

N° d'ordre : ...

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

UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU

Faculté des Sciences  
Département de Chimie



*Domaine* : **Science de la matière**

*Filière* : **Chimie**

*Spécialité* : **Chimie de l'Environnement**

## Mémoire de Master

*Thème*

*Dégradation photocatalytique des composés  
phénoliques des margines par des nanoparticules  
à base de graphène*

*Présenté par :*

**AOULAICHE Thanina**

**AMRANE Ourdia**

*Soutenu publiquement, le 14 / 07 / 2022, devant le Jury composé de :*

<b>MOUSSAOUI Ramdane</b>	<b>Professeur</b>	<b>UMMTO</b>	<b>Président</b>
<b>SEBAOUI Ouiza</b>	<b>M.R.B</b>	<b>CRTSE</b>	<b>Promotrice</b>
<b>IBOUKHOULEF Hamida</b>	<b>M.C.A</b>	<b>UMMTO</b>	<b>Co-promotrice</b>
<b>YAHIAOUI Nouara</b>	<b>M.C.B</b>	<b>UMMTO</b>	<b>Examinatrice</b>

Session 2021 / 2022

## **Remerciements**

*Le travail qui a fait l'objet de ce mémoire a été réalisé au niveau de laboratoire de recherche chimie appliquée et génie chimique de l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (LCAGGC) en collaboration avec le centre de recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique (CRTSE) à Alger.*

*On tient à remercier Mr le Professeur **CHAOUCHI Ahcene** Directeur du Laboratoire de chimie appliquée et génie chimique de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (LCAGC) pour son accueil.*

*Nos profonds remerciements vont au Directeur du Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique Mr **BENKRID Abdelhak** pour son autorisation d'accès.*

*On exprime notre profonde gratitude et nos sincères remerciements à notre promotrice M<sup>me</sup> **SEBAOUI Ouiza** pour avoir orienté, dirigé ce travail et également pour sa disponibilité et ses conseils dans l'élaboration et la conception de ce mémoire.*

*On remercie vivement notre Co-promotrice M<sup>me</sup> **IBOUKHOULEF Hamida** pour ses précieux conseils et son accompagnement tout au long de la réalisation de ce travail.*

*On tient à remercier très sincèrement Monsieur **MOUSSAOUI Ramdane**, Professeur à l'Université de Tizi Ouzou (UMMTO) pour l'honneur qu'il nous fait en acceptant de présider le jury de notre soutenance.*

*Un grand merci à M<sup>me</sup> **YAHIAOUI Nouara**, Maître de conférences B à l'Université de Tizi Ouzou d'avoir accepté d'examiner et de juger notre travail.*

*On adresse également nos remerciements à l'ensemble des membres du laboratoire de chimie appliquée et génie chimique de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou ainsi qu'aux membres du Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique, enseignants, doctorants, chercheurs et personnel, plus particulièrement à Monsieur **Ifires Madjid** pour son aide.*

## *Dédicace*

*Je dédie ce travail*

*A mes chers parents qui m'ont soutenu et encouragé durant toutes ces années d'études, qu'ils trouvent ici le témoignage de ma profonde reconnaissance.*

*A mes sœurs Maya et Nelya ;*

*A mon frère Yacine ;*

*A mes chères grands-mères ;*

*A mon fiancé Mohamed pour l'encouragement et l'aide qu'il m'a toujours accordé.*

*A ma famille et mes amies qui m'ont donné de l'amour et de soutien tout au long de mon parcours.*

*A ma binôme Ourdia ;*

*A tous ceux que j'aime.*

**THANINA**

## *Dédicace*

*A mes très chers parents,*

*Que ce travail soit le témoignage de ma gratitude et de mon grand amour, Que DIEU vous accorde santé, bonheur et prospérité.*

*A mes frères et sœurs et leurs enfants,*

*A mes beaux-parents,*

*A tous mes proches sans exception,*

*Merci pour l'aide et le soutien que vous m'avez accordé.*

*Une dédicace spéciale à mon mari Seddik,*

*qui a assisté quotidiennement à l'avancement de cette thèse par sa présence, son encouragement, son soutien de tous les jours.*

*A mes amies, en particulier mon amie en or Malika.*

*A ma binôme Thanina.*

*A tous ceux qui me sont chers.*

*Ourdia.*

## Table de matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

**Introduction** ..... 1

### Chapitre I : Généralités sur les margines

I.1. Définition .....	3
I.2. Caractéristiques des margines .....	3
I.2.1. Caractéristiques minérales .....	3
I.2.2. Caractéristiques organiques .....	3
I.2.3. Caractéristiques microbiologiques .....	4
I.3. Impact de la margine sur l'environnement .....	4
I.3.1. Impact sur l'air .....	4
I.3.2. Impact sur l'eau .....	5
I.3.3. Impact sur le sol .....	5
I.4. Traitement des margines .....	5
I.4.1. Procédés physiques .....	5
I.4.1.1. Processus thermique .....	5
✓ Evaporation naturelle .....	5
✓ Evaporation forcée .....	6
I.4.1.2. Techniques membranaires .....	6
I.4.2. Procédés chimiques .....	6
I.4.2.1. Coagulation-floculation .....	6
I.4.2.2. Electrocoagulation .....	6
I.4.2.3. Adsorption .....	6
I.4.3. Procédés biologiques .....	7
I.4.3.1. Traitement aérobie .....	7
I.4.3.2. Traitement anaérobie .....	7
I.4.4. Procédés d'oxydation avancée (POA) .....	7
I.5. Photocatalyse .....	8
I.5.1. Photocatalyse hétérogène .....	9

I.5.2. Photocatalyse homogène .....	9
✓ Photolyse par UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	9
✓ Photolyse par UV/K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> .....	10
<b>Chapitre II : Nanocomposites à base d'oxyde de graphène réduit</b>	
II.1. Graphène et ses dérivés.....	11
II.1.1. Oxyde de graphène.....	12
II.1.2. Oxyde de graphène réduit (rGO).....	12
II.1.2.1. Production du graphène par la réduction chimique d'oxyde de graphène.....	12
II.1.2.2. Production du graphène par la réduction thermique d'oxyde de graphène.....	12
II.2. Généralités sur les nanocomposites à base de graphène.....	13
II.2.1. Principales méthodes de synthèse des nanocomposites (oxydes métalliques/rGO).....	13
II.2.1.1. Sol-gel .....	14
II.2.1.2. Synthèse par chimie verte .....	14
II.2.1.3. Hydrothermal .....	14
II.2.2. Nanocomposites (Oxydes de cuivre /rGO).....	15
II.2.2.1. Nanoparticules d'oxyde du cuivre .....	15
II.3. Applications photocatalytiques des nanocomposites semi-conducteur/ rGO...	16
<b>Chapitre III : Techniques expérimentales</b>	
III. Matériels et méthodes.....	17
III.1. Margines.....	17
III.1.1. Caractéristiques physico-chimiques des margines.....	17
a. PH.....	17
b. Conductivité électrique .....	17
c. Turbidité .....	17
d. Teneur en matière sèche (MS).....	18
e. Teneur en cendre (C) et en matières volatiles (MV).....	18
f. Les composés phénoliques.....	18
III.2. Préparation du nanocomposite (CuO/rGO) .....	19
III.3. Caractérisation des oxydes utilisés et les nanocomposites élaborées .....	20

III.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	20
III.3.2. Microanalyse en dispersion d'énergie (EDX) (Energy Dispersive X-ray)	21
III.3.3. Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR).....	21
III.4. Dégradation photocatalytique des margines par CuO/rGO/UV.....	21

**Chapitre IV : caractérisation des nanomatériaux**

IV.1. Observation par microscopie électronique à balayage MEB et EDX.....	23
IV.1.1. Morphologie de surface .....	23
IV.1.2. Analyse chimique par EDX .....	25
IV.2. Analyses Infrarouge.....	26

**Chapitre V : Modélisation du processus photocatalytique de la dégradation des composés phénoliques des margines**

V.1. Caractérisation des margines.....	28
V.2.Évaluation de l'activité photocatalytique des nanoparticules (CuO) et des nanocomposites (CuO/rGO) .....	29
V.3. Modélisation (étude des surfaces de réponses).....	31
V.3.1. Matrice d'expériences (matrice composite centrée).....	31
V.3.2. Qualité de prédiction .....	34
a. Fonction de variance de prédiction.....	34
b. Isovariance par rotation.....	35
V.3.3. Modèle mathématique.....	36
V.3.4. Expérimentation.....	36
V.3.5. Validation du modèle.....	37
V.3.5.1. Equation du modèle sans les points tests.....	37
V.3.5.2. Modèle mathématique affiné.....	39
V.3.5.3. Analyse des résidus.....	41
V.3.5.4. Analyse de la variance.....	41
<b>Conclusion.....</b>	<b>45</b>

## Liste des figures

<b>Figure I.1.</b> Différents procédés d'oxydation avancée.....	8
<b>Figure I.2.</b> Principe de la photocatalyse.....	9
<b>Figure II.1.</b> Structure chimique du graphène, de l'oxyde de graphène et l'oxyde de graphène réduit.....	13
<b>Figure II.2.</b> Schéma d'un autoclave utilisé pour la synthèse hydrothermale.....	15
<b>Figure III.1.</b> Etapes de la préparation des nanocomposites par la méthode hydrothermale.....	20
<b>Figure III.2.</b> Le montage expérimental utilisé lors des expériences de la photocatalyse.....	22
<b>Figure IV.1.</b> Images MEB de GO (a), rGO (b), CuO (c et d) et CuO/rGO (e et d).	24
<b>Figure IV.2.</b> Spectres EDX et les pourcentages massiques (Wt) et atomiques (At) de GO et de rGO.....	25
<b>Figure IV.3.</b> Spectres EDX et les pourcentages massiques (Wt) et atomiques (At) des nanoparticules de CuO et les nanocomposites CuO/rGO.....	26
<b>Figure IV.4.</b> Spectres FTIR de GO, CuO et CuO/rGO.....	27
<b>Figure V.1.</b> Variation de la réponse (Abattement) a température T=40°C.....	36
<b>Figure V.2.</b> Répartition des résidus en fonction de la réponse .....	41
<b>Figure V.3.</b> Droite de Henry .....	41

