32000e+00	6.32106e-03		

DA method summary

Best E = 0.712 kJ/mol  
Best n = 1.000  
DA Micropore Volume = 0.063 cc/g  
Pore Diameter (mode) = 2.920e+00 nm



Quantachrome NovaWin - Data Acquisition and Reduction  
for NOVA instruments  
©1994-2013, Quantachrome Instruments  
version 11.03



<b>Analysis</b>			<b>Report</b>	
Operator:	Abdulrahman Abdulkareem	Date: 2007/05/14	Operator:	quantachrome
Sample ID:	Magnetite Sample	Filename:	Magnetite Sample.qps	Date: 2020/01/16
Sample Desc:		Comment:		
Sample weight:	0.8 g	Sample Volume:	1 cc	
Outgas Time:	3.0 hrs	Outgas Temp:	250.0 C	
Analysis gas:	Nitrogen	Bath Temp:	273.0 K	
Press. Tolerance:	0.100/0.100 (ads/des)	Equil time:	60/60 sec (ads/des)	Equil timeout:
Analysis Time:	64.3 min	End of run:	2007/05/14 17:44:31	240/240 sec (ads/des)
Cell ID:	2			Instrument:
				Nova Station B

### DFT method Pore Size Distribution

#### Data Reduction Parameters Data

<b>DFT method</b>	Calc. Model: N2 at 77 K on carbon (slit pore, NLDFT equilibrium model)			Moving pt. avg: off
<b>Adsorbate</b>	Nitrogen	Temperature	77.350K	Liquid Density: 0.808 g/cc
	Molec. Wt.: 28.013	Cross Section:	16.200 Å <sup>2</sup>	

### DFT method Pore Size Distribution Data

Pore width [nm]	Cumulative Pore Volume [cc/g]	Cumulative Surface Area [m <sup>2</sup> /g]	dV(d) [cc/nm/g]	dS(d) [m <sup>2</sup> /nm/g]
1.7656	0.0000e+00	0.0000e+00	0.0000e+00	0.0000e+00
1.8469	5.8681e-04	6.3545e-01	7.2206e-03	7.8192e+00
1.9319	1.9319e-03	2.0279e+00	1.5823e-02	1.6381e+01
2.0208	3.1123e-03	3.1962e+00	1.3275e-02	1.3138e+01
2.1138	3.2323e-03	3.3097e+00	1.2899e-03	1.2204e+00
2.2111	4.7683e-03	4.6990e+00	1.5787e-02	1.4279e+01
2.3129	7.6031e-03	7.1504e+00	2.7855e-02	2.4086e+01
2.4194	1.0165e-02	9.2685e+00	2.4068e-02	1.9896e+01
2.5307	1.3341e-02	1.1778e+01	2.8517e-02	2.2537e+01
2.6472	1.7190e-02	1.4686e+01	3.3047e-02	2.4967e+01
2.7691	2.0146e-02	1.6821e+01	2.4259e-02	1.7522e+01

#### DFT method summary

Pore volume = 0.020 cc/g  
 Surface area = 16.821 m<sup>2</sup>/g  
 Lower confidence limit = 1.766 nm  
 Fitting error = 2.853 %  
 Pore width (Mode) = 2.647 nm  
 Moving point average : off



<b>Analysis</b>		<b>Report</b>	
Operator:	Abdulrahman Abdulkareem	Date:	2007/05/14
Sample ID:	Magnetite Sample	Operator:	quantachrome
Sample Desc:		Filename:	Magnetite Sample.qps
Sample weight:	0.8 g	Comment:	
Outgas Time:	3.0 hrs	Sample Volume:	1 cc
Analysis gas:	Nitrogen	Outgas Temp:	250.0 C
Press. Tolerance:	0.100/0.100 (ads/des)	Bath Temp:	273.0 K
Analysis Time:	64.3 min	Equil time:	60/60 sec (ads/des)
Cell ID:	2	End of run:	2007/05/14 17:44:31
		Equil timeout:	240/240 sec (ads/des)
		Instrument:	Nova Station B

### Area-Volume Summary

#### Data Reduction Parameters Data

<b>t-Method</b>	Thermal Transpiration: on	Eff. mol. diameter (D): 3.54 Å	Eff. cell stem diam. (d): 4.0000 mm
<b>BJH/DH method</b>	Calc. method: de Boer		
<b>DR method</b>	Moving pt. avg.: off		
<b>HK method</b>	Affinity coefficient (β): 0.3300		
<b>SF method</b>	Tabulated data interval: 1		
<b>DFT method</b>	Tabulated data interval: 1		
	Calc. Model: N <sub>2</sub> at 77 K on carbon (slit pore, NLDFT equilibrium model)		
	Rel. press. range: 0.0000 - 1.0000		
<b>Adsorbate</b>	Nitrogen	Temperature	77.350K
	Molec. Wt.: 28.013	Cross Section:	16.200 Å <sup>2</sup>
	Critical Temp.: 126.200 K	Critical Press.:	33.500 atm
<b>Adsorbent</b>	Carbon		
	DR. Exp (n): 2.000	Moving pt. avg: off	
		Liquid Density:	0.808 g/cc
		SuperCritical. K.:	1.000

#### Surface Area Data

SinglePoint BET.....	4.320e+01 m <sup>2</sup> /g
MultiPoint BET.....	6.974e+01 m <sup>2</sup> /g
Langmuir surface area.....	3.644e+02 m <sup>2</sup> /g
BJH method cumulative adsorption surface area.....	7.990e+01 m <sup>2</sup> /g
DH method cumulative adsorption surface area.....	8.512e+01 m <sup>2</sup> /g
t-method external surface area.....	6.974e+01 m <sup>2</sup> /g
DR method micropore area.....	7.555e+01 m <sup>2</sup> /g
DFT cumulative surface area.....	1.682e+01 m <sup>2</sup> /g

#### Pore Volume Data

BJH method cumulative adsorption pore volume.....	3.918e-02 cc/g
DH method cumulative adsorption pore volume.....	4.011e-02 cc/g
DR method micropore volume.....	2.685e-02 cc/g
HK method micropore volume.....	1.136e-02 cc/g
SF method micropore volume.....	2.434e-03 cc/g
DFT method cumulative pore volume.....	2.015e-02 cc/g

#### Pore Size Data

BJH method adsorption pore Diameter (Mode Dv(d)).....	2.131e+00 nm
DH method adsorption pore Diameter (Mode Dv(d)).....	2.131e+00 nm
DR method micropore Pore width.....	6.181e+00 nm
DA method pore Diameter (Mode).....	2.920e+00 nm
HK method pore Diameter (Mode).....	1.847e+00 nm
SF method pore Diameter (Mode).....	3.488e+00 nm
DFT pore Diameter (Mode).....	2.647e+00 nm

## Annexe 3 :Analyses chromatographiques

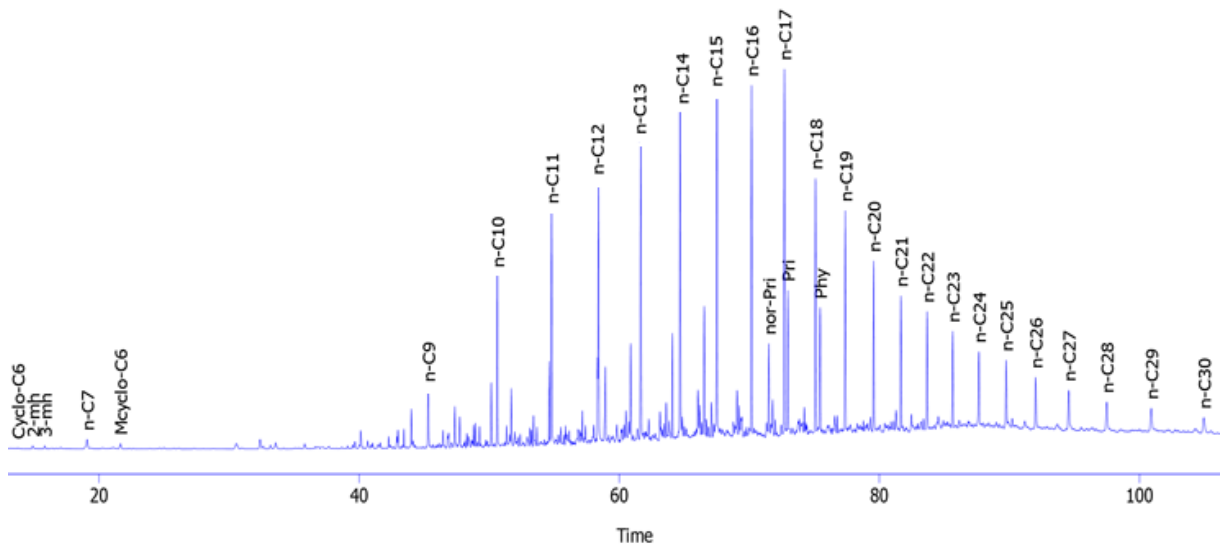
**RESULTATS METHODE SARA ET % ASP**

Echts	%ASP	%SAT	%ARO	%NSO
Echt sokor	2.41	52.58	14.81	29.88
Echt A8	4.67	34.12	22.89	40.38

**RESULTATS (Analyse chromatographique)**

Centre d'Analyses et de Recherche

Method	: Whole_Oil+Gasolines_HP1	By	: Administrator
Description	: Satustes with 60m Column	Modified	: 24/07/2019 12:14
Created	: 17/05/2009 12:18		
Column	: 60m HP-Ultra-1	Detection	:
Mobile Phase	:	Temperature	:
Flow Rate	:	Pressure	:
Note	:		
Autostop	: 120.00 min	External Start	: Start - Stop, Down
Detector 1	: Signal 1	Range 1	: Bipolar, 100000 mV, 10 Samp. per Sec.
Subtraction Chromatogram	: (None)	Matching	: Offset Subtraction Chromatogram
		ECHT_EDP_SOKOR_A_22.07	
Base	: Area	Calibration File	: 19
Scale Factor	: Not Used	Units After Scaling	: Not Used
Unretained Time	: 0.00 min	Column Length	: 60.00 mm
Result Table Reports	: All Identified Peaks	Hide ISTD Peak	: Enabled
		Calculation	: ISTD
		Uncal. Response	: 0
		Column Calc	: From Width at 50% of Height



**Annexe 4 : Données du plan d'expérience**

Tableau XXXI .Résidus : réponse Y1 : COTf/COTi

N°Exp	Yexp.	Ycalc.	Difce	Normée	dU	Student-R	R-Student	D-Cook
1	58.430	59.988	-1.558	-0.386	0.797	-0.856	-0.829	0.288
2	56.130	54.809	1.321	0.327	0.797	0.726	0.687	0.207
3	52.810	54.116	-1.306	-0.323	0.797	-0.718	-0.678	0.203
4	87.250	86.017	1.233	0.305	0.797	0.678	0.636	0.181
5	65.050	66.579	-1.529	-0.378	0.797	-0.841	-0.811	0.278
6	60.400	59.390	1.010	0.250	0.797	0.555	0.513	0.121
7	59.310	60.927	-1.617	-0.400	0.797	-0.889	-0.866	0.311
8	92.080	90.818	1.262	0.312	0.797	0.694	0.653	0.189
9	81.500	75.490	6.010	1.488	0.556	2.232	31.590	0.623
10	83.020	87.846	-4.826	-1.195	0.556	-1.792	-2.679	0.401
11	78.530	77.774	0.756	0.187	0.556	0.281	0.253	0.010
12	90.980	90.552	0.428	0.106	0.556	0.159	0.143	0.003
13	67.450	67.140	0.310	0.077	0.556	0.115	0.103	0.002
14	73.710	72.836	0.874	0.216	0.556	0.325	0.293	0.013
15	82.250	84.619	-2.369	-0.586	0.289	-0.695	-0.654	0.020

Tableau des résidus : réponse Y1 : DCO

N°Exp	Yexp.	Ycalc.	Différence	Normée	dU	Student-R	R-Student	D-Cook
1	65.720	66.866	-1.146	-0.319	0.797	-0.708	-0.668	0.197
2	63.270	62.534	0.736	0.205	0.797	0.455	0.416	0.081
3	60.980	62.851	-1.871	-0.521	0.797	-1.156	-1.208	0.526
4	94.560	95.034	-0.474	-0.132	0.797	-0.293	-0.264	0.034
5	76.310	76.308	0.002	0.001	0.797	0.002	0.001	0.000
6	69.180	67.781	1.399	0.390	0.797	0.865	0.839	0.294
7	68.140	69.348	-1.208	-0.336	0.797	-0.746	-0.708	0.219
8	98.010	97.336	0.674	0.188	0.797	0.417	0.380	0.068
9	82.530	78.309	4.221	1.175	0.556	1.763	2.562	0.388
10	87.800	90.137	-2.337	-0.651	0.556	-0.976	-0.970	0.119
11	79.500	80.493	-0.993	-0.276	0.556	-0.415	-0.377	0.021
12	96.140	93.263	2.877	0.801	0.556	1.201	1.274	0.180

ANNEXES

---

13			2.753	0.766	0.556	1.150	1.199	0.165
	77.710	74.957						
14			-0.869	-0.242	0.556	-0.363	-0.329	0.016
	79.960	80.829						
15			-3.768	-1.049	0.289	-1.244	-1.339	0.063
	83.350	87.118						

---

du COT ; [polluants]=1000mg/l ; A: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=10 g/l.; B : ; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=5 g/l.

**Annexes 5 : Productions scientifiques**

**Articles publiés :**

M. S. A. Aziz, B. K. Yao, et O. M. Sani, « Effect of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> on the Catalytic Degradation of Crude Oil–Polluted Soil by Fenton Heterogeneous Reaction with Natural Magnetite », *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 233, n° 6, p. 211, juin 2022, doi: 10.1007/s11270-022-05682-x.

M. Aziz, O. Sani, et A. Kopoin, « Compositional, Structural, Surface Characterizations of Natural Magnetite from Air Massif (Niger) in Relation to Its Catalytic Activity », *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, janv. 2020, doi: 10.4236/jmmce.2020.84013.

A. A. Mamane Souley, K. Adouby, et M. S. Ousmane, « Studies on the evaporation of waxy crude oil », *IOSR-JESTFT*, vol. 10, no 2, août 2020, doi: 0.9790/2402-1408014552.

A. A. Mamane Souley, K. Adouby, et M. S. Ousmane i, « Physicochemical Characterization of Niger Crude for Processing and Transport », *Journal of Petroleum Engineering & Technology*, vol. 10, no 2, 2020,

**Communications orales**

MAMANE SOULEY Abdoul Aziz ; Pr ADOUBY Kopoin; Bi Guessé Henri BRITON. Dégradation d'une l'huile issue du transport des produits pétroliers au Niger par le procédé d'oxydation avancée utilisant la magnétite du mont Ofoud comme catalyseur, 7ème édition des Doctorales conjointes INPHB 2021 Côte-d'Ivoire, Bénin, Togo, 01–04 Juin 2021, INP-HB Yamoussoukro – Côte-d'Ivoire.