## Liste des tableaux

<b>Tableau II.1.</b> Principales propriétés physico-chimiques du graphène.....	11
<b>Tableau II.2.</b> Propriétés de l'oxyde de cuivre.....	15
<b>Tableau II.3.</b> Exemples d'application de nanocomposites semi-conducteur/ rGO pour le traitement photocatalytique des polluants organiques.....	16
<b>Tableau V.1.</b> Caractéristiques des margines utilisées.....	29
<b>Tableau V.2.</b> Résultats des différents tests préliminaires.....	30
<b>Tableau V.3.</b> Domaine expérimental de la matrice composite centrée.....	31
<b>Tableau V.4.</b> Matrice d'expérience.....	33
<b>Tableau V.5.</b> Plan d'expérimentation .....	34
<b>Tableau V.6.</b> Pourcentage d'abattement des composés phénoliques.....	37
<b>Tableau V.7.</b> Estimations des coefficients du modèle sans les points tests.....	38
<b>Tableau V.8.</b> Tests statistiques appliqués aux points tests.....	39
<b>Tableau V.9.</b> Coefficients du modèle affiné.....	40
<b>Tableau V.10.</b> Analyse de la variance .....	42

## Liste des abréviations

pH : Potentiel hydrogène

DBO<sub>5</sub> : Demande biologique en oxygène

DCO : Demande chimique en chimique

POA : Procédé l'oxydation avancés

BM : Bleu de Méthylène

CR : Rouge de Congo

UV : Ultras violet

2D : Bidimensionnel

GR : Graphene

GO : Oxyde de graphene

rGO: Oxyde de graphene réduit

NP : Nanoparticule

CuO : Oxyde de cuivre

CuO/rGO : Nanocomposite (oxyde de cuivre, oxyde de Graphene réduit)

MEB : Microscopie électronique à balayage

EDX (EDS) : Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie

IR : Analyses Infrarouge à transformée de Fourier

ddl : Nombre de degrés de liberté

$\sigma^2$  : Variance expérimentale de la réponse

# INTRODUCTION

L'industrie oléicole, en plus de sa production principale qui est l'huile d'olive, laisse deux sous-produits : un solide appelé grignons et l'autre liquide appelé margines. Le rendement moyen d'extraction d'huile est d'environ un cinquième, autrement dit, pour chaque 20kg d'huile, il y aura 80 kg de déchets (grignon solide et margine liquide) qui sont créés (Khermane et Ahmiem., 2020). Pour la campagne de 2019-2020, le monde a produit près de 3 200 000 000 litres de l'huile d'olive (3.121 millions de tonnes) (commission Européenne, 2020). La production se concentre principalement dans les pays méditerranéens avec 95% du produit mondial. En Algérie, selon les données du ministère de l'agriculture du développement rural et de la pêche (DSA, 2020), la production en huile d'olive pour la campagne 2019-2020 est d'environ 100 millions de litres. Ce qui engendre des quantités importantes de margines.

Les rejets liquides (les margines), posent de sérieux problèmes environnementaux. Ils sont trop chargés en matières organiques, minérales et en polyphénols. Ils sont souvent déversés dans les égouts d'assainissement, stockés dans des bassins d'évaporation ou épandus directement sur le sol sans aucun traitement préalable. Il en résulte un impact négatif sur l'environnement qui se traduit par le colmatage des sols, la pollution des eaux superficielles et souterraines et le dégagement d'odeurs nauséabondes (Zghri et al., 2018). D'où la nécessité de leur traitement ou de leur valorisation.

Afin d'éliminer ou réduire la pollution causée par les margines, plusieurs techniques physiques, chimiques ou biologiques ont été mises au point. Parmi ces techniques, les procédés d'oxydation avancée sont en plein essor. La photocatalyse hétérogène apparaît comme l'un des procédés les moins onéreux à mettre en œuvre pour conduire à la minéralisation des polluants organiques (Al-Kandari et al., 2016).

Le processus photocatalytique repose sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement lumineux de longueur d'onde supérieur ou égal à la largeur de la bande interdite. Un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction, créant un site d'oxydation «trou » (t+) et un site de réduction « électron » (e-).

Les paires électron/trou (e-/t+) sont à l'origine d'une attaque directe des polluants et de la formation de radicaux hydroxyles, permettant d'initier une dégradation photocatalytique par les trous ou une réduction par les électrons photo excités. La recombinaison des paires (e-/t+) est un facteur qui limite l'efficacité de cette méthode car la probabilité de recombinaison est d'environ 99.90 %. Il existe plusieurs solutions pour augmenter l'efficacité photocatalytique tel que le dopage du semi-conducteur par d'autres métaux, tel que le graphène (Kaveh et al., 2021 ; Alicanoğlu et al., 2017).

Le graphène est un nanomatériau de carbone avec une structure en feuillet à deux dimensions (2D), composé d'atomes de carbone  $sp^2$  disposés en une structure en nid d'abeilles. Il est considéré comme le "matériau le plus mince dans l'univers" avec un potentiel d'application énorme. Des études expérimentales montrent que le graphène a d'excellentes propriétés mécaniques, thermiques et électriques (Kaveh et al., 2021 ; Nguyen et al., 2015 ; Liu et al., 2014). Une application très importante qui peut exploiter les propriétés du graphène est son incorporation dans des matrices métalliques pour fabriquer des nanocomposites multifonctionnels à très faible taux de chargement.

C'est dans cette optique que s'inscrit l'objectif principal de notre travail qui porte sur la synthèse des nanocomposites à base d'oxyde métalliques et d'oxyde de graphène réduit (rGO) via des réactions chimiques, réalisées dans des conditions douces et respectueuses de l'environnement (hydrothermale). Par la suite, nous nous sommes penchés sur l'étude de leur efficacité en tant que catalyseur pour la dégradation des composés phénoliques des margines sous irradiations UV.

Ce travail se présente sous forme de Cinq chapitres :

- **Chapitre I** : dans ce chapitre, sont présentées des généralités sur les margines, leurs caractéristiques et leurs impacts sur l'environnement, ainsi que les différents procédés de leurs traitements.
- **Chapitre II** : est consacré majoritairement à une étude bibliographique sur les fondamentaux concernant le graphène et les nanocomposites oxydes métalliques/oxyde de graphène réduit.
- **Chapitre III** : ce chapitre décrit les matériaux initialement utilisés, les techniques de préparation des nanocomposites et celles de la mise en œuvre du processus de la dégradation photocatalytique des composés phénoliques des margines.
- **Chapitre IV** : dans ce chapitre, les résultats obtenus en termes de caractérisation des oxydes utilisés et le nanocomposite élaboré sont présentés et discutés.
- **Chapitre V** : est dédié à la présentation des résultats obtenus lors de la modélisation du processus photocatalytique de la dégradation des composés phénoliques des margines.

**CHAPITRE I**  
**Généralités sur les**  
**margines**

La production de l'huile d'olive se concentre principalement dans les pays méditerranéens : Espagne, Italie, Grèce, Turquie, Tunisie et Maroc (Ouabou et al., 2014). Les procédés d'extraction, en plus de leur production d'huile laissent deux sous-produits, l'un solide appelé grignon et l'autre liquide appelé margine. Cette dernière est l'un des effluents agro-industriel qui pose un vrai problème environnemental dans le bassin méditerranéen, sa production est estimée de 7 à 30 millions m<sup>3</sup>/an (Pham Minh et al., 2008) environ  $\frac{3}{4}$  de la production mondiale.

### **I.1. Définition**

Les margines, ou eaux de végétation, sont des effluents liquides générés par la fabrication de l'huile. 40 à 50 % de ces eaux proviennent du fruit, le reste est constitué de l'eau ajoutée pendant la trituration.

La margine est d'une coloration brune-rougeâtre à noire avec une odeur agréable qui rappelle celle de l'huile d'olive mais avec un goût amer. Elle est caractérisée par un pH acide (3-5) et une très grande conductivité (Iboukhoulef., 2014), riche en matières minérales et organiques en particulier les polyphénols.

### **I.2. Caractéristiques des margines**

Les composés fondamentaux des margines sont l'eau (83-96%), les matières organiques (3.5-15%) et les sels minéraux (0.5-2%) (Asses et al., 2009).

#### **I.2.1. Caractéristiques minérales**

Les margines contiennent des quantités significatives de sels minéraux (Ranalli., 1991) dont 80% sont solubles (phosphates et chlorures) et 20% insolubles (carbonates et silicates) (Azbar., 2008), c'est pourquoi les margines sont utilisées comme des fertilisants pour terre agricole.

#### **I.2.2. Caractéristiques organiques**

Les margines d'olive ont un pouvoir polluant très élevé avec une DBO<sub>5</sub> de 12 à 63 g /l et une DCO de 80-200g /l (Al Mallah et al., 2000).

La matière organique des effluents des huileries d'olive est constituée de glucides (13-53%), de protéines (8-16%), de lipides (1-14%), de polyalcools (3-10%), d'acides organiques (310%) et de composés phénoliques (2-15%) (Fiestas Ros de Ursinos et al., 1996).

Ces derniers sont des substances organiques cycliques très variés (Jail et al., 2010), la variation de la quantité des composés phénoliques dans les margines dépend de la méthode de trituration des olives, la variété des olives, la durée de stockage des margines et du procédé d'extraction. Ils proviennent de l'hydrolyse enzymatique des glucides et des esters de la pulpe d'olive au cours du processus d'extraction de l'huile.

### **I.2.3. Caractéristiques microbiologiques**

Les recherches effectuées sur les margines ont montré l'absence totale de micro-organismes pathogènes (Aissam et al., 2007). Les analyses microbiologiques ont montré que les levures et les champignons sont capables de se développer mieux que les bactéries (Aissam et al., 2007). Ces micro-organismes supportent la salinité élevée et le pH acide caractéristique de ces effluents.

### **I.3. Impact de la marge sur l'environnement**

Il est à noter que l'absence des méthodes de traitements et de valorisation ainsi que du contrôle rigoureux (pollueur-payeur) poussent les propriétaires des huileries à rejeter leurs margines directement dans les cours d'eau sans aucun traitement préalable. Le rejet des margines non traitées et extrêmement chargées en matières organiques pose un problème écologique majeur pour les pays producteurs de l'huile d'olive. En raison de la charge organique fortement toxique, le pH acide et la forte demande chimique et biologique en oxygène (DBO, DCO), les margines exercent une activité polluante très élevée (Dermeche et al., 2013).

Le phénomène de contamination commence d'abord par le changement de coloration des eaux naturelles et le dégagement des odeurs nauséabondes (pollution ponctuelle) entraînant une pollution à longue distance des matrices de l'écosystème en contaminant les eaux de surface et souterraines ainsi qu'une pollution diffuse de sol, et une pollution atmosphérique (El-Abbassi et al., 2014). Les impacts considérables sont :

#### **I.3.1. Impact sur l'air**

Les mauvaises odeurs générées lors du traitement des margines posent des problèmes de pollution de l'air par le taux élevé d'ammoniacque et d'autre gaz produits (Mechichi et al., 2005).

**I.3.2. Impact sur l'eau**

La présence des lipides dans les margines forment au niveau de la surface de l'eau du milieu récepteur un film impénétrable au passage de la lumière (réaction de photosynthèse) et d'oxygène dont le résultat est la destruction totale de la faune et la flore aquatique et l'inhibition du développement à la fois des microorganismes et des plantes (Ben Sassi et al., 2006).

Ceci a pour effet la dégradation de la qualité des eaux de surface qui limite leurs capacités d'autoépuration naturelle.

**I.3.3. Impact sur le sol**

L'épandage direct des margines sur le sol est à l'origine de nuisances diverses (Yaakoubi et al., 2009). Leur pH acide, leur salinité élevée ainsi que leur abondance en composés phénoliques provoquent la destruction de la microflore du sol et induisent des effets toxiques aux cultures végétales (effets herbicides). Ceci entraîne la stérilisation du sol et le déséquilibre de la symbiose entre la microflore du sol et les plantes (Ben Sassi et al., 2006).

**I.4. Traitement des margines**

Les procédés de traitement envisageable pour l'élimination de la charge polluante des margines peuvent être classés comme suit : procédés physiques, chimiques, biologiques et l'oxydation avancés (POA).

**I.4.1. Procédés physiques**

Les procédés de traitement physiques sont des opérations de séparation des matières minérales et organiques solubles et insolubles. On distingue :

**I.4.1.1. Processus thermique**

Parmi les différents traitements employés nous citons :

**✓ Evaporation naturelle**

C'est la méthode d'élimination la plus connue en raison des faibles coûts demandés et des conditions climatiques favorables dans les pays méditerranéens (Mbourmad., 2011). Elle consiste à stocker les margines dans des bassins, elles sont ensuite séchées pendant plusieurs semaines voir plusieurs mois.

### ✓ Evaporation forcée

Elle consiste en l'introduction des panneaux évaporateurs au niveau des bassins de stockage des margines pour faciliter leur évaporation. Ce système est généralement applicable lorsque la température de l'air est supérieure à 10°C et le taux d'humidité inférieur à 80%.

#### I.4.1.2. Techniques membranaires

Ces procédés reposent sur la filtration à travers une membrane qui permet la séparation des substances dissoutes.

#### I.4.2. Procédés chimiques

Le traitement chimique est réalisé afin de réduire l'intensité de la coloration et de la charge organique. Ces techniques sont basées sur les phénomènes de coagulation-floculation, électrocoagulation et adsorption.

##### I.4.2.1. Coagulation-floculation

C'est l'une des méthodes les plus efficaces pour éliminer les matières organiques en suspension. Cette technique consiste à traiter les margines avec des produits tensioactifs ou certains coagulants (Roig et al., 2006).

##### I.4.2.2. Electrocoagulation

C'est un procédé d'électrolyse qui permet la séparation des margines en boues et en liquide biodégradable, par ailleurs les polyphénols et certains autres produits toxiques sont éliminés, les boues sont extraites et vont au compostage. Les liquides sont acheminés vers un biométhaniseur. Dont elle permet la transformation de la matière organique en substances chimiques diverses sous l'action des bactéries présentes dans le milieu (Khoufi et al., 2008).

##### I.4.2.3. Adsorption

L'adsorption est une technique qui consiste en la fixation des molécules sur la surface d'un solide. Le traitement des margines par adsorption est une technique très employée pour l'élimination des polluants organiques. Elle est considérée comme l'une des méthodes les plus efficaces en raison de sa facilité de mise en œuvre, son faible coût et l'insensibilité aux substances toxiques comparée à d'autres techniques de traitement. L'efficacité du processus d'adsorption est gouvernée par les propriétés de l'adsorbant tels que sa surface de contact, la distribution des pores, la nature et distribution des groupes fonctionnels et la polarité ainsi que

par les paramètres utilisés lors du processus d'adsorption (pH, température, temps de contact...) (Volesky., 2007).

### **I.4.3. Procédés biologiques**

La dégradation biologique, à l'opposé des procédés physico-chimiques, est considérée comme une méthode plus saine, plus compatible du point de vue environnemental, efficace et moins coûteuse pour la réduction des polluants (Iboukhoulef., 2014).

Elle est définie comme étant la décomposition de la matière par le biais d'un agent biologique (les micro-organismes). On distingue deux modes de traitement :

#### **I.4.3.1. Traitement aérobie**

Ce mode de traitement est utilisé comme une étape de prétraitement pour améliorer la digestion anaérobie des margines. Il repose sur l'utilisation des espèces bactériennes spécifiques pour réduire la teneur en polyphénols et leur toxicité associée.

L'inconvénient majeur du traitement aérobie est la consommation excessive d'oxygène.

#### **I.4.3.2. Traitement anaérobie**

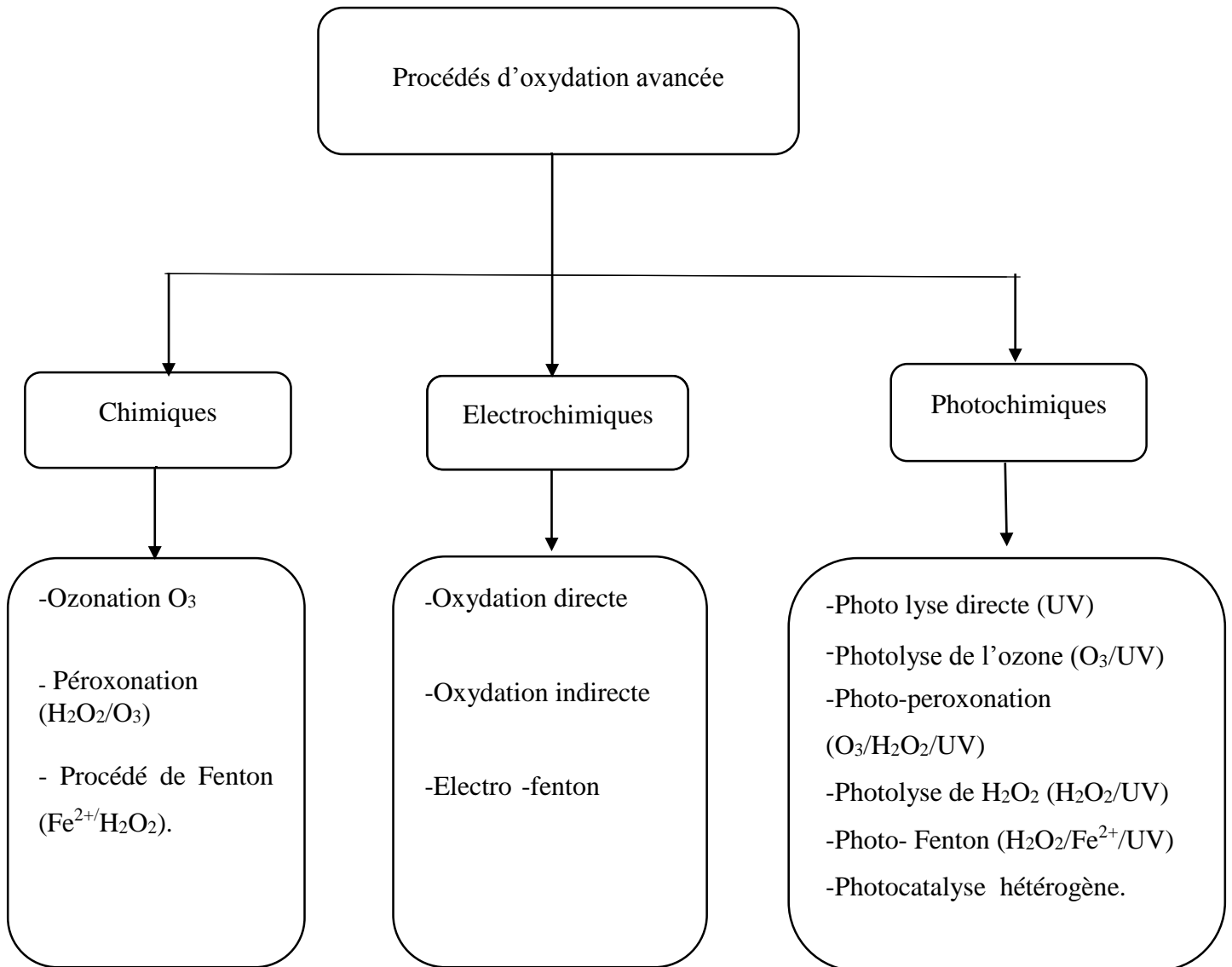
Contrairement au traitement aérobie, la digestion anaérobie consomme peu d'énergie et produit peu de rejets. Les métabolites produits sont le gaz carbonique, le méthane et l'eau.