Mamane Souley Abdoul Aziz<sup>1,2</sup>, Alain Stéphane Assémian<sup>3</sup>, Bi Guessé Henri Briton<sup>1</sup>, Kopoin Adouby<sup>1</sup>, Patrick Drogui<sup>4</sup>, Benjamin Kouassi Yao<sup>1</sup>. Caractérisation de la magnétite naturelle du mont Ofoud en relation avec son activité catalytique. 6ème édition des Doctorales conjointes INPHB 2020 Côte-d'Ivoire, Bénin, Togo, 01–04 2020, INP-HB Yamoussoukro – Côte-d'Ivoire.

Mamane Souley Abdoul Aziz<sup>1,2</sup>, Alain Stéphane Assémian<sup>3</sup>, Bi Guessé Henri Briton<sup>1</sup>, Kopoin Adouby<sup>1</sup>, Patrick Drogui<sup>4</sup>, Benjamin Kouassi Yao<sup>1</sup>. Dégradation du pétrole brut en utilisant la magnétite du mont Ofoud. 5ème édition des Doctorales conjointes INPHB 2019 Côte-d'Ivoire, Bénin, Togo, 10 – 14 Juin 2019, INP-HB Yamoussoukro – Côte-d'Ivoire.





# Effect of $\text{Na}_2\text{CO}_3$ on the Catalytic Degradation of Crude Oil–Polluted Soil by Fenton Heterogène Reaction with Natural Magnetite

Mamane Souley Abdoul Aziz · B. K. Yao · Ousmane Mahamane Sani

Received: 6 May 2021 / Accepted: 19 May 2022

This is a U.S. government work and not under copyright protection in the U.S.; foreign copyright protection may apply 2022

**Abstract** Crude-oil production and transport show high soil and water pollution. The principal aim of this research is to analyze the beneficial effect of natural  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  on the catalytic degradation of crude oil SARA fraction by Heterogeneous Fenton Reaction with natural magnetite. Saturates Aromatics, Resins and Asphaltenes (SARA) analyses and the gas chromatograph coupled with a Flame Ionization Detector (GC-FID) were typically used to analyze the crude oil compounds and the individual n-alkane oxidation. The decomposition of  $\text{H}_2\text{O}_2$  in the presence of this magnetite determined by titration with permanganate follows first-order kinetics in the presence of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Aromatic compounds were degraded with high efficiency; the saturate and the asphaltene fraction are expected to decrease. At the end of the experiment, the chromatogram of the unoxidized crude oil shows the loss of n-alkanes in the C1 to C13 range and the decrease of the alkanes (nC14–C32).

**Keywords** Crude oil · Oxidation · Magnetite · Natural  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

## 1 Introduction

Crude-oil production and transport show high soil and water pollution (Usman et al., 2012). Despite the natural elimination of some compounds from crude oil, others persist in the environment, bioaccumulate through the local food chains, and pose a risk of causing adverse effects to human health (Luo et al., 2019). Most crude oil recalcitrant compounds cause cancer and mutations and possess the potential of biological accumulation in living organisms. The oily sludge into the environment is a serious environmental and health concern worldwide. Therefore, the purification of the oil sludge before releasing it to the environment is inevitably crucial (Heidarzadeh et al., 2010; Riser-Roberts, 1998; Sathishkumar et al., 2008; Schifano et al., 2007). Several remediation technologies like bioremediation, soil washing, and thermal treatment have been sufficiently developed to reduce the environmental risks linked to the contamination of soil and water resources (Bykova et al., 2021; Offiong et al., 2021; Yang, He, et al., 2009; Yang, Jin, et al., 2009). However, many of these modern technologies are costly, energy-intensive, inefficient, and not eco-friendly. Chemical methods especially the advanced oxidation processes based on hydroxyl radical ( $\bullet\text{OH}$ ) (Eqs. 1 and 2) generation destroy target

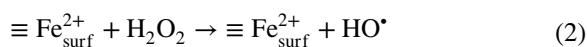
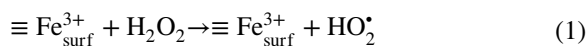
---

M. S. A. Aziz (✉) · B. K. Yao  
LAPISEN, Ecole Doctorale Polytechnique, INPHB,  
Yamoussoukro, Ivory Coast  
e-mail: Maman15abdoulaziz@yahoo.com

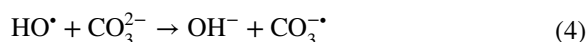
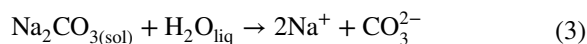
M. S. A. Aziz  
Département d'Énergie Fossile, Institut Universitaire de  
Technologie, Université d'Agadez, Agadez, Niger

O. M. Sani  
Département de chimie, Faculté des Sciences et Technique,  
Université d'Agadez, Agadez, Niger

compounds to CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O (Yang et al., 2009; Yang, Jin, et al., 2009).



During the heterogenous Fenton reaction, the hydroxyl radical ( $E^\circ = 2.8 \text{ V}$ ) reacts only with adsorbed substrates. In the crude oil/water system, since the two liquids are immiscible, magnetite powder will tend to precipitate in the water phase which reduces the adsorption phenomenon between the pollutant and the catalyst. On the contrary, the carbonate radical ( $E^\circ = 2.1 \text{ V}$ ) generated from the hydroxyl radical and CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> reaction (Eqs. 3 and 4), with lower reactivity and longer half-life, can react with all molecules present in the bulk solution (Peralta-Zamora et al., 2001).



To date, the beneficial effect of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> on the catalytic degradation of crude oil SARA fraction (Saturate, Aromatic, and Asphaltène) by heterogenous Fenton reaction with natural magnetite has not yet been reported. The principal aim of this study was to show how Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> can improve the performance of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> decomposition and the crude oil degradation in the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> system. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mixite catalysts have received our attention due to their relatively cheap cost because of their presence in wild.

## 2 Material and Methods

### 2.1 Catalyst Characterization

The natural materials rich in magnetite used in this study were collected from the Air massif at Ofoud Mount (Wang et al., 2019). These materials have been characterized after crushing to powder and sieved through a mesh to obtain an average size of 0.05 mm (Usman et al., 2012). The mineral composition of the raw magnetite was generated by x-ray fluorescence (XRF), the mineralogical analysis was done with the X-ray diffraction method (XRD), and the specific surface area by the standard BET method. The

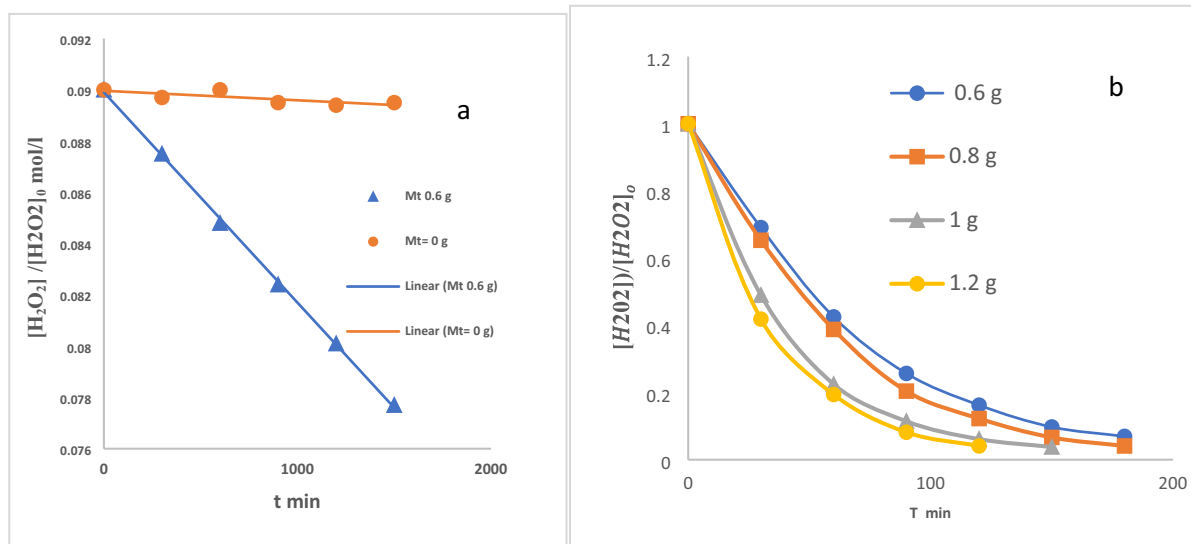
detail of the raw rock characterization was presented in our previous studies (Aziz et al., 2020). The natural natron rich in Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> was purchased from Bilma city.

### 2.2 Kinetic Measurements of the Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide

The catalytic activity of this magnetite has been determined by the decomposition of hydrogen peroxide in the presence of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. To determine the catalytic activity of this magnetite, experiments were carried out at room temperature. To make 0.9 M of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 10.0 ml of the peroxide 30.0% was added to 90.0 mL of distilled water. Crushed magnetite was added to get 6.0 g L<sup>-1</sup> of the catalyst. The mixture was stirred thoroughly to provide sufficient dispersion of the magnetite particles. The pH of the solution was determined to be 4.6. A total of 10 mL solution was taken at various times and filtered, and the concentration of hydrogen peroxide was determined by titration with the permanganate solution of 0.016 g/mol in the presence of sulfuric acid. The variation in the concentration of hydrogen peroxide is shown in Fig. 1a. Batch series were prepared by adding Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.6, 0.8, 1, and 1.2 g) to the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system. The new variation in the concentration of the peroxide is shown in Fig. 1b.

### 2.3 Crude Oil Degradation Experiments

In the batch series assigned for each time (2 h and 24 h), the crushed magnetite and the crude oil are mixed to obtain a suspension of 6.0 g L<sup>-1</sup> of magnetite and 60 mg L<sup>-1</sup> of crude oil. The pH of the solution was determined to be 4.6. After adjusting the initial pH at 6.7 ± 0.3 using Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (6 g L<sup>-1</sup>) and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.05 mol L<sup>-1</sup>), the suspension was stirred for 1.0 h. Then H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and distillate water were added to get 0.9 M of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. The use of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> generates Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> which is a sodium salt. This mineral salt that will be formed during the catalytic process enhanced the rates of nitrogen mineralization (Jia et al., 2020). After the specified reaction time, the corresponding batch was withdrawn from the series, and magnetite particles were separated by magnetic separation. The samples were then dried to remove water. The composition of the residual crude oil was determined by



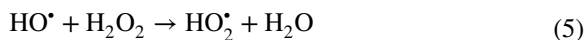
**Fig. 1** Kinetics of  $\text{H}_2\text{O}_2$  decomposition by natural magnetite, **a** without  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  **b** and at different concentrations of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

SARA analysis based according to Ashoori et al. (2017) experiment and the alkanes distribution was determined by chromatography GC-FID using Agilent GC 6860 chromatograph.

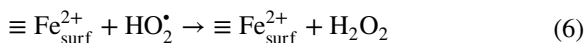
### 3 Result and Discussion

#### 3.1 Kinetic Measurements of the Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide

No consumption of  $\text{H}_2\text{O}_2$  is observed in the absence of magnetite. According to our experiment, the decomposition of  $\text{H}_2\text{O}_2$  increases linearly and very slowly, obeying zero-order kinetics, with  $R^2 = 0.9993$  (Fig. 1a). The apparent rate constant  $K$  calculated from the equation  $Ct = Kt$  is  $0.10 \mu\text{g.l}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ . This suggests that  $\text{H}_2\text{O}_2$  decomposition by natural magnetite is too slow. This slow decomposition may be related to the regeneration of hydrogen peroxide in the absence of the pollutant. Indeed, according to the reaction of Eq. 1,  $\text{Fe(III)}$  reacts with hydrogen peroxide to give  $\text{Fe(III)}$ , and the hydroxyl radicals.  $\text{Fe(III)}$  reacts with peroxide to give  $\text{Fe(II)}$  and  $\text{HO}_2^\bullet$  according to Eq. 2. In the absence of the pollutant adsorbed on the surface of magnetite, hydroxyl radicals react with hydrogen peroxide to form  $\text{HO}_2^\bullet$  (Eq. 5).



$\text{HO}_2$  reacts with  $\text{Fe(II)}$  to regenerate hydrogen peroxide (Eq. 6).



According to Sun et al. (2020), the efficiency of heterogeneous Fenton systems is also limited by the insufficient  $\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}$  cycle (Sun et al., 2020). As a base,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  increases the pH (6.8) of the system which might decrease the heterogeneous Fenton reaction. The initial pH was also adjusted with  $\text{NaOH}$ . However, the  $\text{H}_2\text{O}_2$  decomposition does not change in comparison with the  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  system suggesting that the increased pH caused by  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  did not influence the  $\text{H}_2\text{O}_2$  decomposition (Sun et al., 2020).

The mass of the  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  was varied from 0.6 to 1.2 g. The decomposition of peroxide was stabilized from 1 g (Fig. 1b) which is considered to be the maximum amount of natron to use to decompose in 60 min a solution of hydrogen peroxide with a concentration of  $0.0153 \text{ g/mol}$ . The introduction of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  greatly increases the decomposition of  $\text{H}_2\text{O}_2$  and obeys the pseudo-first-order kinetics (Fig. 2a) (Atkins & De Paula, 2006). The ability of Ofoud Mount magnetite to decompose hydrogen peroxide was enhanced in the presence of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . The apparent rate constant ( $k$ ) of  $\text{H}_2\text{O}_2$  decomposition increased with the increasing

of  $[\text{Na}_2\text{CO}_3]$  and obeys to  $v = K * [\text{Na}_2\text{CO}_3]$  (Fig. 2b). The variation of the apparent rate constant as a function of the variation of  $[\text{Na}_2\text{CO}_3]$  is shown in Fig. 2b. The initial apparent rate constant if  $[\text{Na}_2\text{CO}_3]$  is equal to zero is determined to be  $0.111 \mu\text{g.l}^{-1}.\text{min}^{-1}$ .