Dans ce mode de traitement, on utilise des réacteurs fermés qui occupent nettement moins d'espace au sol que les stations d'épuration classiques. Mais ces dispositifs nécessitent souvent une épuration aérobie complémentaire (Rober et al., 1999).

### **I.4.4. Procédés d'oxydation avancée (POA)**

Ces procédés sont basés essentiellement sur des réactions d'oxydation initiée par les radicaux  $\text{OH}\cdot$  produit in situ par ces systèmes, ils peuvent oxyder presque tous les polluants organiques, car leurs potentiel d'oxydation est de 2.8 V/ENH (Azri et al., 2013).

Les différents procédés de production de ces entités sont représentés sur la figure I.1 :



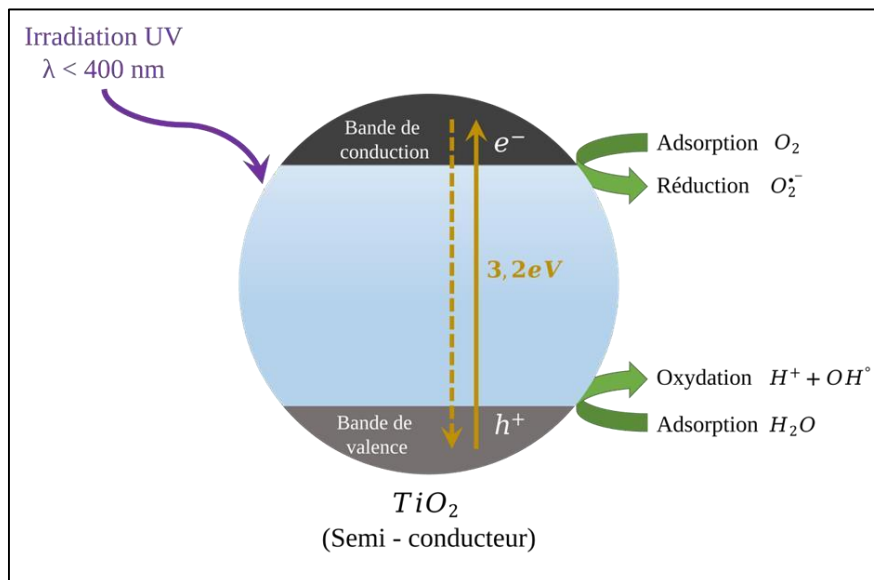
**Figure I.1.** Différents procédés d'oxydation avancée.

### I.5. Photocatalyse

La photocatalyse est la combinaison à la fois d'un catalyseur et d'un rayonnement (photon), elle repose sur l'action de catalyseur qui augmente la vitesse de la réaction sous l'effet de la lumière.

Elle est définie comme étant l'absorption d'un photon, dont l'énergie est supérieure au gap entre la bande de valence et la bande de conduction, qui va former une paire électron-trou dans le semi-conducteur. Il y a émission d'un électron au niveau de la bande de conduction et formation d'un trou sur la bande de valence. Cette paire électron-trou permet la formation de radicaux libres qui vont soit réagir avec des composés présents dans le milieu, soit se recombiner suivant divers mécanismes.

Chaque semi-conducteur possède une différence d'énergie entre sa bande de conduction et sa bande de valence qui lui est propre. Le Schéma présentant le principe de la photocatalyse est donné par la figure I.2. Le semi-conducteur est considéré comme un catalyseur. Son principe est proche de la catalyse hétérogène où la réaction d'oxydoréduction se passe à la surface du catalyseur.



**Figure I.2.** Principe de la photocatalyse .

Les recherches sur la photocatalyse ont beaucoup progressé durant les années 70 en ce qui concerne les applications dans le domaine de l'environnement, elle a tout d'abord été développée pour le traitement de l'eau. De nombreuses études ont montré son efficacité dans le traitement des polluants organiques (Belhoul et al., 2020).

### I.5.1. Photocatalyse hétérogène

La photo-catalyse hétérogène est un procédé complexe qui a fait l'objet de nombreuses études de recherche. Elle consiste à irradier un semi-conducteur, à l'aide d'un rayonnement ultraviolet (UV) produit naturellement via la lumière solaire ou artificiellement à l'aide d'une lampe UV (Simon et al., 2008).

### I.5.2. Photocatalyse homogène

#### ✓ Photolyse par UV/ $H_2O_2$

La photolyse de  $H_2O_2$  est plus avantageuse et son application est moins complexe. C'est un processus photochimique indirect basé sur la photolyse de  $H_2O_2$  par la lumière UV

(UV  $\leq$  300 nm) pour donner des radicaux hydroxyles (Trabelsi., 2011). La production de ces derniers est affectée par les conditions de milieu tels que la température, le pH, la concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et la présence de consommateurs de radicaux (Trabelsi., 2011).

#### ✓ Photolyse par UV/K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

Au cours des dernières décennies, les persulfates ont attiré une attention significative en tant qu'alternative viable aux POA traditionnel à base de radicaux hydroxyles OH·.

Les avantages techniques des persulfates par rapport aux H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> qui ont été identifiés comprennent (Jaesang et al., 2020) :

- Le rendement de formation des radicaux est plus élevé.
- Une grande variété de méthodes disponible pour activer le persulfate.
- Une baisse des coûts de stockage et de transport en raison de la disponibilité des sels de persulfate.
- Le radical sulfate SO<sub>4</sub><sup>·-</sup> peut oxyder rapidement une gamme de polluants organiques en raison de son potentiel d'oxydation élevé qui est supérieur à celui des radicaux OH·.

De plus, il répond le plus aux caractéristiques d'un meilleur oxydant. Il est disponible commercialement, donne des ions sulfates comme produits terminaux qui ne sont pas toxiques (Salari et al., 2009).

Ces différents procédés d'oxydation avancée ont été utilisées pour le traitement des margines au cours des dernières années, notamment la photolyse, la photo-oxydation, la réaction de fenton et la photo-fenton. En ce sens, (Hodaifa et al., 2020) ont obtenus 25 à 35% d'élimination des composés organiques par la photolyse, 38 à 43% pour un système UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pendant 30min. De plus un taux de 47.6% a été obtenu lors d'une oxydation de type photofenton utilisant TiO<sub>2</sub> comme catalyseur avec une concentration de 3g/l et un temps de 5 min (Hodaifa et al., 2019). Ainsi que les travaux réalisés par (Alicanoğlu et al., 2017) qui ont utilisé le graphène-TiO<sub>2</sub> pour le traitement des margines sous oxydation photocatalytique le taux de dégradation des phénols était à 95% avec 3g/l de graphène-TiO<sub>2</sub>, après 30 min d'irradiation UV et au pH d'origine (4,0-4,1).

# **CHAPITRE II**

## **Nanocomposites à base d'oxyde de graphène réduit**

Depuis sa première apparition en 2004 et en raison de ses propriétés physiques et chimiques uniques, le graphène et ses dérivés ont attiré une attention particulière dans différents domaines et créé une révolution dans la science des matériaux.

### II.1. Graphène et ses dérivés

Le graphène (GR) est un matériau bidimensionnel composé d'atomes de carbone hybridé  $sp^2$  avec une structure en nid d'abeilles qui est le bloc de construction de base pour tous les allotropes de carbone de différente dimension.

Grâce à sa structure 2D le graphène et ses dérivés dont l'oxyde de graphène (GO) et l'oxyde de graphène réduit (rGO) possèdent des propriétés physiques, chimiques et électroniques exceptionnelles. Le tableau II-1 résume les principales propriétés physico-chimiques du graphène.

En raison de ses caractéristiques exceptionnelles, le graphène peut être donc un candidat prometteur pour de nombreuses applications telles que les transistors, les supercondensateurs, les batteries, les piles à combustible, les cellules solaires et les biotechnologies.

**Tableau II.1.** Principales propriétés physico-chimiques du graphène.

Propriétés	Valeurs	Références
Module de Yong	~ 1 TPa	(Lee et al., 2008)
Résistance intrinsèque	~ 130 GPa	(Lee et al., 2008)
Résistance à la rupture	42 N m <sup>-1</sup>	(Brownson et al.2014)
Conductivité thermique	5*10 <sup>3</sup> W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	(Nguyen et al., 2015)
Conductivité électrique	6*10 <sup>3</sup> S cm <sup>-1</sup>	(Du et al., 2008)
Surface spécifique	2630 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	(Kyung., 2015)
Mobilité électronique	2*10 <sup>5</sup> cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	(Bolotin et al., 2008)
Résistivité	10 <sup>-6</sup> Ω cm	(Choi et al., 2010)
Transmittance	>95% pour un film épais de 2mm >70% pour un film épais de 10mm	(Soldano et al.,2010)
Perméabilité de gaz	Imperméable	(Bunch et al., 2008)

### II.1.1. Oxyde de graphène

L'oxyde de graphène est une forme oxydée de graphène. Il a une seule couche atomique, lacé avec des groupes fonctionnels contenant de l'oxygène. Ce matériau est dispersable dans l'eau et d'autres solvants en raison de la présence d'oxygène.