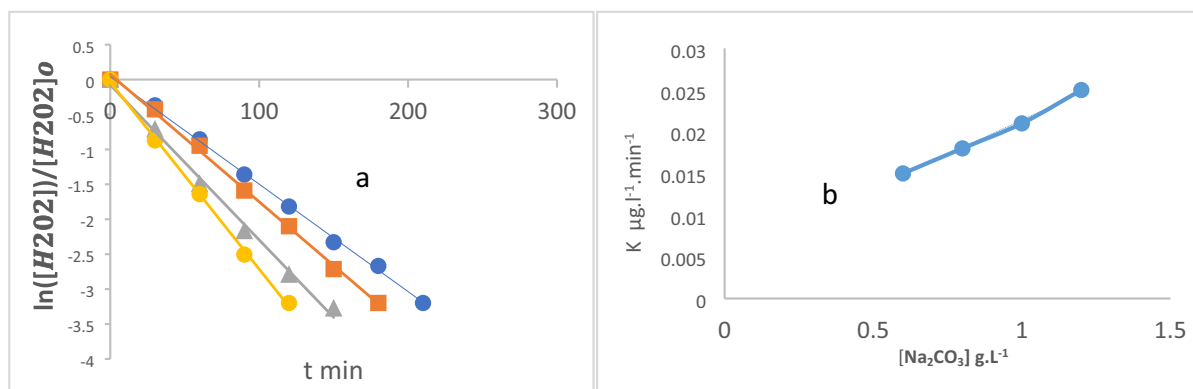
### 3.2 Crude Oil Oxidation

Crude oil and water are two immiscible compounds. In our experience, two phases tend to form despite agitation. During the heterogenous Fenton reaction, the hydroxyl radical ( $E^\circ = 2.8 \text{ V}$ ) reacts only with adsorbed substrates (Peralta-Zamora et al., 2001). In the crude oil/water system, since the two liquids are immiscible, magnetite powder will tend to precipitate in the water phase which reduces the adsorption phenomenon between the pollutant and the catalyst. The use of sodium carbonate helps to solve this problem. The result of the experiment shows that the sodium carbonate tends to disperse in the petroleum residue solution. The

carbonate radical ( $E^\circ = 2.1 \text{ V}$ ) generated from the hydroxyl radical and  $\text{CO}_3^{2-}$  can react easily with the dispersed crude oil residue. During the crude-oil degradation experiment, the Saturates Aromatics, Resins and Asphaltenes (SARA) fraction analysis results (Table 1) showed that aromatics were degraded with high efficiency; the saturate and the asphaltene fraction are expected to decrease but not like aromatics. Since saturate is the non-polar part of the crude oil, the rate of their oxidation is lower than aromatics, asphaltenes, and non-soluble oil (NSO). The individual n-alkanes oxidation was analyzed using a gas chromatograph coupled with a Flame Ionization Detector (GC-FID). In time zero, the crude is composed of n-alkanes in the nC1-nC32 range (Fig. 3) with the predominance of lower molecular weight n-alkanes in the nC1 to nC15 range. At the end of the experiment, the chromatogram of the unoxidized crude oil (Fig. 4) shows the loss of n-alkanes in the C1 to C13 range and the decrease of the alkanes (nC14–C32). The great reduction of light hydrocarbon is in accordance with the work of Boukir et al. (1998) which showed that the oxidation of heavy hydrocarbon is lower than light hydrocarbon. The variation of the hydrocarbon index compared to the initial situation shows the degradation rate  $\tau$  ( $\tau = (1 - \text{IH}) \times 100$ ) equal to 96%. This degradation rate is important compared to that obtained by Satapanojaru et al. (2017).

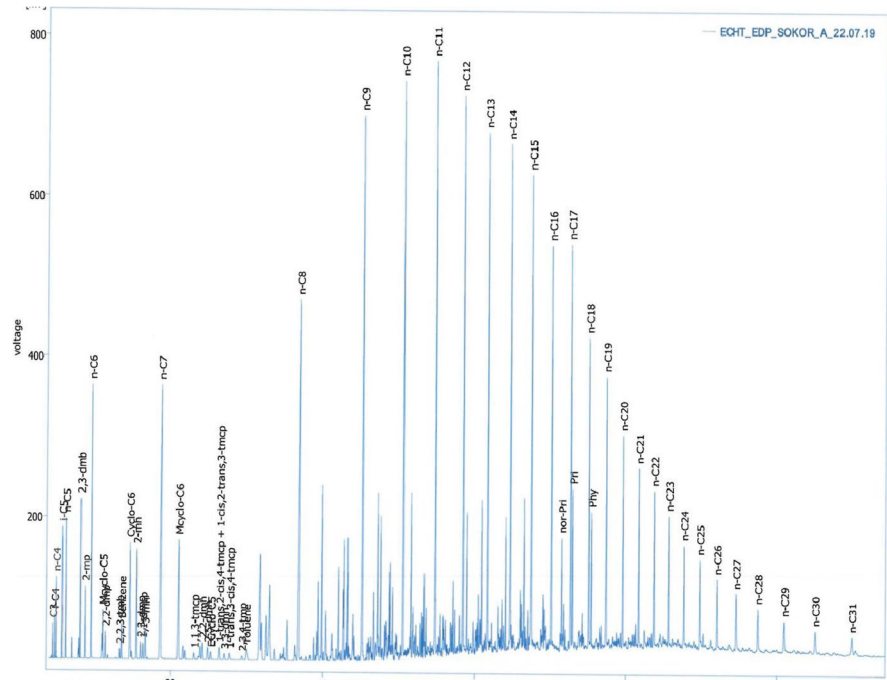
**Table 1** SARA fraction analysis results during the crude oil degradation

Time	SARA composition			
	Saturates (%)	Aromatics (%)	NSO (%)	Asphaltenes (%)
0 h	52.58	14.81%	29.88%	2.4
2 h	78	0.8	30.2	0.9
24 h	89.8	1.1	7.9	1.2

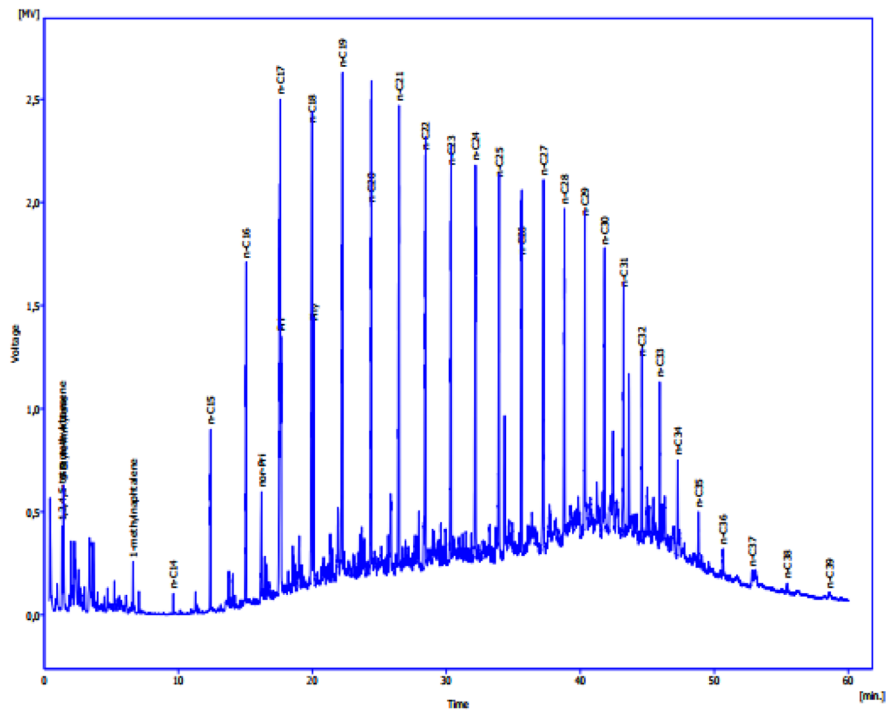


**Fig. 2**  $\ln \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_t}{[\text{H}_2\text{O}_2]_0}$  of  $\text{H}_2\text{O}_2$  decomposition by natural magnetite at different concentrations of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . **b** Apparent rate constant ( $k$ ) at different concentrations of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

**Fig. 3** Crude oil chromatogram before oxidation



**Fig. 4** Crude oil chromatogram after oxidation



**4 Conclusion**

In this study, we have used natural magnetite and natural natron (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) as catalysts to oxidize crude oil extracted from soil. To elucidate the effect of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

on the catalytic degradation of crude oil–polluted soil by heterogeneous Fenton reaction with natural magnetite, the kinetic of the catalytic decomposition of hydrogen peroxide was studied by titration with the permanganate solution of 0.016 g/mol in the presence of sulfuric acid.

The results show that the ability of Ofoud Mount magnetite to decompose hydrogen peroxide was enhanced in the presence of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . In view of our experiment, saturate hydrocarbons are the most recalcitrant crude oil compounds flowed by asphaltenes, resins, and aromatics.

**Acknowledgements** The authors would like to express their sincere and honest gratitude to the Agadez University.

**Data Availability** Raw chromatographical data were generated using Agilent GC 6860 chromatograph. Derived data supporting the findings of this study are available from the corresponding author upon request.

#### Declarations

**Conflict of Interest** The authors declare no competing interests.

#### References

- Ashoori, S., Sharifi, M., Masoumi, M., & Mohammad Salehi, M. (2017). The relationship between SARA fractions and crude oil stability. *Egyptian Journal of Petroleum*, 26(1), 209–213. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2016.04.002>
- Atkins, P. W., & De Paula, J. (2006). *Atkins' physical chemistry*. New York: W.H. Freeman.
- Aziz, M., Kopoin, A., & Sani, O. (2020) Compositional, structural, surface characterizations of natural magnetite from air massif (Niger) in relation to its catalytic activity. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, 8, 197–204. <https://doi.org/10.4236/jmmce.2020.84013>
- Boukir, A., Guiliano, M., Doumenq, P., El Hallaoui, A., & Mille, G. (1998). Caractérisation structurale d'asphaltènes pétroliers par spectroscopie infrarouge (IRTF). Application à la photo-oxydation. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC - Chemistry*, 1(10), 597–602. [https://doi.org/10.1016/S1387-1609\(99\)80013-9](https://doi.org/10.1016/S1387-1609(99)80013-9)
- Bykova, M. V., Alekseenko, A. V., Pashkevich, M. A., & Drebenedt, C. (2021). Thermal desorption treatment of petroleum hydrocarbon-contaminated soils of tundra, taiga, and forest steppe landscapes. *Environmental Geochemistry and Health*, 43(6), 2331–2346. <https://doi.org/10.1007/s10653-020-00802-0>
- Heidarzadeh, N., Gitipour, S., & Abdoli, M. A. (2010). Characterization of oily sludge from a Tehran oil refinery. *Waste Management & Research*, 28(10), 921–927. <https://doi.org/10.1177/0734242X09345794>
- Jia, J., Bai, J., Gao, H., Wang, W., Zhang, G., & Wang, X. (2020). Different effects of NaCl and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> on soil net nitrogen mineralization in coastal wetlands. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 199, 110678. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.110678>
- Luo, H., Wang, H., Kong, L., Li, S., & Sun, Y. (2019). Insights into oil recovery, soil rehabilitation and low temperature behaviors of microwave-assisted petroleum-contaminated soil remediation. *Journal of Hazardous Materials*, 377, 341–348. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.05.092>
- Offiong, N. A. O., Fatunla, O. K., Essien, J. P., Yang, C., & Dong, J. (2021). Soil washing of total petroleum and polycyclic aromatic hydrocarbons from crude oil-contaminated ultisol using aqueous extracts of waterleaf. *Environmental Technology*, 1–10. <https://doi.org/10.1080/0959330.2021.1961875>
- Peralta-Zamora, P., Gouvêa, C. A. K., Wypych, F., & Durán, N. (2001). Effect of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> on the photocatalytic degradation of remazol brilliant blue R. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 80(1–2), 83–93. <https://doi.org/10.1080/02772240109359000>
- Riser-Roberts, E. (1998). *Remediation of petroleum contaminated soils: Biological, physical, and chemical processes*. CRC Press.
- Satapanajaru, T., Chokeyaroenrat, C., Sakulthaew, C., & Yooiam, M. (2017). Remediation and restoration of petroleum hydrocarbon containing alcohol-cSoil by Persulfate oxidation activated with soil minerals. *Water, Air, & Soil Pollution*, 228(9), 345. <https://doi.org/10.1007/s11270-017-3527-x>
- Sathishkumar, M., Binupriya, A. R., Baik, S.-H., & Yun, S.-E. (2008). Biodegradation of crude oil by individual bacterial strains and a mixed bacterial consortium isolated from hydrocarbon contaminated areas. *Clean – Soil Air Water*, 36(1), 92–96. <https://doi.org/10.1002/clen.200700042>
- Schifano, V., MacLeod, C., Hadlow, N., & Dudeney, R. (2007). Evaluation of quicklime mixing for the remediation of petroleum contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*, 141(2), 395–409. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.05.086>
- Sun, H., Xie, G., He, D., & Zhang, L. (2020). Ascorbic acid promoted magnetite Fenton degradation ofalachlor: Mechanistic insights and kinetic modeling. *Applied Catalysis b: Environmental*, 267, 118383. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118383>
- Usman, M., Faure, P., Ruby, C., & Hanna, K. (2012). Remediation of PAH-contaminated soils by magnetite catalyzed Fenton-like oxidation. *Applied Catalysis b: Environmental*, 117–118, 10–17. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.01.007>
- Wang, Q., Zhang, Y., Hu, T., & Meng, C. (2019). Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles/polymer immobilized on silicate platelets for crude oil recovery. *Microporous and Mesoporous Materials*, 278, 185–194. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.11.033>
- Yang, S., He, H., Wu, D., Chen, D., Ma, Y., Li, X., et al. (2009). Degradation of methylene blue by heterogeneous Fenton reaction using titanomagnetite at neutral pH values: Process and affecting factors. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(22), 9915–9921. <https://doi.org/10.1021/ie900666b>
- Yang, S.-Z., Jin, H.-J., Wei, Z., He, R.-X., Ji, Y.-J., Li, X.-M., & Yu, S.-P. (2009). Bioremediation of oil spills in cold environments: A review. *Pedosphere*, 19(3), 371–381. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(09\)60128-4](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(09)60128-4)

**Publisher's Note** Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



## Physicochemical Characterization of Niger Crude for Processing and Transport

Mamane Souley Abdoul Aziz<sup>1,2,\*</sup>, Adouby Kopoin<sup>2</sup>, Ousmane Mahamane Sani<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Research Scholar, Department of Fossil Energy, IUT, Agadez University, Niger

<sup>2</sup>Laboratory of Industrial Processes, Synthesis, Environment and New Energy (LAPISEN), Institute National Polytechnique Félix Houphouët-Boigny, BP 1093 Yamoussoukro, Ivory Coast

<sup>3</sup>Lecturer, Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Agadez University, Niger

### Abstract

*Niger crude oil physic chemical properties which influence its processing and flow behavior was investigated in this study. The bulk characterization includes specific gravity, viscosity, pour point, freezing point, wax content, sulfur content, SARA fraction and the Colloidal Instability Index analyses. Results indicate that the crude oil is paraffinic, light and sweet with high wax content (24.8%). The rheological behavior studied from the viscosity variation shows that it is very viscous at room temperature. This study suggests that the crude exhibits high processing (light crude) and environmental qualities (sweet crude oil) but has flow problems because of its high wax content.*

**Keywords:** Crude oil, Characterization, Processing, Transport

\*Author for Correspondence E-mail: Maman15abdoulaziz@yahoo.com

### INTRODUCTION

Crude oil is a natural complex mixture which contains hydrocarbon and other compounds (Behrenbruch and Dedigama 2007) [3]. The composition of crude oil gives it various physicochemical properties which influence its processing and transport. Crude oil extracted from the wells (well stream) cannot be used directly. It undergoes a field processing which goes a long way to enhance its market value, facilitate its transport and its refining. The choice of the necessary parameters for the design of field processing devices, transport and refining requires knowledge of the physicochemical properties of the fluids (crude oil). Crude oil field process and transport can be influenced by parameters such as specific gravity, API Gravity, Pour point, freezing, water content, Dynamic viscosity, wax content, Colloidal instability index (CII), sulfur content and compositional analysis (GC-FID). Crude oil also exhibits various physicochemical properties from different production fields. The

characterization of crude oil gives a valuable and detailed insight on the best method of production, cost of refining, environmental impact and the specification regarding the upgrading of the crude oil. The characterization of each crude oil is necessary to be able to understand and predict their behavior to avoid various problems during production, processing and transport (Dehkissia et al. 2004 [4]; Sousa et al. 2019 [9]; Wardhaugh and Boger 1991) [10], Oyekunle et al. 2004 [8]. The aim of this study is to investigate the characterization of Niger crude in relation with its transporting and processing.