### II.1.2. Oxyde de graphène réduit (rGO)

La présence des fonctions oxygénées dans le GO limite sa résistance thermique ainsi que sa conductivité électrique, ce qui limite son utilisation dans les systèmes en général. Pour pallier cet inconvénient, un traitement réducteur de l'oxyde de graphène est nécessaire pour éliminer ces groupes oxygénés et restaurer la structure  $sp^2$  du graphène. Deux types de traitement sont possibles : thermique ou chimique.

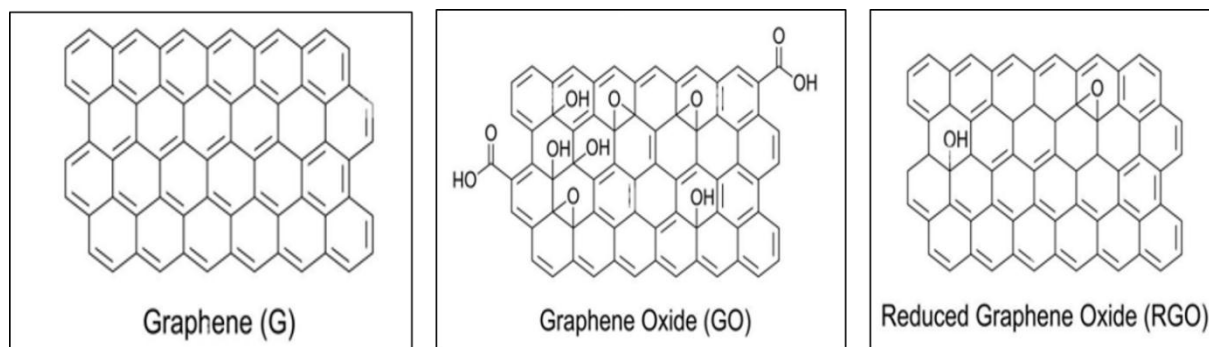
#### II.1.2.1. Production du graphène par la réduction chimique d'oxyde de graphène

Avant d'effectuer la réaction de réduction, une dispersion stable de l'oxyde de graphène en nanofeuillets (exfoliés) est nécessaire. La réduction chimique consiste à enlever les groupes contenant l'oxygène présents sur la surface et le bord de l'oxyde de graphène. Ces suspensions colloïdales de l'oxyde de graphène peuvent être chimiquement réduites en nanofeuillets de graphène en utilisant des différents réducteurs chimiques tels que l'hydrate d'hydrazine, la diméthylhydrazine, le borohydrure de sodium suivi par l'hydrazine (Gómez-Navarro et al., 2007).

#### II.1.2.2. Production du graphène par la réduction thermique d'oxyde de graphène

Des nanofeuillets du graphène thermiquement réduits peuvent être obtenus par un chauffage rapide d'oxyde de graphite dans un environnement inerte et à haute température (Wu et al., 2009).

L'exfoliation a lieu, lorsque la pression générée par le dioxyde de carbone ( $CO_2$ ) issu de la décomposition des groupements présents à une surface de l'oxyde de graphène est suffisante pour surmonter les forces de Van der Waals existantes entre les feuillets d'oxyde de graphène. Les structures du graphène, de l'oxyde de graphène et de l'oxyde de graphène réduit sont illustrées sur la figure II.1.



**Figure II.1.** Structure chimique du graphène, de l'oxyde de graphène et l'oxyde de graphène réduit (Tadyszak et al., 2018).

## II.2. Généralités sur les nanocomposites à base de graphène

Les nanocomposites sont des matériaux hybrides, qui combinent les propriétés individuelles des matériaux constitutifs pour obtenir des propriétés de synergies et de nouvelles propriétés.

Les nanoparticules GO sont connues pour être un bon support pour la dispersion des nanoparticules semi-conductrices ou métalliques (NP) en raison de leurs groupes fonctionnels comme les groupements hydroxyle, carbonyle et époxy, cela favorise la formation d'une interaction forte avec l'oxyde, dans la plupart des cas par nucléation hétérogène de ce dernier (Liu et al., 2014). En effet, sa conductivité électronique élevée permet de surmonter la barrière énergétique rencontrée dans le cas de l'utilisation de matériaux catalytiques semi-conducteurs et s'opposant à la mobilité des électrons, limitant ainsi l'activité catalytique (Liu et al., 2014).

En plus, lorsque la taille des nanoparticules de métal/oxyde métallique est comprise entre quelques nanoparticules et environ 100 nanomètres, les nanoparticules de métal/oxyde métallique peuvent facilement être décorées sur les feuilles GO ou rGO. Dans ce contexte plusieurs travaux ont été effectués, nous citons à titre d'exemple (Chaudhary et al., 2021) qui ont préparé des nanocomposites ZnO/rGO et ZnO/GO par hybridation de nanopuces de ZnO synthétisées indépendamment avec GO et rGO via des moyens d'ultrasons. (Sathish et al., 2018), ont synthétisés des nanocomposites oxydes de cuivre/oxyde de graphène réduit (CuO/rGO) par une méthode hydrothermale simple et verte.

### II.2.1. Principales méthodes de synthèse des nanocomposites (oxydes métalliques/rGO)

Jusqu'à présent, un grand nombre de semi-conducteurs tels que les oxydes métalliques (par exemple,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CuO}$ ...), les sulfures métalliques (par exemple,  $\text{CdS}$ ,  $\text{SnS}_2$ ...) et d'autres matériaux semi-conducteurs ont été chargés sur des matrices à base de graphène

(Kaveh et al., 2021). Pour préparer ces matériaux composites, plusieurs stratégies sont disponibles et les méthodes les plus utilisées sont le sol-gel, chimie verte et l'hydrothermale.

### **II.2.1.1. Sol-gel**

Le procédé sol-gel est une approche chimique bénéfique pour la préparation des composites semi-conducteur/graphène qui nécessite toujours un traitement thermique supplémentaire pour éliminer les composés organiques et permettre la cristallisation des semi-conducteurs. Cette méthode implique la transition de phase d'un système d'un sol (liquide colloïdal) à un gel solide par une séquence de réactions d'hydrolyse et de polycondensation.

### **II.2.1.2. Synthèse par chimie verte**

La synthèse verte des nanoparticules est une méthode simple, rentable et relativement reproductible et se traduit souvent par des matériaux plus stables, les techniques d'obtention de nanoparticules d'origine naturelle utilisent des réactifs tels que les micro-organismes et les plantes (les feuilles, les racines, le latex, les semences, et les tiges).

### **II.2.1.3. Hydrothermale**

La méthode hydrothermale est créée par Roderick Murchison (1792-1871), elle est définie comme une réaction hétérogène sous condition de pression et de température élevées (Ayachi., 2015).

Le principe de cette méthode consiste à chauffer des réactifs en présence d'eau dans un récipient clos, appelé autoclave. Pendant le chauffage, la pression augmente et l'eau surchauffée reste liquide au-dessus de point d'ébullition et la pression dépasse la pression atmosphérique. L'utilisation de l'eau comme solvant nous permet de réduire la quantité des solvants organiques et des substances dangereuses. Les basses températures sont un autre avantage de cette méthode puisqu'elle consomme moins d'énergie, non polluante et économique en énergie. Le principe de cette méthode est illustré par la figure II.2. Plusieurs études de synthèse des nanocomposites par cette méthode ont été rapportées, on cite à titre d'exemple : (Pu et al., 2018) qui ont préparé un nanocomposite graphène/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  par méthode hydrothermal. (Bagherzadeh et al., 2018) ont testé l'activité photocatalytique de composite  $\text{CdS-NiFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$  obtenu par la méthode hydrothermale. De leur part, (Zhang et al., 2009) ont utilisé cette technique pour élaborer des nanocomposites graphène- $\text{TiO}_2$ .

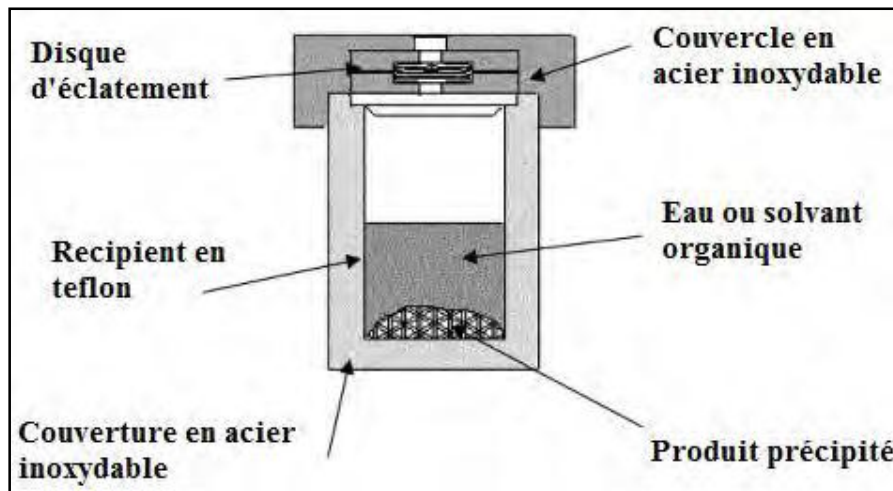


Figure II.2. : Schéma d'un autoclave utilisé pour la synthèse hydrothermale.

## II.2.2. Nanocomposites (Oxydes de cuivre /rGO)

### II.2.2.1. Nanoparticules d'oxyde du cuivre

Un oxyde métallique en générale est un corps constitué d'atomes de métal et d'atomes d'oxygène ( $MxOy$ ), ou  $M$  est le symbole chimique de l'atome de Métal considéré,  $O$  le symbole de l'atome d'oxygène, " $x$ " et " $y$ " sont des entiers naturels.