### MATERIALS AND METHODS

#### Crude Oil Characterization

The studied crude oil is from Niger. The bulk characteristics of analyzed crude oil include specific gravity, viscosity, pour point, freezing point, wax content, sulfur content, SARA fraction and the Colloidal Instability Index.

### **Specific Gravity and American Petroleum Institute Gravity (API)**

Crude oil samples are taken from two fields: AG and BS. The two samples were mixed in the proportion of 70 % GA and GS 30 %. The mixer density and specific gravity were measured at 15, 20 and 50°C using the density meter ASTMD5002. The temperature was select to represent the transport conditions (Figure1).

### **Viscosity Measurement**

The dynamic viscosity measurement was carried out using the standard method ASTMD 445 06, with the Brookfield DV viscometer as a measuring device. The viscosity was analyzed at temperature between 37 and 70°C to represent the transport condition (Figure1).

### **Pour Point and Freezing point Measurement**

Crude oil pour point measurement was done in accordance to the ASTMD97-04 method using cloud and pour point analyzer. The crude oil sample was cooled 9°C above in a cooling bath to allow the formation of paraffin crystals. A measurement was taken at multiple of 3°C (or even every -1°C or -2 °C in rare cases), until no movement of fluid was observed within 5 sec by holding the tube in horizontal position. From the freezing point, the pour point temperature was determined using the ASMT D 97 method. The pour point of crude oil was obtained by adding 3°C to the freezing point of the same crude oil sample.

### **Water Content**

ASTM D 4006 was used as the basis for the water content measurement of the of crude oil by distillation. The apparatus consists essentially of the laboratory distillation device with a heating capacity of 300°, assembled from the following elements: an electric balloon of 500ml, an electric balloon heater, is frigerant, a graduated receiver. 200(0.1) g of crude oil and 100 g of xylene are added to the flask. The heater (at 150 °C)is assembled in such a way that xylene and water can be condensed and fall from the refrigerant to the receiver tube at the rate of 2 drops to 5 drops per second. Distillation is continued until the level of water collected in the graduated tube

remains constant for 10 minutes. The water content of crude oil can be calculated by the following formula:

$$W(\%) = \frac{V_w \rho_w}{m} 100$$

$BW$  = the water content of crude oil (%);  $V_w$  = the volume of water collected in the receiving tube (ml);  $\rho_w$  = water specific gravity (g / ml);  $m$  = the mass of the crude oil sample (g).

### **Colloidal Instability Index (CII)**

The CII expresses the deposition potential of asphaltenes, which are non-volatiles compounds with very high molecular weight. This parameter is expressed as the sum of Asphaltenes and Saturates per the sum of Resins and Aromatics.

$$CII = \frac{(\text{Asphaltènes} + \text{Saturates})}{(\text{Aromatics} + \text{Resins})}$$

If crude oil has a CII value below to 0.7, it is defined as stable, but if CII is higher than 0.9 it is considered as instable, the crude oil tendency towards asphaltenes deposition is so important (Ashoori et al.2017) [2].

### **Wax Content and WAT**

The UOP46 solvent extraction method from UOP (Universal Oil Products LLC) is used to determine the wax content in petroleum. This method requires dissolving a large sample in acetone to ensure good reproducibility, by highly qualified analyst personnel. WAT was determined using differential scanning calorimeter (DSC).

### **Sulfur Content**

Total Sulfur was analyzed using an Automated Sulfur Content Analyzer accordance to ASTM D5453. The sample and dibutylsulfide were used to prepare a stock solution of 100 ml. Thereafter, a toluene was used to prepared a series of aliquot solutions (0.5-55 ml) from the sample stock solution. The solutions were then loaded into the instrument and the average concentration of sulfur was reported in ppm.



## RESULTS AND DISCUSSION

### Processing Parameters

Crude oil processing into different fractions is influenced by the parameters such as specific gravity, sulfur content and SARA fraction. As can be seen in Table 1 the studied crude oil is

light and sweet. The water content varies from one well to another. The average value of the water content of the field crude mixtures which also varies over time is 30%. These paraffin time of the oil phase from the aqueous phase by gravitational separation is

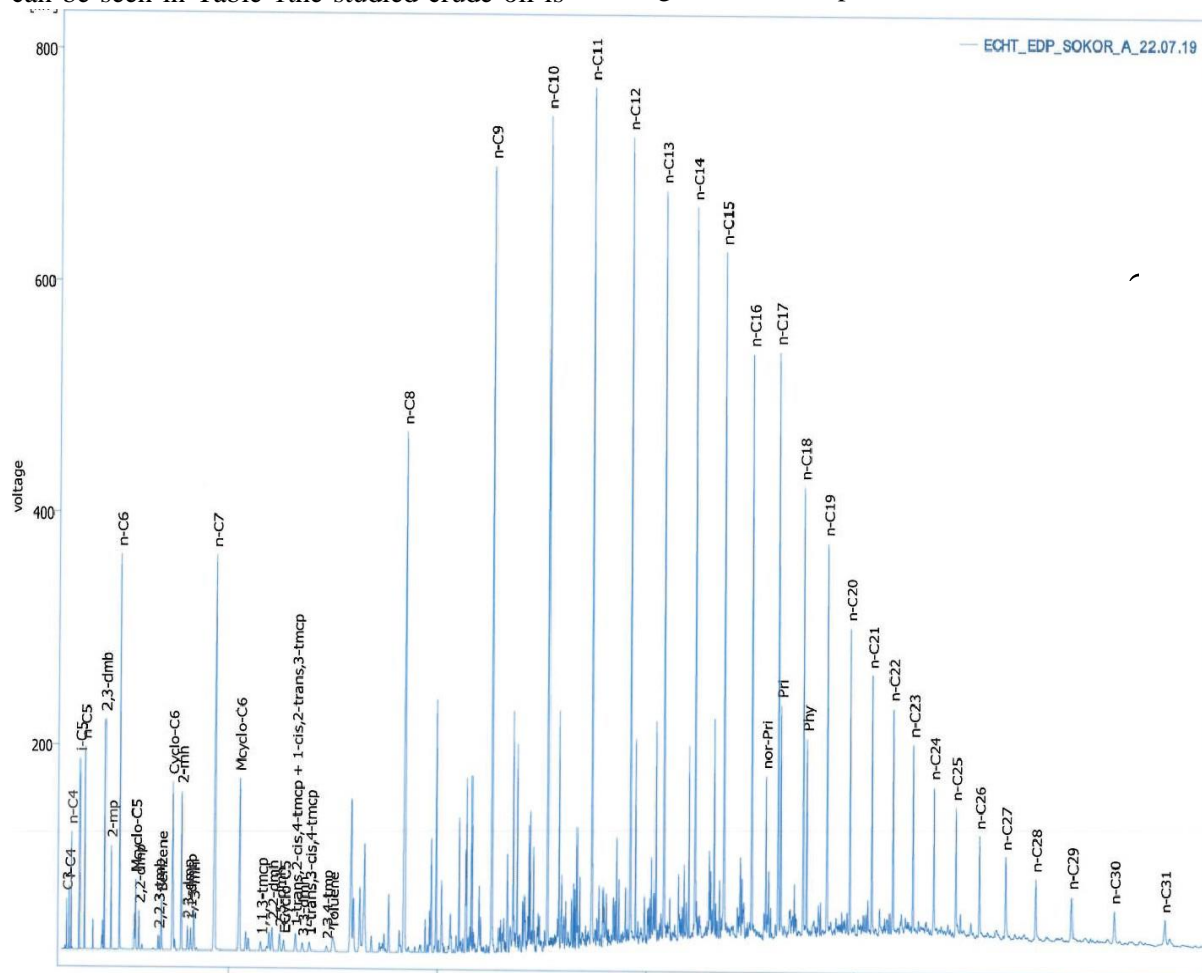


Figure 1. n-alkanes distribution

gravity makes it easy to process and to turn into light distillate products, such as naphtha, kerosene and diesel (Oyekunle and Famakin 2004). Its absence of sulfur prevents are finery from investing in a residue de sulfurization unit. SARA analyze indicated that saturates dominate by 54.08% and confirms the correlation between the crude oil density and its SARA fraction (the specific gravity is highest for aromatics and lowest for saturates). The chromatogram of the crude oil (Figure 1) indicate the very high paraffinic nature with a large amount of paraffinic wax molecules.

Cloud point helps to determine the temperature at which paraffin crystals will begin to block fuel filters and lines and cause starting and stalling problems for diesel engines. Paraffins crystals precipitated when the fuel temperature is under WAT. Diesel produce from light crude oil during atmospheric distillation must have low density. From the Table 1, since the studied crude Oil is light and paraffinic, diesel produce from it technically doomed to have low density and high cloud point.

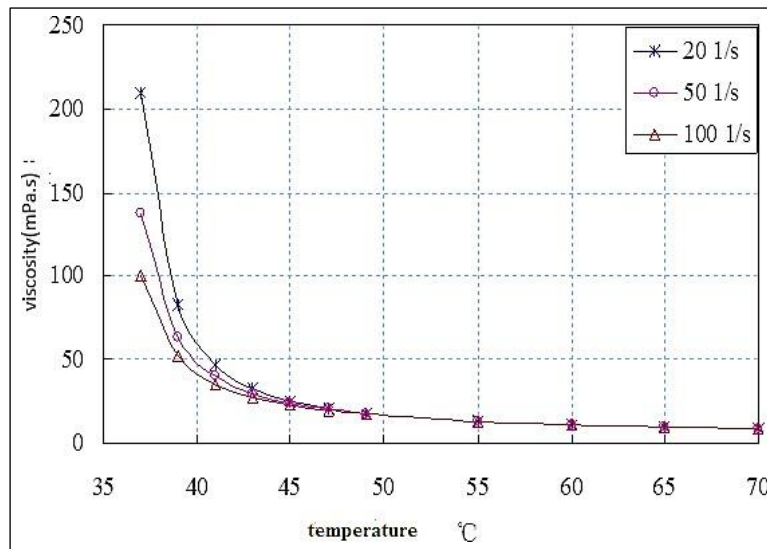
### Flow Parameters

The studied crude oil is light ( $^{\circ}\text{API}=32.85$ ) and paraffinic with high wax content (24.8%)(García 2000) [5]. Waxes are nparaffins (C12-C35) compounds which deposition and crystallization increase crude oil viscosity when the fluid temperature is lower than the wax appearance temperature (WAT). With 24.8% of wax content and 27  $^{\circ}\text{C}$  freezing temperature, this crude oil crystallization tendency at room temperature is very high. As can be seen on the Figure 2, the viscosity of the crude increases when the temperature drops from 50 $^{\circ}\text{C}$ . When the temperature increases from 50 $^{\circ}\text{C}$ , the viscosity decreases little. This shows that from 50 $^{\circ}\text{C}$  the temperature has very little influence on this crude oil flow. High viscosity would cause large pressure drops in the pipeline while transportation (Martínez-

Palou et al. 2011) [7]. The temperature of the flow must be higher than 50 $^{\circ}\text{C}$  to avoid wax crystallization. Since the crude oil is paraffinic, the wax present in it consists of paraffin hydrocarbons (C15–C36) (Majhi et al. 2015) [6]. The crude oil consists of a large quantity of n-alkanes with a number of carbon atoms greater than 15 which correspond to paraffinic wax molecules Figure 1. From the literature it can be conclude that pour point are affected by wax content. The pour point of the crude oil is determined to be 29 $^{\circ}\text{C}$ , this shows that it becomes semi solid and loses its flow characteristics at room temperature. The values of these parameters obtained for the crude oil sample show that its properties can affect its flow which can result to poor production rate and transportation problems (Alghanduri et al. 2010) [1].

**Table 2: Flow Properties of the Crude Oil.**

Parameter	Result	Type	Classification criteria	Test method
Density at 20 $^{\circ}\text{C}$	0.8565 g/cm <sup>3</sup>	Light crude oil	Light crude oil: $^{\circ}\text{API}>31.1$ Medium: crude oil: 22.3 $<^{\circ}\text{API}<31.1$ Heavy crude oil: 10 $<^{\circ}\text{API}<22.3$ Extra heavy crude oil $^{\circ}\text{API}<10$	ASTM D5002
Viscosity at (50 $^{\circ}$ )	13,5 mPa.s			ASTM D4402
Freezing point	27 $^{\circ}\text{C}$			SY/T 0541
Pour point	29 $^{\circ}\text{C}$			ASTM D 5853
Wax content % (m/m)	24.8	High wax content	% (m/m) > 10% high crude oil content	
CII	1.23			



**Fig. 2:** Viscosity-temperature Profil.

The calculated Colloidal Stability Index of 1.23 is greater than 0.9, the tendency of this crude oil to form colloids is very high (Table 2). The formation of colloidal which are high molecular weight compounds can also influence its flow characteristics (Ashoori et al. 2017) [2]. CII increase when saturate and asphaltene fractions increase. Since the asphaltene fractions in the studied crude oil is low, its crystallization tendency at room temperature is linked to its high wax content.

## CONCLUSION

In this study the characterization of Niger crude in relation with its transporting and processing was investigated. The oil characterization shows that it is light (API=32.85) and sweet crude (% S=0.101) oils with high wax content (24.8 %).

As expected, the wax content correlates well with the specific gravity and the viscosity of the paraffinic crudes oil. The crude presents a larger wax content with lower specific gravity and higher viscosity at room temperature. The SARA analysis showed that it has high saturates content about 54.08 %. This study suggest that the crude oil exhibits high processing (light crude) and environmental qualities (sweet crude oil) but has flow problems because of its high wax content.

## REFERENCES

1. Alghanduri, L.M., Elgarni, M.M., Daridon, J. L., and Coutinho, J.A.P. (2010). "Characterization of Libyan Waxy Crude Oils." *Energy & Fuels*, 24(5), 3101–3107.

2. Ashoori, S., Sharifi, M., Masoumi, M., and Mohammad Salehi, M. (2017). "The relationship between SARA fractions and crude oil stability." *Egyptian Journal of Petroleum*, 26(1), 209–213.
3. Behrenbruch, P., and Dedigama, T. (2007). "Classification and characterisation of crude oils based on distillation properties." *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 57(1–2), 166–180.
4. Dehkissia, S., Larachi, F., Rodrigue, D., and Cornet, E. (2004). "Characterization of Doba–Chad heavy crude oil in relation with the feasibility of pipeline transportation." *Fuel*, 83(16), 2157–2168.
5. García, M. del C. (2000). "Crude Oil Wax Crystallization. The Effect of Heavy *n* Paraffins and Flocculated Asphaltenes." *Energy & Fuels*, 14(5), 1043–1048.
6. Majhi, A., Sharma, Y. K., Kukreti, V. S., Bhatt, K. P., and Khanna, R. (2015). "Wax Content of Crude Oil: A Function of Kinematic Viscosity and Pour Point." *Petroleum Science and Technology*, 33(4), 381–387.
7. Martínez-Palou, R., Mosqueira, M. de L., Zapata-Rendón, B., Mar-Juárez, E., Bernal-Huicochea, C., de la Cruz Clavel López, J., and Aburto, J. (2011). "Transportation of heavy and extra-heavy crude oil by pipeline: A review." *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 75(3–4), 274–282.
8. Oyekunle, L. O., and Famakin, O. A. (2004). "Studies on Nigerian Crudes. I. Characterization of Crude Oil Mixtures." *Petroleum Science and Technology*, 22(5–6), 665–675.
9. Sousa, A. M., Matos, H. A., and Guerreiro, L. (2019). "Wax deposition mechanisms and the effect of emulsions and carbon dioxide injection on wax deposition: Critical review." *Petroleum*, S2405656118302013.
10. Wardhaugh, L. T., and Boger, D. V. (1991). "Flow characteristics of wax crude oils: Application to pipeline design." *AIChE Journal*, 37(6), 871–885.

tion to pipeline design." *AIChE Journal*, 37(6), 871–885.

#### Cite this Article

Mamane Souley Abdoul Aziz, Adouby Kopoin, Ousmane Mahamane Sani. Physicochemical Characterization of Niger Crude for Processing and Transport. *Journal of Petroleum Engineering & Technology*. 2020; 10(2): 38–43p.

# Compositional, Structural, Surface Characterizations of Natural Magnetite from Air Massif (Niger) in Relation to Its Catalytic Activity

Mamane Souley Abdoul Aziz<sup>1,2</sup>, Adouby Kopoin<sup>2</sup>, Ousmane Mahamane Sani<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Département d'Énergie Fossile, Institut Universitaire de Technologie, Université d'Agadez, Agadez, Niger

<sup>2</sup>LAPISEN, Ecole Doctorale Polytechnique, INPHB, Yamoussoukro, Cote d'Ivoire

<sup>3</sup>Département de Chimie, Faculté des Sciences et Technique, Université d'Agadez, Agadez, Niger

Email: [maman15abdoulaziz@yahoo.com](mailto:maman15abdoulaziz@yahoo.com)

**How to cite this paper:** Aziz, M.S.A., Kopoin, A. and Sani, O.M. (2020) Compositional, Structural, Surface Characterizations of Natural Magnetite from Air Massif (Niger) in Relation to Its Catalytic Activity. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, 8, 197-204.  
<https://doi.org/10.4236/jmmce.2020.84013>

**Received:** May 15, 2020

**Accepted:** June 14, 2020

**Published:** June 17, 2020

Copyright © 2020 by author(s) and Scientific Research Publishing Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## Abstract

Ferrimagnetic materials such as natural magnetite are used for practical applications because of their electronic, magnetic and catalytic properties in the degradation of organic compounds. In order to determine its physicochemical properties in relation to its catalytic activity, the natural magnetite of Ofoud Mount (Niger) is characterized by X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (DRX), specific surface area (BET) and Fourier transformed infrared (FTIR). The result shows an iron content of 97.09% and a specific surface area of 69.742 m<sup>2</sup>/g. The crystal structure of magnetite is cubic with lattice parameters  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ,  $a (\text{Å}) = b (\text{Å}) = c (\text{Å}) = 8.3740$ . The results of this study suggest that the natural magnetite of Ofoud Mount can be used as iron source in various fields of science despite the presence of a few impurities that can improve its catalytic activity.

## Keywords

Magnetic, Mineral Composition, Structural, Surface Area

## 1. Introduction

Ferrimagnetic materials such as natural magnetite are used widely in various fields of science because of their electronic, magnetic and catalytic properties [1] [2] [3]. Characterized by a magnetic susceptibility which allows their recovery after use, natural magnetite, magnetite fixed on a support and ferromagnetic nanoparticles are used as catalysts in environmental remediations because of

their stability [4] [5] [6]. According to H. He *et al.* [7], natural magnetite exhibits catalytic performance superior to the pure synthetic magnetite. It also contains ferrous and ferric ions which improve its catalytic activity more than other ferromagnetic materials such as hematite and goethite which contain only ferric ion [8]. Due to its redox properties, magnetite offers high activity in the oxidation process of many non-biodegradable organic compounds (pentachlorophenol, phenol, polycyclic aromatic compounds PAHs) [9] [10]. Magnetite is ideal for treating soil contaminating with hydrocarbons through the heterogeneous Fenton reaction [11]. Many studies have demonstrated that the capacity of raw rocks rich in magnetite to adsorb and degrade pollutants is largely dependent on their mineral structure and composition [12]. It specifically depends on parameters such as the presence of impurities, the specific surface area, the oxidation state. The chemical composition of magnetite also varies from one iron ore to another, which gives it variable chemical properties [13]. The characterization of each raw rock is therefore essential for a better understanding of its properties and its use. Previous studies on general characterization have been carried out on raw rocks rich in magnetite [14], on purified materials [15] and synthesized magnetite [6]. The aim of this study was to characterize the iron mineral rich in magnetite collected from the Air massif at Ofoud Mount in relation to its catalytic activities.

## 2. Material and Methods

The natural materials rich in magnetite used in this study was collected from the Air massif at Ofoud Mount [5]. These materials have been characterized after grinding and sieved through a mesh to obtain an average size of 0.05 mm [16]. The mineral composition of the raw magnetite was generated by X-ray fluorescence (XRF), the mineralogical analysis was done with the X-ray diffraction method (XRD) and the specific surface area by the standard BET method.

## 3. Result and Discussion

### 3.1. Mineral Composition

The raw rock content (**Table 1**) indicated that iron is dominated by 97.09% (considered as  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) indicating a probable high content of magnetite and a low content of impurities. It is thus mainly composed of iron with trace elements (Ti, Ni, Co, Mn, Al and Mg). These elements had already been found in natural magnetite by Razjigaeva *et al.*, 1992 [9]. Previous studies on synthetic magnetite have shown that the incorporation of Mn, Co, V, and Cr enhances the heterogeneous catalytic activity in the degradation of organic pollutants by hydrogen peroxide [3] [10] [17] [18]. The chemical composition of the raw rock proves that it can be used as iron source in various fields of science. Some studies have shown that Ni has an inhibitory effect in the catalytic activity of the magnetite [19]. In the magnetite characterized in this study Ni content is very low.

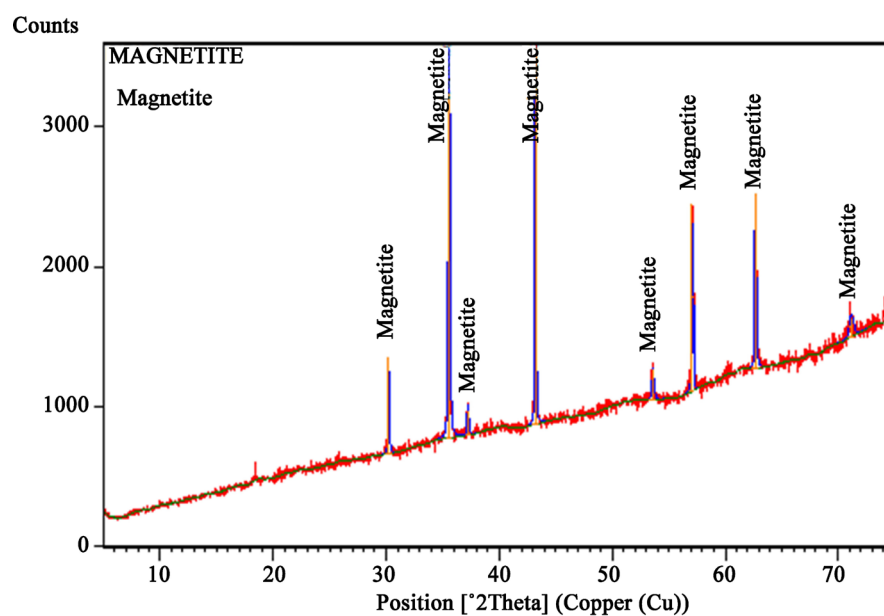
### 3.2. Structural Properties

The physical and chemical properties of natural magnetite depend also on its structure. The crystal structure and unit parameters of magnetite were studied at room temperature using an Empyrean X-ray diffractometer. The Mount Ofoud magnetite diffractogram is shown in **Figure 1**.

The XRD pattern is characterized by several reflections (**Figure 1**), the most intense occurred at the Position [ $^{\circ}2\theta$ .] = 43.1763. **Figure 1** showed intense and sharp diffraction peaks attesting a high degree of crystallization [20]. The XRD measurements indicated that magnetite was the only crystalline phase detected despite the presence of the minor elements obtained by XRF analysis. Its structural formula is  $\text{Fe}_{24.00}\text{O}_{32.00}$  with scale fac of 0.773. The presence of a single phase can be explained by the fact that in natural magnetite, divalent cations (Co, Ni, Zn, Cu, Mn, etc.), trivalent cations (Al, V, Cr, etc.) and tetravalents (Ti) can substitute isomorphically for iron cations without modifying the reverse

**Table 1.** Chemical composition of the raw rock.

Elément	Raw Rock	
	Ppm	Percent (%)
Co	1331.53	0.207631848
Ni	2007.27	0.313003221
Fe	622,636.38	97.09067165
Mn	168.84	0.02632803
Ti	4154.81	0.647879415
Mg	2177.01	0.339471592
TOTAL	632,475.84	100



**Figure 1.** Magnetite diffractogram.

spinel structure [3] [17]. According to Zhong *et al.* [21] with the increase of titanium content in the magnetite, the average particle size decreases and the size distribution becomes narrow. The low intensity peak at the position [ $^{\circ}2\text{Th.}$ ] = 18.336 can thus be linked to the presence of titanium in the magnetite. The crystal structure of magnetite is cubic with lattice parameters  $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$ ,  $a$  (Å) =  $b$  (Å) =  $c$  (Å) = 8.3740. The only magnetite phase detected crystallize in the Fd-3m with space number 227 [22]. The fit was satisfactory for the  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  phase after introducing the atom coordinates (Table 1). Its density of  $5.24 \text{ g/cm}^3$  was appropriate with previous research [23]. The result of the DRX analysis shows the chemical purity of this natural magnetite.

### 3.3. Specific Surface

In the heterogeneous Fenton process, the reaction between ferrous or ferric ions and hydrogen peroxide the active sites are located on the surface of the catalyst [24] [25]. The specific surface of the magnetite was determined by N<sub>2</sub>-BET multipoint analysis using a Novantin kantachrome type surface analyzer.

As can be seen in Table 3, eight methods were used to determine the surface area of the magnetite. Among these analyses, BET is the most popular which has been successfully proved in evaluating the specific area of materials. The main surface area was determined to be  $69.742 \text{ m}^2/\text{g}$  with Multi Points BET (Figure 2). The relatively high value obtained by adsorption of nitrogen on the magnetite powder is similar to other researches Gorski *et al.* [22] for a synthetic magnetite. Compared to the specific surface of pure magnetite obtained by several authors, this surface is relatively high [26] [27]. The high value may be related to the presence of titanium in the magnetite because it is approximately equal to the titanomagnetite surface area obtained by Zhong *et al.* [21]. During the heteroge-

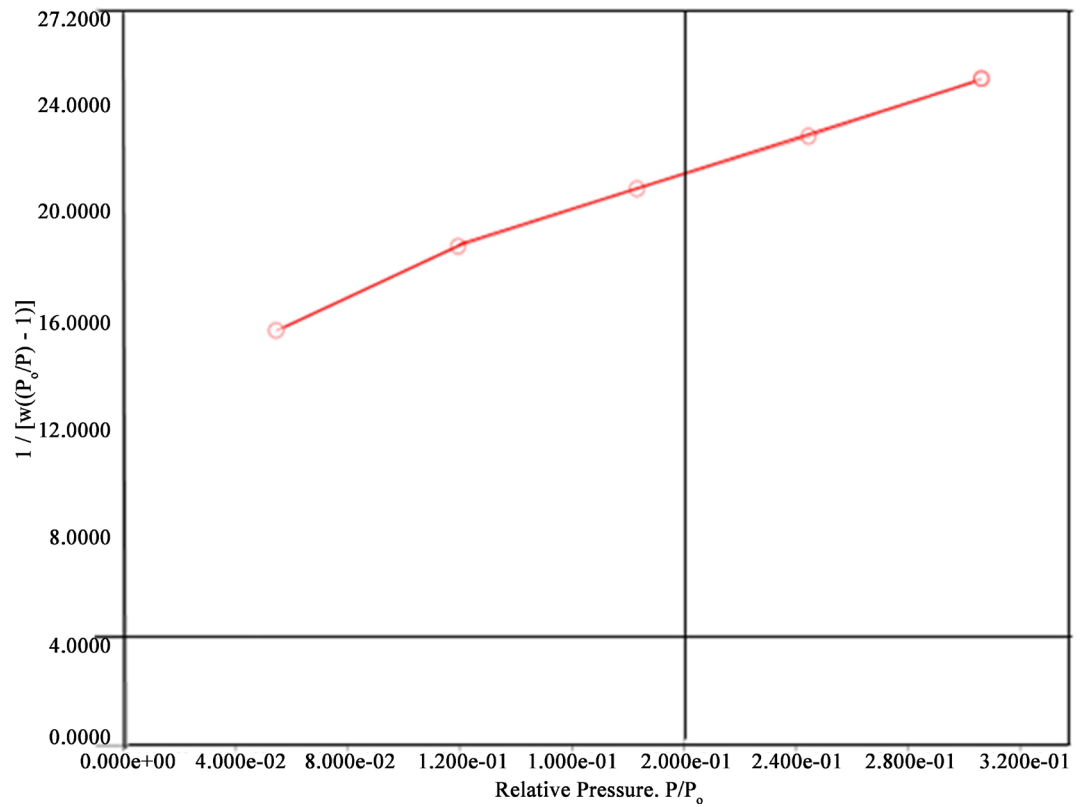
**Table 2.** Atom coordinates of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

NO.	Name	Element	X	Y	Z	Biso	Sof	Wyck
1	FE1	Fe	0.37500	0.37500	0.37500	0.8504	1.0000	8b
2	FE2	Fe	0.00000	0.00000	0.00000	1.0399	1.0000	16c
3	O	O	0.24600	0.24600	0.24600	0.7604	1.0000	32e

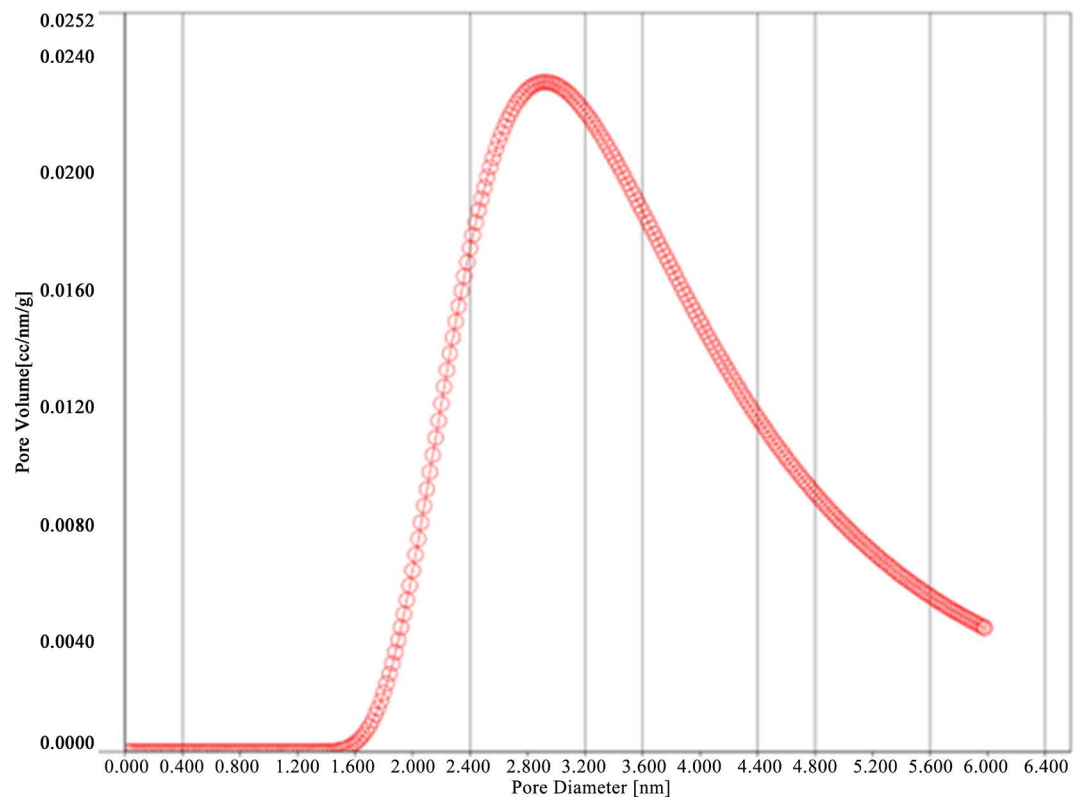
**Table 3.** Comparison on results of surface area by different methods.