L'oxyde de cuivre  $CuO$  est un oxyde métallique composé de cuivre et d'oxygène. Il se présente sous forme d'une poudre noir brunâtre (Sing et al., 2016). Ces propriétés sont représentées dans le tableau II.2.

Tableau II.2. Propriétés de l'oxyde de cuivre (Raya et Chaim., 2020).

La structure cristalline	Monoclinique
Transmittance dans le visible %	25 à 30
Indice de réfraction	1,5
Coefficient d'absorption ( $cm^{-1}$ )	$(1,72 \text{ à } 3,52)10^4$
Gap optique (ev)	1,2
Nature de la bande interdite	Directe
Constante diélectrique relative $\epsilon_r$	12
Type de conductivité	P
Masse effective du trou	$0,54-3,7m_e$
Conductivité électrique ( $\Omega.cm^{-1}$ )	$10^{-4} \text{ à } 10^{-3}$

### II.3. Applications photocatalytiques des nanocomposites semi-conducteur/ rGO

La conjugaison du graphène avec des matériaux semi-conducteurs donne des photocatalyseurs avec une surface spécifique améliorée, une qualité et une quantité suffisante des sites d'adsorption, une meilleure séparation des charges et une diminution du taux de recombinaison des paires électron-trou photo induites. Pour cela, de nombreux travaux de recherche ont rapporté l'application de nanocomposites à base de graphène et de nanoparticules métalliques dans le traitement des eaux ; plus particulièrement dans l'élimination des colorants ainsi que d'autres contaminants organiques (tableau II.3).

**Tableau II.3.** Exemples d'application de nanocomposites semi-conducteur/ rGO pour le traitement photocatalytique des polluants organiques.

Nanocomposites	polluants	abattement	Conditions optimales	Références
<b>Cu/rGO</b>	BM	<b>94%</b>	pH= 7 t= 50min	(Agaraw et al., 2019)
<b>TiO<sub>2</sub>/rGO</b>	Composés phénoliques	<b>~ 90%</b>	UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> t= 40min	(Al-Kandari et al., 2016)
<b>Graphène/TiO<sub>2</sub></b>	Composés phénoliques des margines	<b>92%</b>	t= 30min pH= 4-4.1 C= 3g/L	(Alicanoğlu et al., 2017)
<b>CuO/rGO</b>	Colorants BM er CR	<b>BM = 77.5%</b> <b>CR = 95.6%</b>	Lumière t= 60min	(Sagadevan et al., 2021)

# **CHAPITRE III**

## **Techniques expérimentales**

Cette étude a été réalisée au laboratoire de chimie appliquée et de génie chimique de l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou en collaboration avec le centre de recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique CRTSE.

Dans ce chapitre, nous présenterons le matériel utilisé ainsi que les méthodes suivies lors de la synthèse et la caractérisation du nanocomposite.

### III. Matériels et méthodes

#### III.1. Margine

Les margines utilisées dans cette étude sont issues d'une huilerie à chaîne continue sise à Tizi-Rached en Avril 2022. Afin d'éliminer la matière grasse et les matières en suspensions, les margines ont subi une opération de décantation puis une filtration. Par la suite, elles ont été homogénéisées puis stockées dans des bouteilles en plastiques à 4°C jusqu'à leurs utilisations.

La caractérisation des margines a été faite en déterminant le pH, la conductivité électrique, la turbidité, la teneur en matière sèche (MS), la teneur en cendre (C) et la teneur en matières volatiles (MV) et le taux en composés phénoliques.

##### III.1.1. Caractéristiques physico-chimiques des margines

###### a. pH

Le pH ou potentiel hydrogène permet d'évaluer la concentration des ions  $H_3O^+$  dans une solution aqueuse. Après l'étalonnage du pH-mètre (HANNA PH211), on plonge l'électrode de mesure dans un bêcher contenant un volume de 20 à 30 ml de margine non diluée et on note le pH.

###### b. Conductivité électrique

La conductivité électrique est utilisée comme diagnostique de la salinité des solutions. Elle permet la mesure de la concentration en ions de la phase liquide d'un substrat. La conductivité électrique des margines étudiées est mesurée à l'aide d'un conductimètre de type (W T W Cond 1970i), elle est exprimée en  $mS.cm^{-1}$ .

###### c. Turbidité

La turbidité désigne la teneur d'une eau en particules en suspension qui la troublent. Ce paramètre se mesure, en unité de turbidité néphalométriques (NTU), à l'aide d'un turbidimètre. La détermination de la turbidité de la margine a été effectuée à l'aide d'un turbidimètre de marque Eutech instrument Turbidimeter TN-100.

**d. Teneur en matière sèche (MS)**

La matière sèche est constituée par l'ensemble des substances organiques et inorganiques en solution ou en suspension, contenues dans les margines. La MS est déterminée par évaporation de 10 ml de margines dans une coupelle en porcelaine, préalablement séchée et tarée, à 105°C jusqu'à poids constant. La teneur en matière sèche, exprimée en g/l, est donnée par la formule suivante :

$$MS = \frac{m - m_0}{20} \cdot 1000 \quad (\text{III.1})$$

$m_0$  : la masse du creuset vide,

$m$  : la masse du creuset avec la margine après séchage.

**e. Teneur en cendre (C) et en matières volatiles (MV)**

La matière sèche obtenue est calcinée à 550°C dans un four à moufle pendant 4 heures. La teneur en cendres, exprimée en g/l, est donnée par la formule suivante :

$$C = \frac{m_2 - m_0}{V} \cdot 1000 \quad (\text{III.2})$$

$m_0$  : la masse du creuset vide,

$m_2$  : la masse de la matière sèche calcinée + masse du creuset.

$V$  est le volume de la prise d'essai (20 mL).

La matière volatile est déterminée en faisant la différence entre la teneur en matière sèche obtenue par évaporation à 105°C et celle en cendres issues de la calcination à 550°C pendant 4 heures. Elle est exprimée en g/l.

$$MV = MS - C \quad (\text{III.3})$$

**f. Les composés phénoliques**

Le dosage des composés phénoliques est effectué avec la méthode de Folin-Ciocalteu (Khoufi et al., 2007 ; Celine et al., 2012). Cette méthode utilise un acide de couleur jaune constitué par un mélange de deux acides phosphotungstique (H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>) et phosphomolybdique (H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>). En milieu basique, le réactif de Folin-Ciocalteu oxyde les groupements oxydables des composés phénoliques. Le produit de la réduction de deux acides est un mélange bleu d'oxyde de tungstène et de molybdène. L'intensité de la coloration est proportionnelle à la quantité des composés phénoliques présents dans l'échantillon.

Le principe de cette méthode est le suivant :

- On prélève 0.5 ml de l'échantillon qu'on mettra dans des tubes à essais,
- On ajoute 10 ml d'eau distillée puis on agite pour homogénéiser,

- On ajoute 0.5 ml de réactif de Folin-Ciocalteu,
- Après 3 mn, on ajoute 1 ml d'une solution de carbonate de sodium saturée,
- On laisse incuber pendant une demi-heure à température ambiante et à l'abri de la lumière.
- Pour le blanc on procède de la même manière, à la place de 0.5 ml de marge on met 0.5 ml d'eau distillée.
- La lecture des absorbances se fait avec un spectrophotomètre UV à 751 nm.

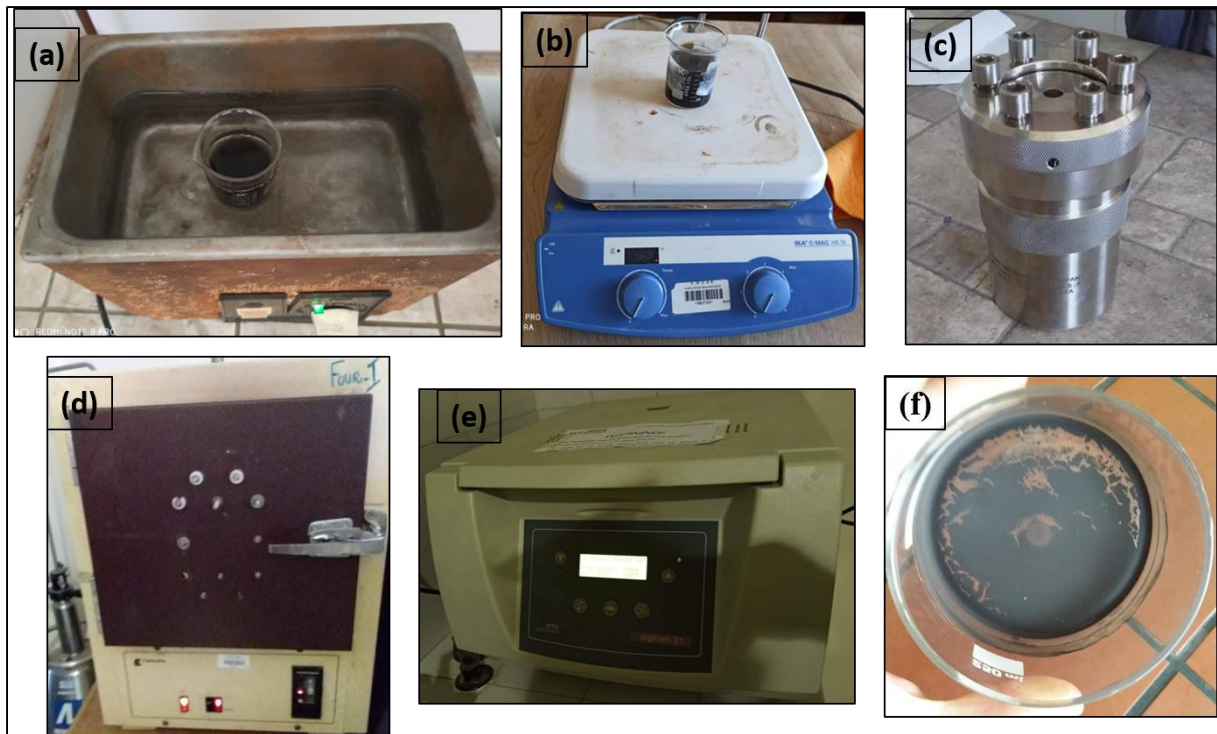
La concentration en composés phénoliques totaux est déterminée en se référant à la courbe d'étalonnage obtenue en utilisant des solutions d'acide gallique à différentes concentrations (annexe 1).