Method	S ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
Single point BET	4.320e+01
Multi Points BET	6.974e+01
Langmuir surface area	3.644e+02
BJH method cumulative adsorption surface area	7.990e+01
DH method cumulative adsorption surface area	8.512e+01
T method external surface area	6.974e+01





**Figure 2.** Multipoint BET curve on natural magnetic powders where P is the measured pressure, P° is the saturated vapor pressure of the adsorbate at the temperature of 77.350° K.



**Figure 3.** Pore diameter (nm).

neous Fenton process, the reaction between ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide occurs on the surface of the catalyst [25]. The high specific surface of the crushed magnetite can thus favor the oxidation of the adsorbed compounds. The cumulative pore size distribution for magnetite is shown in **Figure 3**. It shows that the micropores vary from 1.6 to 6.0 nm. The average pore diameter estimated from the peak position is around 2.8 nm [8]. The most of the pore volume is in the mesoporous range (2 to 10 nm), showing the strong porous structure of the magnetite. The BET surface area and the average pores diameter values show that it can be used for pollutants adsorption.

#### 4. Conclusion

This study demonstrates that the natural magnetite from Ofoud mount is highly pure materials which can be used in various fields of science. The XRD analysis showed that magnetite is the only phase detected despite the presence of traces elements (generated by XRF) that can improve its catalytic activities.

#### Acknowledgements

The authors would like to express their sincere and honest gratitude to the Agadez University.

#### Conflicts of Interest

The authors declare no conflicts of interest regarding the publication of this paper.

#### References

- [1] Zhang, L., Dong, W.-F. and Sun, H.-B. (2013) Multifunctional Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles: Design, Synthesis and Biomedical Photonic Applications. *Nanoscale*, **5**, 7664. <https://doi.org/10.1039/c3nr01616a>
- [2] Makvandi, S., Ghasemzadeh-Barvarz, M., Beaudoin, G., Grunsky, E.C., McClenaghan, M.B., Duchesne, C. and Boutroy, E. (2016) Partial Least Squares-Discriminant Analysis of Trace Element Compositions of Magnetite from Various VMS Deposit Subtypes: Application to Mineral Exploration. *Ore Geology Reviews*, **78**, 388-408. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2016.04.014>
- [3] Dupuis, C. and Beaudoin, G. (2011) Discriminant Diagrams for Iron Oxide Trace Element Fingerprinting of Mineral Deposit Types. *Mineralium Deposita*, **46**, 319-335. <https://doi.org/10.1007/s00126-011-0334-y>
- [4] Venkatanarasimhan, S. and Raghavachari, D. (2013) Epoxidized Natural Rubber-Magnetite Nanocomposites for Oil Spill Recovery. *Journal of Materials Chemistry A*, **1**, 868-876. <https://doi.org/10.1039/C2TA00445C>
- [5] Wang, Q., Zhang, Y., Hu, T. and Meng, C. (2019) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles/Polymer Immobilized on Silicate Platelets for Crude Oil Recovery. *Microporous and Mesoporous Materials*, **278**, 185-194. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.11.033>
- [6] Usman, M., Hanna, K. and Faure, P. (2018) Remediation of Oil-Contaminated Harbor Sediments by Chemical Oxidation. *Science of the Total Environment*, **634**,

- 1100-1107. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.092>
- [7] Hasan, D.B., Abdul Aziz, A.R. and Daud, W.M.A.W. (2012) Oxidative Mineralisation of Petroleum Refinery Effluent Using Fenton-Like Process. *Chemical Engineering Research and Design*, **90**, 298-307. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2011.06.010>
- [8] Wei, Z., Yan, P., Feng, W., Dai, J., Wang, Q. and Xia, T. (2006) Microstructural Characterization of Ni Nanoparticles Prepared by Anodic Arc Plasma. *Materials Characterization*, **57**, 176-181. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2006.01.004>
- [9] Razjigaeva, N.G. and Naumova, V.V. (1992) Trace Element Composition of Detrital Magnetite from Coastal Sediments of Northwestern Japan Sea for Provenance Study. *Journal of Sedimentary Research*, **62**, 802-809. <https://doi.org/10.1306/D42679E2-2B26-11D7-8648000102C1865D>
- [10] Zhong, Y., Liang, X., He, Z., Tan, W., Zhu, J., Yuan, P., Zhu, R. and He, H. (2014) The Constraints of Transition Metal Substitutions (Ti, Cr, Mn, Co and Ni) in Magnetite on Its Catalytic Activity in Heterogeneous Fenton and UV/Fenton Reaction: From the Perspective of Hydroxyl Radical Generation. *Applied Catalysis B: Environmental*, **150-151**, 612-618. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.01.007>
- [11] Yang, S., He, H., Wu, D., Chen, D., Ma, Y., Li, X., Zhu, J. and Yuan, P. (2009) Degradation of Methylene Blue by Heterogeneous Fenton Reaction Using Titanomagnetite at Neutral pH Values: Process and Affecting Factors. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **48**, 9915-9921. <https://doi.org/10.1021/ie900666b>
- [12] He, H., Zhong, Y., Liang, X., Tan, W., Zhu, J. and Wang, C.Y. (2015) Natural Magnetite: An Efficient Catalyst for the Degradation of Organic Contaminant. *Scientific Reports*, **5**, Article No. 10139. <https://doi.org/10.1038/srep10139>
- [13] Dare, S.A.S., Barnes, S.-J., Beaudoin, G., Méric, J., Boutroy, E. and Potvin-Doucet, C. (2014) Trace Elements in Magnetite as Petrogenetic Indicators. *Mineralium Deposita*, **49**, 785-796. <https://doi.org/10.1007/s00126-014-0529-0>
- [14] Fahlepy, M.R., Tiwow, V.A. and Subaer (2018) Characterization of Magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) Minerals from Natural Iron sand of Bonto Kanang Village Takalar for Ink Powder (Toner) Application. *Journal of Physics: Conference Series*, **997**, Article ID: 012036. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/997/1/012036>
- [15] Huang, X.-W. and Beaudoin, G. (2019) Textures and Chemical Compositions of Magnetite from Iron Oxide Copper-Gold (IOCG) and Kiruna. *Economic Geology*, **114**, 953-979. <https://doi.org/10.5382/econgeo.4651>
- [16] Usman, M., Faure, P., Ruby, C. and Hanna, K. (2012) Remediation of PAH-Contaminated Soils by Magnetite Catalyzed Fenton-Like Oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, **117-118**, 10-17. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.01.007>
- [17] Liang, X., He, Z., Tan, W., Liu, P., Zhu, J., Zhang, J. and He, H. (2015) The Oxidation State and Microstructural Environment of Transition Metals (V, Co, and Ni) in Magnetite: An XAFS Study. *Physics and Chemistry of Minerals*, **42**, 373-383. <https://doi.org/10.1007/s00269-014-0727-4>
- [18] Munoz, M., de Pedro, Z.M., Casas, J.A. and Rodriguez, J.J. (2015) Preparation of Magnetite-Based Catalysts and Their Application in Heterogeneous Fenton Oxidation: A Review. *Applied Catalysis B: Environmental*, **176-177**, 249-265. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.04.003>
- [19] Pereira, M.C., Oliveira, L.C.A. and Murad, E. (2012) Iron Oxide Catalysts: Fenton and Fentonlike Reactions—A Review. *Clay Minerals*, **47**, 285-302. <https://doi.org/10.1180/claymin.2012.047.3.01>

- [20] Iconaru, S.L., Guégan, R., Popa, C.L., Motelica-Heino, M., Ciobanu, C.S. and Predoi, D. (2016) Magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) Nanoparticles as Adsorbents for As and Cu Removal. *Applied Clay Science*, **134**, 128-135. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.08.019>
- [21] Zhong, Y., Liang, X., Zhong, Y., Zhu, J., Zhu, S., Yuan, P., He, H. and Zhang, J. (2012) Heterogeneous UV/Fenton Degradation of TBBPA Catalyzed by Titanomagnetite: Catalyst Characterization, Performance and Degradation Products. *Water Research*, **46**, 4633-4644. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.06.025>
- [22] Cornell, R.M. and Schwertmann, U. (2003) *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences, and Uses*. John Wiley & Sons, Hoboken. <https://doi.org/10.1002/3527602097>
- [23] Néron, A., Dare, S.A.S. and Barnes, S.-J. (2011) Caractérisation géochimique des oxydes de FE-TI dans un dépôt de FE-TI-P associé à la suite anorthositique du Lac-Saint-Jean, Québec, Canada secteur Lac à Paul et intégration des données du secteur Lac à la Mine, Université du Québec à Chicoutimi, module des Sciences de la terre, Chicoutimi. <https://constellation.uqac.ca/3462>
- [24] Gorski, C.A. and Scherer, M.M. (2010) Determination of Nanoparticulate Magnetite Stoichiometry by Mossbauer Spectroscopy, Acidic Dissolution, and Powder X-Ray Diffraction: A Critical Review. *American Mineralogist*, **95**, 1017-1026. <https://doi.org/10.2138/am.2010.3435>
- [25] Garrido-Ramírez, E.G., Theng, B.K.G. and Mora, M.L. (2010) Clays and Oxide Minerals as Catalysts and Nanocatalysts in Fenton-Like Reactions—A Review. *Applied Clay Science*, **47**, 182-192. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.11.044>
- [26] Javanbakht, V., Ghoreishi, S.M., Habibi, N. and Javanbakht, M. (2017) Synthesis of Zeolite/Magnetite Nanocomposite and a Fast Experimental Determination of Its Specific Surface Area. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, **53**, 693-702. <https://doi.org/10.1134/S2070205117040086>
- [27] Xue, X., Hanna, K., Abdelmoula, M. and Deng, N. (2009) Adsorption and Oxidation of PCP on the Surface of Magnetite: Kinetic Experiments and Spectroscopic Investigations. *Applied Catalysis B: Environmental*, **89**, 432-440. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.12.024>

## Studies on the evaporation of waxy crude oil

Mamane Souley Abdoul Aziz<sup>1,2</sup>, Adouby Kopoin<sup>2</sup>, Ousmane Mahamane Sani<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Department of Fossil Energy, Agadez University, Niger.

<sup>2</sup>LAPISEN, Polytechnic Doctoral School, INPHB, Ivory Coast.

<sup>3</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Agadez University, Niger.

---

### **Abstract**

Spilled oil threatens groundwater resources in many parts of the world. Evaporation increases crude oil density, viscosity and fraction of lower molecular weight substances which reduce its infiltration into the soil and groundwater. In this work, we studied the impact of wax crystallization on the evaporation rate of waxy crude oil. The characterization of this crude oil shows that it has a high wax content. To characterize its tendency towards solidification, the variation of its viscosity as a function of the temperature was measured, which shows that it is very viscous from a temperature of 40 °C, it crystallizes at 27°C. Subsequently, we determined its evaporation rate at room temperature, the change in composition by GC-FID chromatography analysis. The results indicate that wax in crude oil can greatly decrease its evaporation rate.

**Keywords:** Waxy crude oil; Evaporation rate; Viscosity; Density; Gas chromatography analyses

---

Date of Submission: 02-08-2020

Date of Acceptance: 17-08-2020

---

### **Abbreviations**

API: American Petroleum Institute; ASTM: American Society for Testing and Materials; Ev: Evaporation; SARA: Saturated Aromatic Resin and Asphaltene; DCS: Differential Scanning Calorimetry; SG: Specific Gravity; WAT: Wax Appearance Temperature

### **I. Introduction**

Oil exploitation and pipelines are sometimes the cause of accidental oil spills (Liu and Kujawinski 2015). The spilled crude oil can undergo several physicochemical and biological transformations that are related to its composition, and involve oxidation (degradation in the presence of oxygen, light), leaching (transport by water), dissolution, solidification (melting point), emulsification, bacterial degradation and evaporation (Xu et al. 2018). Once spilled, the volatile fraction of crude oil evaporates, increasing its viscosity and specific gravity (Fine et al. 1997). The increase in viscosity decreases the permeability coefficient and therefore the infiltration of oil into the soil (Overton et al. 2016; Speight et al. 2017). Evaporation can thus play an important role in the crude oil solidification / stabilization, which reduces its infiltration into the soil and groundwater (Heidarzadeh et al. 2010). However, crude oil evaporation can be influenced by parameters such as specific gravity, temperature and spill area (Fingas 2004). Decreasing in the temperature increases wax precipitation. The precipitating waxes form a complex, interacting three-dimensional structures which essentially ties up the lighter volatile components (Majhi et al. 2015) (Sousa et al. 2019; Janamatti et al. 2019). The high complex molecular weight components reduce the evaporation rate of the crude oil (fig 1). Several studies have focused on the crude evaporation based on parameters such as density, wind speed, time and vapor pressure but according to M. Fingas 2004 the important factors for the evaporation of petroleum compounds are time and temperature (Fingas 2004). In this work, we studied the evaporation rate of waxy crude.

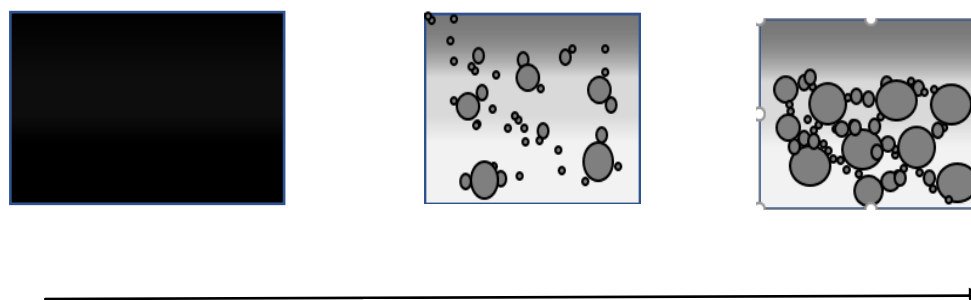


Figure 1. decrease in evaporation rate  $\delta$  waxes agglomeration

## II. Materials And Methods

### 2.1. Crude oil characterization

The studied crude oil is from Niger. The bulk characteristics of analyzed crude oil include specific gravity, viscosity, pour point, freezing point, wax content, sulfur content, SARA fraction and the Colloidal Instability Index. The standard methods used and the results obtained are presented in the Table I.

#### 2.2.1. Colloidal instability index (CII)

The CII expresses the deposition potential of asphaltenes, which are non-volatiles compounds with very high molecular weight. This parameter is expressed as the sum of Asphaltenes and Saturates per the sum of Resins and Aromatics.

$$CII = \frac{\text{Saturates} + \text{Asphaltènes}}{\text{Aramatics} + \text{Resins}}$$

If crude oil has a CII value below to 0.7, it is defined as stable, but if CII is higher than 0.9 it is considered as instable, the crude oil tendency towards asphaltenes deposition is so important (Ashoori et al. 2017).

#### 2.2.2. Crude oil evaporation

Evaporation rate was measured as weight loss by using an electronic LCD balance with an accuracy of 0.01 g. Approximately 15.96g of the crude oil whose composition is determined by GC-FID chromatographic analysis was evaporated at room temperature in the glass beakers of 50 ml. The daily mass loss and the temperature were measured (Fingas 2004). During the experiment the maximum temperatures were recorded between 12.00 p.m and 14.00 p.m and the minimum temperatures between 4.00 a.m and 6.00 a.m (Fig 3). The differences in weight at time zero and the weight at other cumulative times was used to calculate the percentages of evaporation losses by:  $\%EV_{\text{evap}} = 100 * (w_0 - w) / w_0$  (Okamoto et al. 2010)

At the end of the experiment the composition of the residual crude oil was determined by GC-FID chromatographic analysis.

## III. Results And Discussion

### 3.1. Crude oil properties

The properties of the crude oil that influence its evaporation rate are presented in Table 1 and figure 1.

Table 1. physicochemical properties of the crude oil

Parameter	Result	Type	Classification criteria	Test method
Density at 20°C	0.8565 g/cm <sup>3</sup>	Light crude oil	Light crude oil: °API > 31.1 Medium crude oil: 22.3 < °API < 31.1 Heavy crude oil: 10 < °API < 22.3 Extra heavy crude oil °API < 10	ASTM D5002
Densité at 50°C	0.8349 g/cm <sup>3</sup>			
°API at 15°C	32.85			
Viscosity at (50°)	13,5 mPa.s			ASTM D4402
Freezing point	27 °C			SY/T 0541
Pour point	29 °C			ASTM D 5853
Wax content %(m/m)	24.8	High wax content	%(m/m) > 10% high	

WAT		64.5 °C		crude oil content	DSC
SARA	Saturates	52.58%			
	Aromatics	14.81%			
	NSO	29.88%			
	Asphaltenes	2.41%			
CII		1.23			
Sulfur content		0.101	Sweet crude oil	Crude oil with sulfur content <0.5% is qualified as sweet	
Crude oil with sulfur content 0.5 to 2.0% medium					
Crude oil with sulfur				content > 2.0% is qualified as Sour	

The studied crude oil is light( $^{\circ}$ API=32.85) and paraffinic with high wax content(24.8%)(García 2000). Waxes are n-paraffins(C12-C35) compounds which deposition and crystallization increase crude oil viscosity when the fluid temperature is lower than the wax appearance temperature (WAT) [14]. With 24.8% of wax content and 27°C freezing temperature, this crude oil crystallization tendency at room temperature is very high. The composition of the crude oil was determined using GC-FID chromatography. Its alkanes fraction is constituted according to the chromatographic analysis (Fig5) of 22.18% of the volatiles alkanes and 43.18% of the semi-volatiles alkanes which can completely evaporate(Kumar and Saravanan 2019). Its sulfur content of 0.101% makes it a sweet crude oil. The sulfur emissions after evaporation is then below the sulfur content limited by legislation(Demirbas et al. 2015). This light crude oil has API gravity of 32.85. The evaporation of crude oil is related to its density. According to M. Fingas 2004, a light crude oil can lose more than 75% of its volume, a medium crude oil up to 40% of its volume and a heavy crude can lose only 5% of its volume(Fingas 2011). On the other side, the viscosity of this paraffinic crude oil increases a lot when temperature approaches the pour point (Fig2). It reaches its freezing point at 27°C. The transition from the liquid state to the solid state increases the viscosity of the crude oil and consequently the agglomeration of paraffinic waxes, which can reduce its evaporation rate.

Figure2 shows the relationship of crude oil viscosity at different temperatures

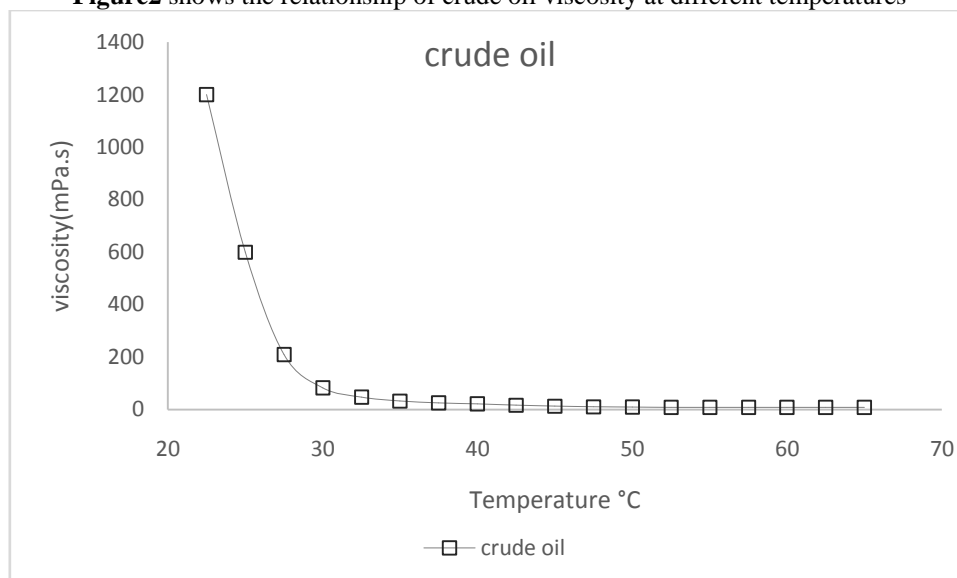


Figure2. viscosity-temperature profil

A large increment in viscosity was observed when the temperature drops from 40°C. The significant increase in the viscosity is linked to its paraffin content and wax precipitation at temperatures below WAT(Zhao et al. 2019). The crude oil viscosity is so controlled by the temperature (Ridzuan et al. 2016). The saturates content of 52.58% also promotes the deposition of asphaltenes which are non-volatile crude oil components(Alcazar-Vara and Buenrostro-Gonzalez 2011). The calculated Colloidal Stability Index of 1.23 is greater than 0.9, the tendency of this crude oil to form colloids is very high. The formation of colloidal which are high molecular weight compounds can also reduce its evaporation rate(Ashoori et al. 2017).

### 3.2. Evaporation rate

The daily mass loss is represented in Figure 2 and the temperature variation in figure 3

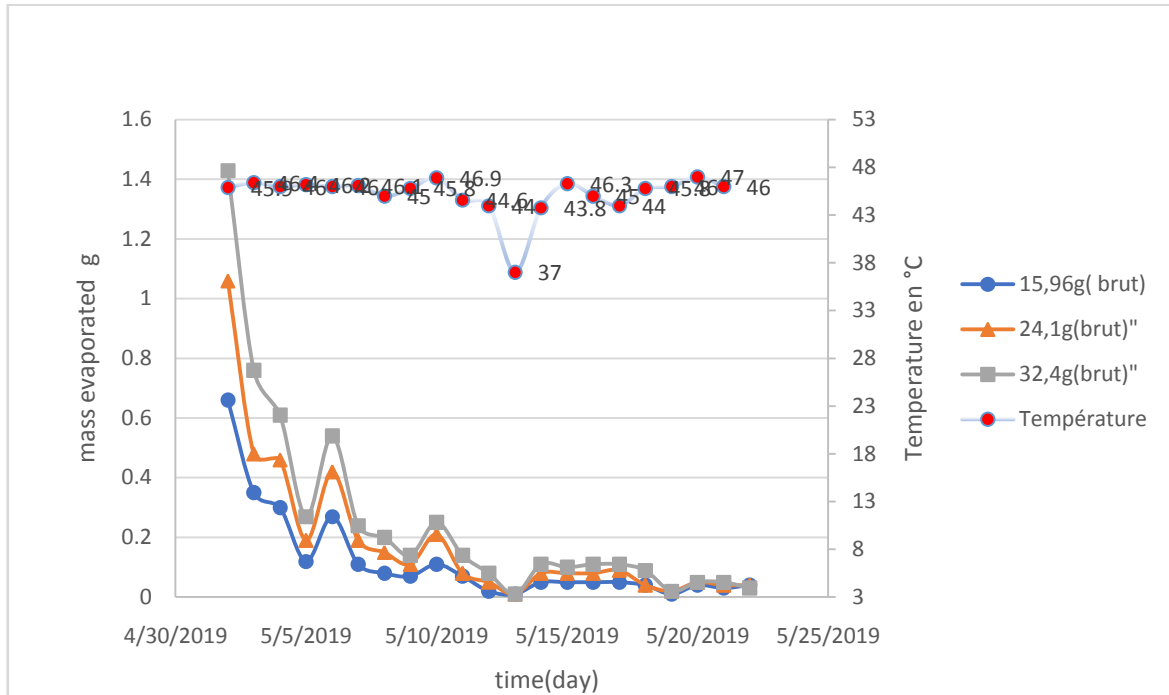


Figure 3. mass loss per day and the temperature

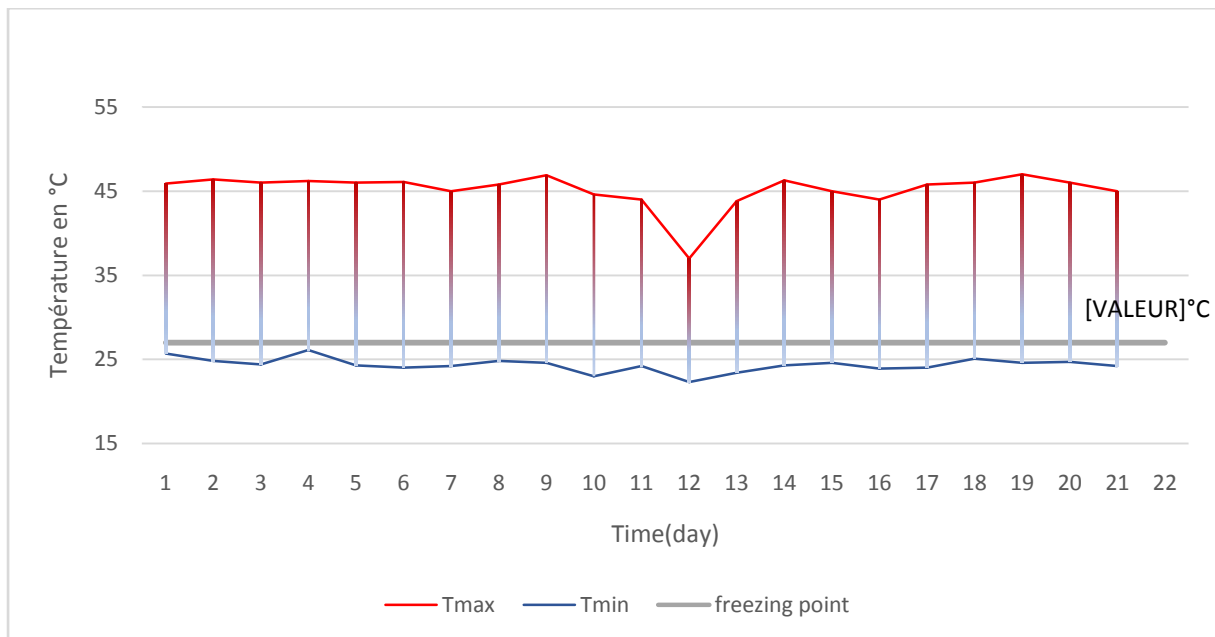


Figure 4. temperature variation



The evaporated mass per day increases with temperature. For the same temperature, the evaporated mass decreases with time this is due to the depletion of petroleum volatile components (Bufarasan et al. 2002). The maximum temperature of 47°C recorded (fig4) during the experiment is less than the crude oil WAT (64.5 °C). The minimum temperatures recorded are less than the freezing temperature of this crude oil (27°C). In Figure 2 the viscosity of this crude oil increases greatly when the temperature drops from 40°C. At the temperatures recorded during the experiment, the viscosity of this crude oil is then very high. The amount of crude oil evaporates per day became almost zero for samples without acetone after 23 days of evaporation. To determine its evaporation rate, we presented the cumulative mass percent loss versus time in the figure 6.

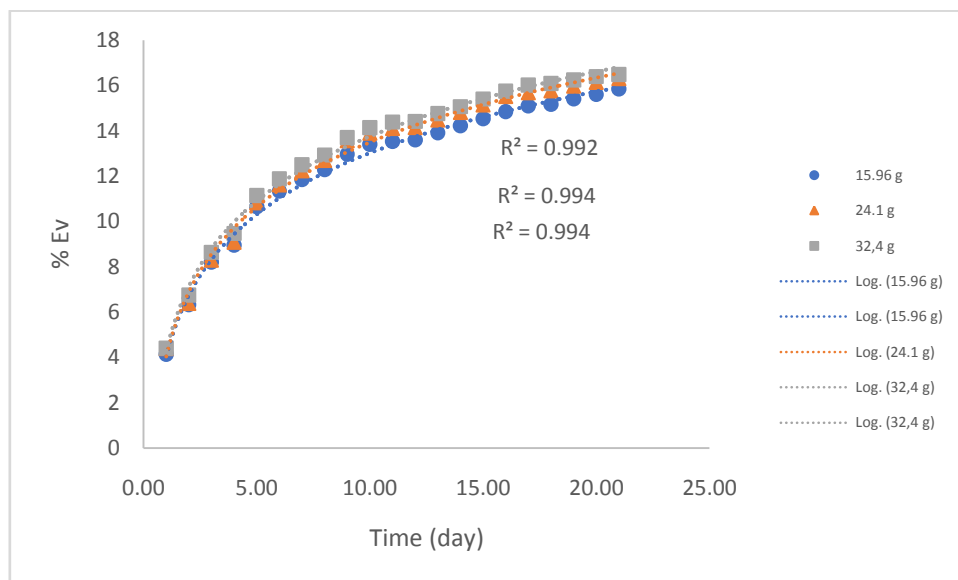


Figure 5. mass percent evaporated

The maximum evaporative loss is determined after 23 days when the mass loss is very minimal. The mass percent lost is 25.68% despite the high API gravity of this light crude oil.

This suggests that evaporation rate at room temperature can be limited by wax agglomeration because light crude can lose more than 75 % of its mass. The figure 6 shows that the crude oil evaporates at a logarithmic rate (M. F. Fingas 1997).