### III.2. Préparation du nanocomposite (CuO/rGO)

La réalisation de cette étude a nécessité l'utilisation de l'oxyde de cuivre commercial (CuO) et l'oxyde de graphène (de marque GRAPHENEA).

Les nanocomposites (CuO/rGO) ont été élaborés avec la méthode hydrothermale en se référant aux travaux effectués par (Al-Kandari et al., 2016 ; Sathish et al., 2018 et Yong et al., 2021). Le choix de cette méthode est basé essentiellement sur sa simplicité de mise en œuvre.

Une suspension homogène d'oxyde de graphène (GO) est préparée par dispersion de 30 mg d'oxyde de graphène dans 100 ml d'eau dé-ionisée sous ultrasons pendant 30 min, ensuite 300 mg d'oxyde de cuivre (CuO) sont ajoutés au mélange sous agitation pendant 30 min. Le mélange obtenu (GO et CuO) est transféré dans un récipient en téflon et placé dans l'autoclave. Ce dernier, convenablement fermé, est chauffé à une température de 180°C pendant 5h dans un four à moufle de marque Carbolite. Après refroidissement, le dépôt récupéré par centrifugation, à l'aide d'une centrifugeuse de laboratoire digicen21-ortoalresa, est lavé puis séché à 80°C dans une étuve. Les différentes étapes de synthèse sont illustrées par les figures III.1 (a-f).



**Figure III.1.** Etapes de la préparation des nanocomposites par la méthode hydrothermale :

- a) sonication, b) agitation, c) autoclavage, d) chauffage, e) centrifugation et  
f) séchage.

### III.3. Caractérisation des oxydes utilisés et les nanocomposites élaborées

Les techniques d'analyse utilisées pour caractériser les oxydes et les nanocomposites élaborés sont : la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie en dispersion d'énergie X (EDX) et la spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR).

#### III.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (**MEB** ou **SEM** pour **Scanning Electron Microscopy**) est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière. Cette technique permet d'obtenir des images de surfaces pratiquement de tous les matériaux solides, à des échelles allant de celle de la loupe (x 10) à celle du microscope électronique en transmission (x 500.000 ou plus).

Le principe de fonctionnement du MEB est basé sur l'irradiation du matériau sous vide par un faisceau électronique très fin et très énergétique de l'ordre de 30 à 40 KeV délivré par un canon à électrons. Ce faisceau balaye, point par point, la surface du matériau et les électrons primaires sont focalisés et dirigés vers celle-ci. L'interaction des électrons primaires avec la

surface produit diverses émissions. L'intensité de chaque signal relatif à ces émissions est enregistrée de façon synchrone avec le balayage du faisceau sur l'échantillon. Un système électronique permet de convertir ces signaux en image. Nos échantillons sont caractérisés par un microscope électronique à balayage de type JEOL JSM- 7610 F équipé d'un analyseur EDS.

### III.3.2. Microanalyse en dispersion d'énergie (EDX) (Energy Dispersive X-ray)

L'analyse en dispersion d'énergie S (EDS) permet d'identifier et de quantifier les espèces atomiques présentes dans un matériau. L'énergie des photons X émise lors de l'interaction avec les électrons du faisceau incident est quantifiée. Le spectre de distribution normal représente tous les rayons X émis des couches K, L et M de tous les éléments chimiques présents dans le matériau entre 0 et 10 KeV ou 0 et 20 KeV. L'identification de ces raies nous permet de remonter à la composition chimique du matériau étudié. Les spectres EDX des poudres ont été obtenus en utilisant un microscope électronique à balayage de marque JEOL JSM-7610F(Japan).

### III.3.3. Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge est l'une des méthodes efficaces et répandues qui contribue à l'identification des bandes des molécules organiques et inorganiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles. En effet, la molécule exposée aux radiations peut absorber certaines d'entre elles à des longueurs d'onde qui correspondent aux fréquences de vibration des groupements chimiques présents dans l'échantillon. La mesure de l'intensité de lumière absorbée à chaque longueur d'onde  $\lambda$  conduit à un spectre caractéristique du produit étudié. Le plus souvent, les analyses sont effectuées en transmission. Le spectrophotomètre utilisé dans notre étude est de marque **IRAffinity-1S**.

### III.4. Dégradation photocatalytique des margines par CuO/rGO/UV

Les tests d'oxydation des margines ont été réalisés dans un réacteur en verre (figure III.2), de capacité de 250 mL, équipé d'une double enveloppe dans laquelle circule de l'eau provenant d'un bain thermostaté (HAAKE E12) qui permet de maintenir la température de la solution constante durant l'expérience. L'homogénéisation est assurée grâce à une agitation magnétique à une vitesse de 250 tr/mn.

A 50 mL de margines, une quantité appropriée de nanocomposite (CuO/rGO) a été ajoutée et la suspension est agitée pendant 30 minutes à l'obscurité. Cette agitation permet une répartition homogène du catalyseur ainsi qu'une bonne dissolution d'oxygène nécessaire à l'oxydation,

(Sagadevan et al., 2021 ; Belete et al., 2019 et Prashanti et al., 2019). Après cela, 10 mL de persulfate à 0,5g/L est ajouté. L'irradiation à 365 nm a été assurée à l'aide d'une lampe UV (VL-6.LC POWER, 12W) (Al-Kandari et al., 2016 ; Hodaifa et al., 2019). Ceci a été pris comme temps zéro pour la réaction. A la fin de l'expérience, la solution est centrifugée à 2500 tr/min pendant 10 min à l'aide d'une centrifugeuse de marque Hettich EBA 20s. Le taux d'abattement (A) des composés phénoliques s'exprime par la relation suivante :

$$A = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100 \quad (\text{III.4})$$

Avec :

$C_0$  : la concentration initiale des composés phénoliques,

$C_t$  : la concentration à l'instant t des composés phénoliques.



**Figure III.2.** Montage expérimental utilisé lors des expériences de la photocatalyse.

**CHAPITRE IV**  
**caractérisation des**  
**nanomatériaux**

Ce chapitre est consacré à la présentation des différents résultats obtenus lors des caractérisations physico-chimiques des différents matériaux utilisés (oxyde de cuivre et oxyde de graphène) et le nanocomposite élaboré oxyde de cuivre/rGO.

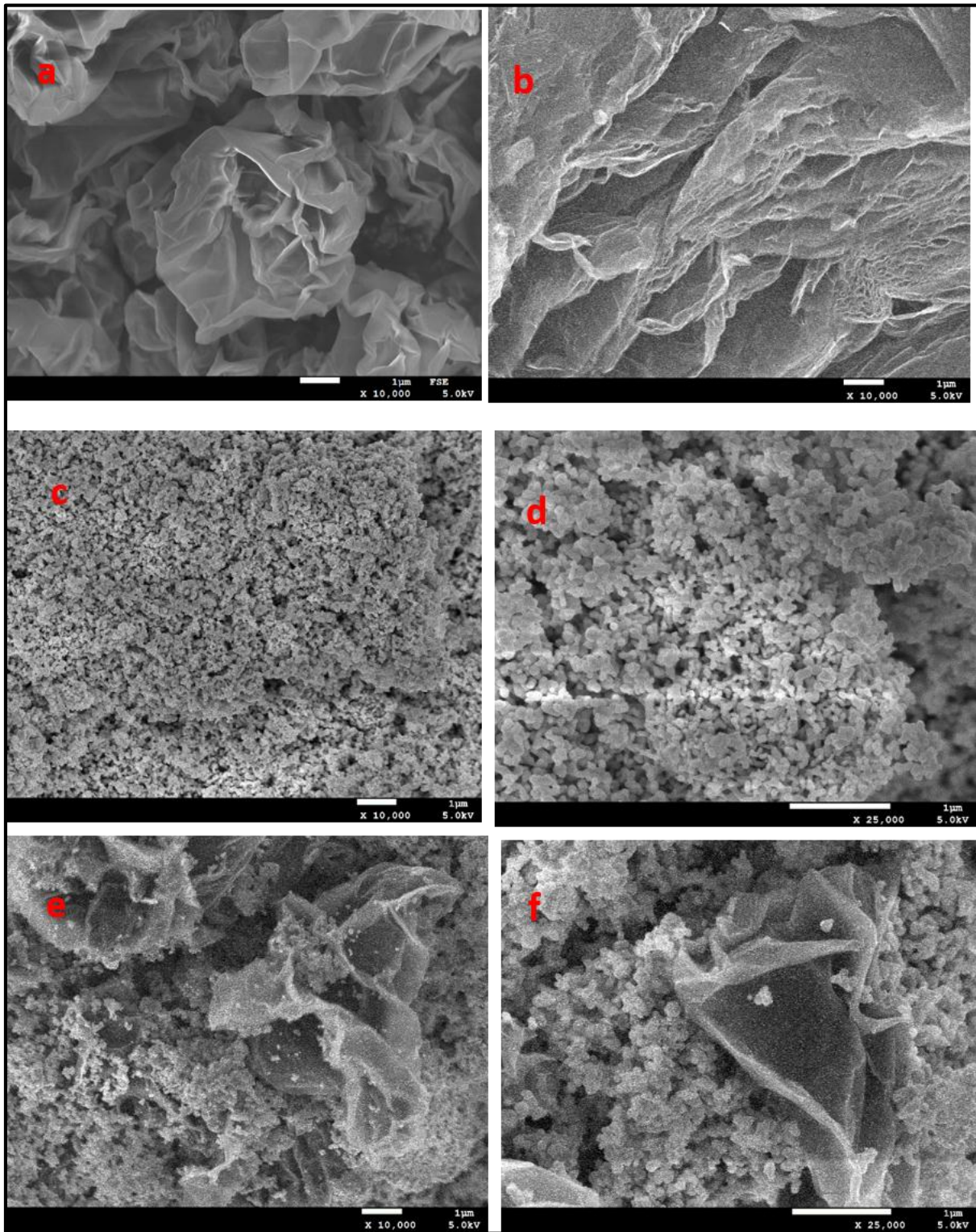
#### **IV.1. Observation par microscopie électronique à balayage MEB et EDX**