### 3.3. Compositional changes induced by evaporation

The n-alkanes distribution (nC1-nC32) before and after evaporation was analyzed using a Gas Chromatograph coupled with a Flame Ionization Detector (GC-FID) and presented in Figures 7. The crude oil consists of a large quantity of n-alkanes with a number of carbon atoms greater than 15 which correspond to paraffinic wax molecules (fig7a) (García 2000). The chromatogram of the unevaporated crude oil (fig7b) shows the loss of n-alkanes in the C1 to C4 range, the decrease from 22.2% to 1.7% of the volatile alkanes (C5-C9) and the persistence of semi-volatile alkanes (C10-C15) that can evaporate at room temperature (Tianhong Zhou and Kau-Fui V. Wong 1996; Kumar and Saravanan 2019).

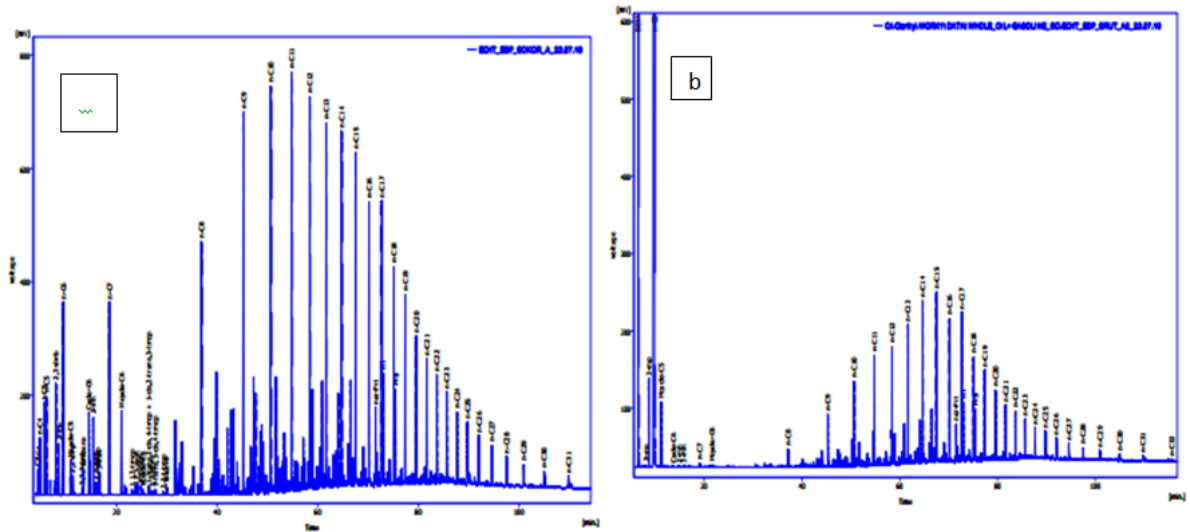


Figure 6. Crude oil chromatograms before(a) and after(b) evaporation according to the GC-FID method

Table 2. Percentage of volatiles

		% Before Evap	% After Evap
% volatils n-alkanes	n-C5	2.2	0
	n-C6	3.8	0
	n-C7	3.8	0.1
	n-C8	4.9	0.3
	n-C9	7.4	1.3
	<b>TOTAL</b>	<b>22.2</b>	<b>1.7</b>
% semi-volatils n-alkanes	n-C10	7.69	2.2
	n-C11	8.13	2.5
	n-C12	7.47	2.7
	n-C13	7.14	3.2
	n-C14	6.59	3.7
	n-C15	6.26	3.8
	<b>TOTAL</b>	<b>43.28</b>	<b>18.1</b>

and semi-volatiles n-alkanes

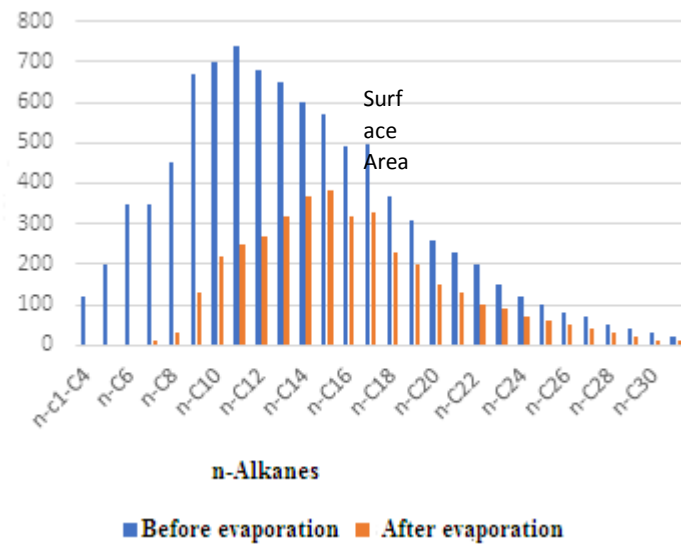


Figure 7. Variation of n-alkanes before and after evaporation

### 3.4. Effect of evaporation on specific gravity (SG)

The relationship between specific gravity and time is represented in figure8.

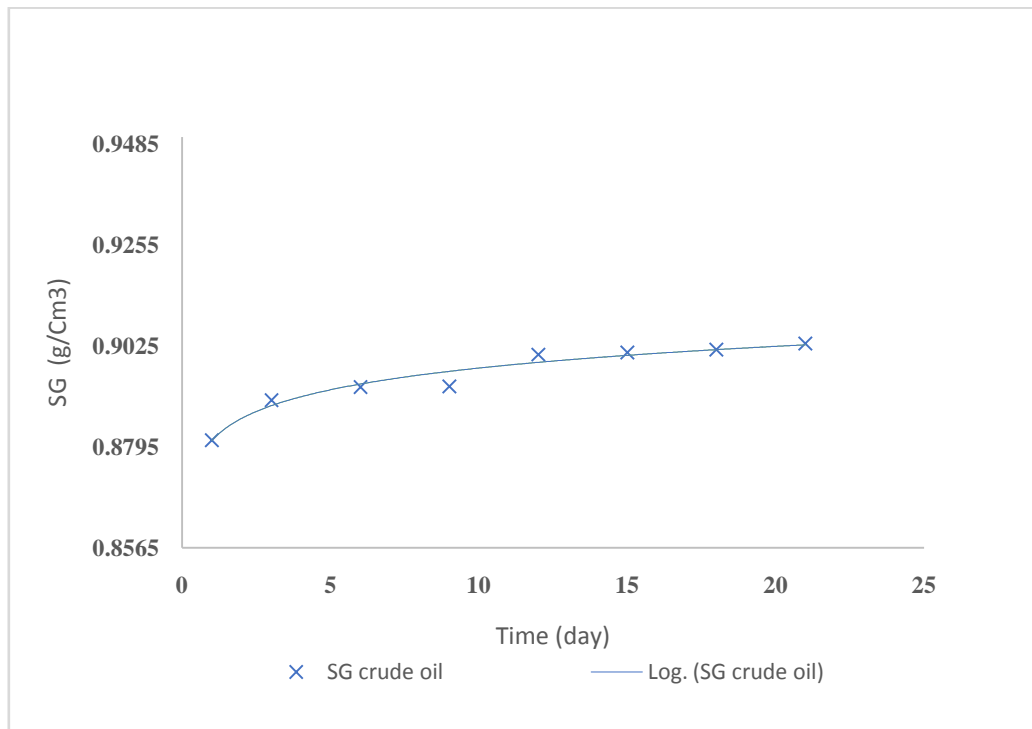


Figure8. S.G of crude oil after evaporation

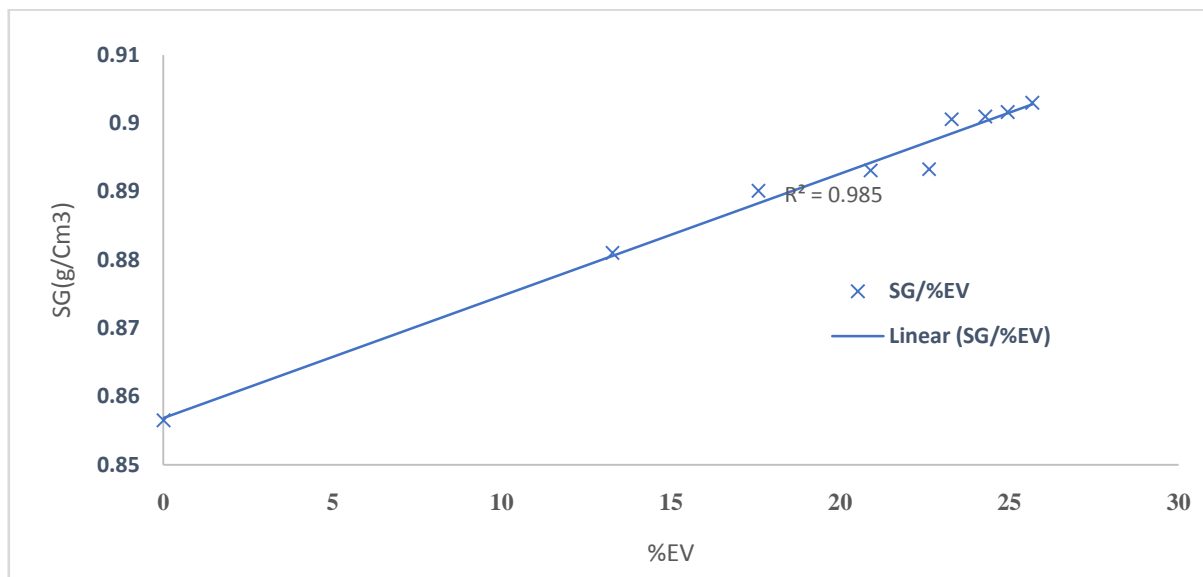


Figure9. SG variation of the residual crude oil as a function of %Evaporated

The changing in composition caused by evaporation leads in the changes of physical properties of the crude oil (Bufarasan et al. 2002). When time increases, light components evaporate and the specific gravity also increases (Barker and Bufarasan 2001). The effect of increase in specific gravity due to increase in the percentage evaporated of crude oil is represented in figure 11. As can be seen, the specific gravity increases linearly with the increase in percentage evaporated.

### IV. Conclusion

The study of the physicochemical properties of this crude oil shows that it is a light crude oil which has a very high wax content. The high wax content promotes the increase of its viscosity and its solidification at

room temperature which slowed down its evaporation rate. The tendency towards solidification greatly reduces the evaporation rate of semi-volatiles components, especially the semi-volatile alkanes.

### References

- [1]. Alcazar-Vara LA, Buenrostro-Gonzalez E (2011) Characterization of the wax precipitation in Mexican crude oils. *Fuel Process Technol* 92:2366–2374. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.08.012>
- [2]. Ashoori S, Sharifi M, Masoumi M, Mohammad Salehi M (2017) The relationship between SARA fractions and crude oil stability. *Egypt J Pet* 26:209–213. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2016.04.002>
- [3]. Barker C, Bufarsan A (2001) Evaporative Losses from the Surface “Oil Lakes” of Southern Kuwait. *Environ Geosci* 8:123–129. <https://doi.org/10.1046/j.1526-0984.2001.82004.x>
- [4]. Bufarasan A, Barker C, Wavrek DA, Al-Sarawi MA (2002) Compositional Changes Induced by Evaporation of Burgan Crude Oil Spilled into the Desert of Southern Kuwait. *Environ Geosci* 9:8–16. <https://doi.org/10.1046/j.1526-0984.2002.91005.x>
- [5]. Demirbas A, Alidrisi H, Balubaid MA (2015) API Gravity, Sulfur Content, and Desulfurization of Crude Oil. *Pet Sci Technol* 33:93–101. <https://doi.org/10.1080/10916466.2014.950383>
- [6]. Fine P, Graber ER, Yaron B (1997) Soil interactions with petroleum hydrocarbons: Abiotic processes. *Soil Technol* 10:133–153. [https://doi.org/10.1016/S0933-3630\(96\)00088-8](https://doi.org/10.1016/S0933-3630(96)00088-8)
- [7]. Fingas M (2004) Modeling evaporation using models that are not boundary-layer regulated. *J Hazard Mater* 107:27–36. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2003.11.007>
- [8]. Fingas M (2011) *Evaporation Modeling*. In: *Oil Spill Science and Technology*. Elsevier, pp 201–242
- [9]. García M del C (2000) Crude Oil Wax Crystallization. The Effect of Heavy *n*-Paraffins and Flocculated Asphaltenes. *Energy Fuels* 14:1043–1048. <https://doi.org/10.1021/ef0000330>
- [10]. Heidarzadeh N, Gitipour S, Abdoli MA (2010) Characterization of oily sludge from a Tehran oil refinery. *Waste Manag Res* 28:921–927. <https://doi.org/10.1177/0734242X09345794>
- [11]. Janamatti A, Lu Y, Ravichandran S, et al (2019) Influence of operating temperatures on long-duration wax deposition in flow lines. *J Pet Sci Eng* 183:106373. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106373>
- [12]. Kumar PS, Saravanan A (2019) Water Pollutants and Their Removal Techniques. *Adv Treat Tech Ind Wastewater* 114–133. <https://doi.org/10.4018/978-1-5225-5754-8.ch008>
- [13]. Liu Y, Kujawinski EB (2015) Chemical Composition and Potential Environmental Impacts of Water-Soluble Polar Crude Oil Components Inferred from ESI FT-ICR MS. *PLOS ONE* 10:e0136376. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0136376>
- [14]. Majhi A, Sharma YK, Kukreti VS, et al (2015) Wax Content of Crude Oil: A Function of Kinematic Viscosity and Pour Point. *Pet Sci Technol* 33:381–387. <https://doi.org/10.1080/10916466.2014.986277>
- [15]. Okamoto K, Watanabe N, Hagimoto Y, et al (2010) Evaporation characteristics of multi-component liquid. *J Loss Prev Process Ind* 23:89–97. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2009.06.004>
- [16]. Overton EB, Wade TL, Radović JR, et al (2016) Chemical Composition of Macondo and Other Crude Oils and Compositional Alterations During Oil Spills. *Oceanography* 29:50–63
- [17]. Ridzuan N, Adam F, Yaacob Z (2016) Evaluation of the inhibitor selection on wax deposition for Malaysian crude oil. *Pet Sci Technol* 34:366–371. <https://doi.org/10.1080/10916466.2015.1127971>
- [18]. Sousa AM, Matos HA, Guerreiro L (2019) Wax deposition mechanisms and the effect of emulsions and carbon dioxide injection on wax deposition: Critical review. *Petroleum* S2405656118302013. <https://doi.org/10.1016/j.petlm.2019.09.004>
- [19]. Speight et al. (2017) *Environmental Organic Chemistry for Engineers*
- [20]. Tianhong Zhou and Kau-Fui V. Wong (1996) MODELING AIRBORNE LEVELS OF SOME VOLATILE COMPONENTS IN OIL SPILLS
- [21]. Xu J, Cao Q, Zhang M, et al (2018) The Frequent Effects of Hydroxyl Radicals on the Oxidation of Crude Oil in Soil. *CLEAN - Soil Air Water* 46:1700481. <https://doi.org/10.1002/clen.201700481>
- [22]. Zhao W, Zhao J, Si M, Liu J (2019) Thermal characteristics of waxy crude oil during its static cooling in an overhead pipeline. *Case Stud Therm Eng* 14:100475. <https://doi.org/10.1016/j.csite.2019.100475>

Mamane Souley Abdoul Aziz, et. al. “Studies on the evaporation of waxy crude oil.” *IOSR Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology (IOSR-JESTFT)*, 14(8), (2020): pp 45-52.