##### **IV.1.1. Morphologie de surface (MEB)**

La morphologie de surface à différents grossissements des oxydes utilisés (GO, rGO et CuO) et de nanocomposite synthétisé CuO/rGO sont données dans la figure IV.1. Le cliché MEB de GO montre clairement que ce dernier possède une structure en feuilles froissées avec une surface relativement lisse, tandis que, la photo MEB de rGO indique que ce dernier se présente sous forme des feuilles minces et ridées, ce changement dans la morphologie peut être attribué à la transformation de matériau qui a eu lieu dans l'autoclave lors de la synthèse hydrothermal (Xiufeng et al., 2014 ; Jing et al., 2017 ; Olumurewa et al., 2020).

Les images MEB du CuO présentent une morphologie sous forme quasi-sphérique de gros agrégats agglomérés entre eux (Sagadevan et al., 2021 ; Hidalgo et al., 2019 ; Goldini et al., 2021).

Dans les images MEB de CuO/rGO, la structure tridimensionnelle de rGO est bien observée et les nanoparticules de CuO sont recouvertes par les nanofeuillets du graphène.



**Figure IV.1.** Images MEB de GO (a), rGO (b), CuO (c et d) et CuO/rGO (e et f).

IV.1.2. Analyse chimique par EDX

Dans la figure IV.2, sont présentés les résultats de l'analyse élémentaire par EDX de GO et de rGO. Les spectres EDX montrent que le GO et le rGO sont composés essentiellement des pics caractéristiques du carbone et d'oxygène. Le pourcentage atomique en oxygène est faible dans le cas de rGO, il s'est réduit de 31.23 à 14.41 % après synthèse, ce qui confirme la réduction par voie thermique de l'oxyde de graphène (Ezeigwe et al., 2015 ; Vimuna et al., 2020 ; Siddique et al., 2020).

La figure IV.3 montre les pourcentages massiques (Wt) et atomiques (At) des éléments présents dans les nanoparticules de l'oxyde de cuivre (CuO) et le nanocomposite CuO/rGO. Les résultats de spectre EDX de CuO montre la présence des éléments oxygène (O) et cuivre avec quelques traces de l'élément carbone. Cependant dans la composition chimique de nanocomposite, un pourcentage élevé en carbone est noté.

D'après ce résultat, nous pouvons constater que la méthode hydrothermale est une technique efficace pour la synthèse des nanocomposites à base de graphène. Dans ce sens, plusieurs chercheurs ont montré l'efficacité de cette technique dans la synthèse des nanocomposites semi-conducteur/graphène (Olumurewa et al., 2020 ; Kaveh et al., 2021).

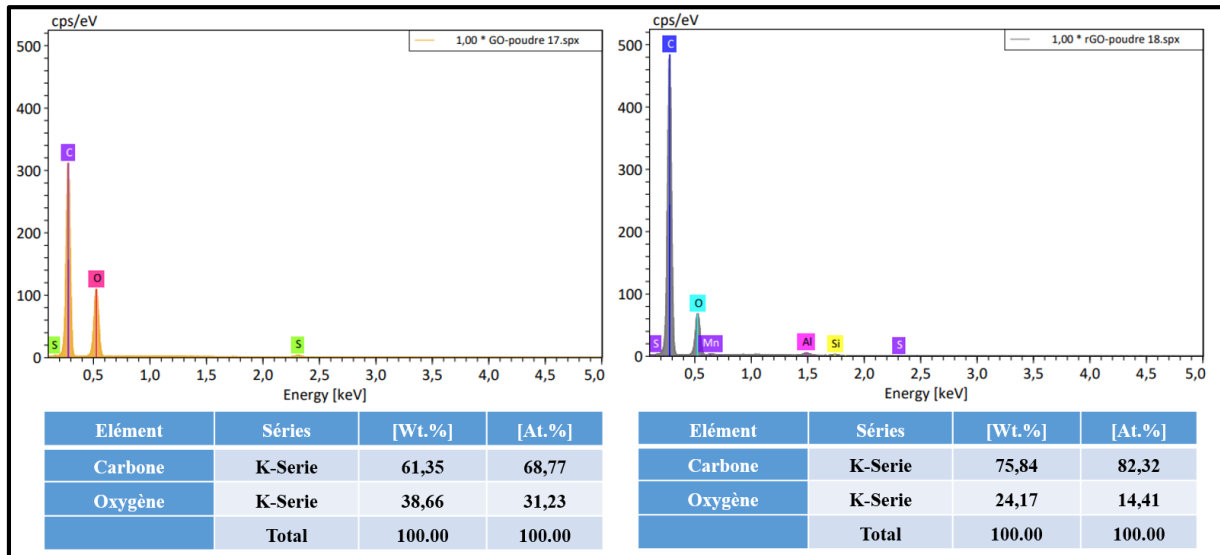
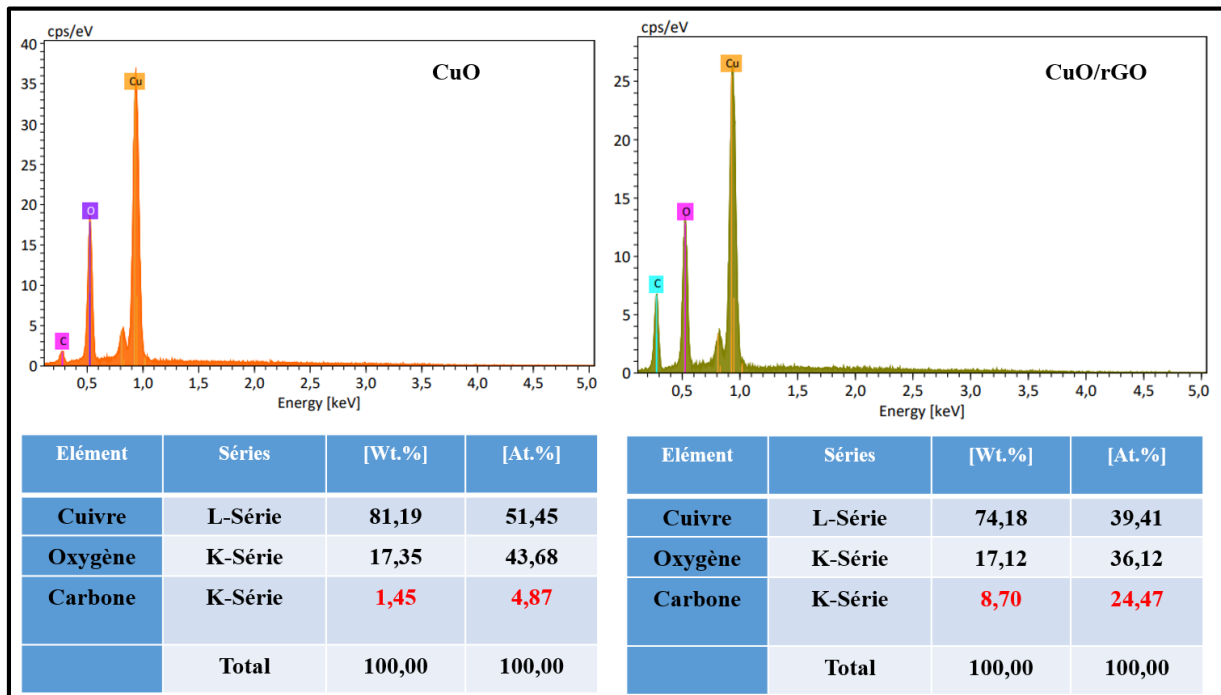


Figure IV.2. Spectres EDX et les pourcentages massiques (Wt) et atomiques (At) de GO et de rGO.



**Figure IV.3.** Spectres EDX et les pourcentages massiques (Wt) et atomiques (At) des nanoparticules de CuO et les nanocomposites CuO/rGO.

## IV.2. Analyses Infrarouge

La figure IV.4 montre les spectres FTIR des oxydes utilisés (GO et CuO) et des nanocomposites élaborés (CuO/rGO). Le spectre FTIR de GO indique la présence d'une large bande située à environ de  $3450\text{ cm}^{-1}$  attribuée à la liaison O-H de l'eau (Jagadeesh et al., 2018). Une bande située à environ de  $1700\text{ cm}^{-1}$  liée au groupes carbonyles ou carboxyles (C=O), deux bandes aux environs de  $1620\text{ cm}^{-1}$  et  $1070\text{ cm}^{-1}$  caractéristiques de la liaison (C=C) et de la vibration (C-O) de divers groupes contenant de l'oxygène, respectivement (Choi et al., 2010).

Le spectre FTIR de CuO montre clairement la présence de deux bandes situées aux alentours de  $540$  et  $604\text{ cm}^{-1}$  (Wei et al., 2017) attribuées au système cristallographique de CuO. Cependant, le spectre de CuO/rGO montre la présence des mêmes bandes de CuO et celle caractéristique de la double liaison (C=C) du GO aux environs de  $1620\text{ cm}^{-1}$  (Radjib et al., 2019 ; Alhumaimess et al., 2020).

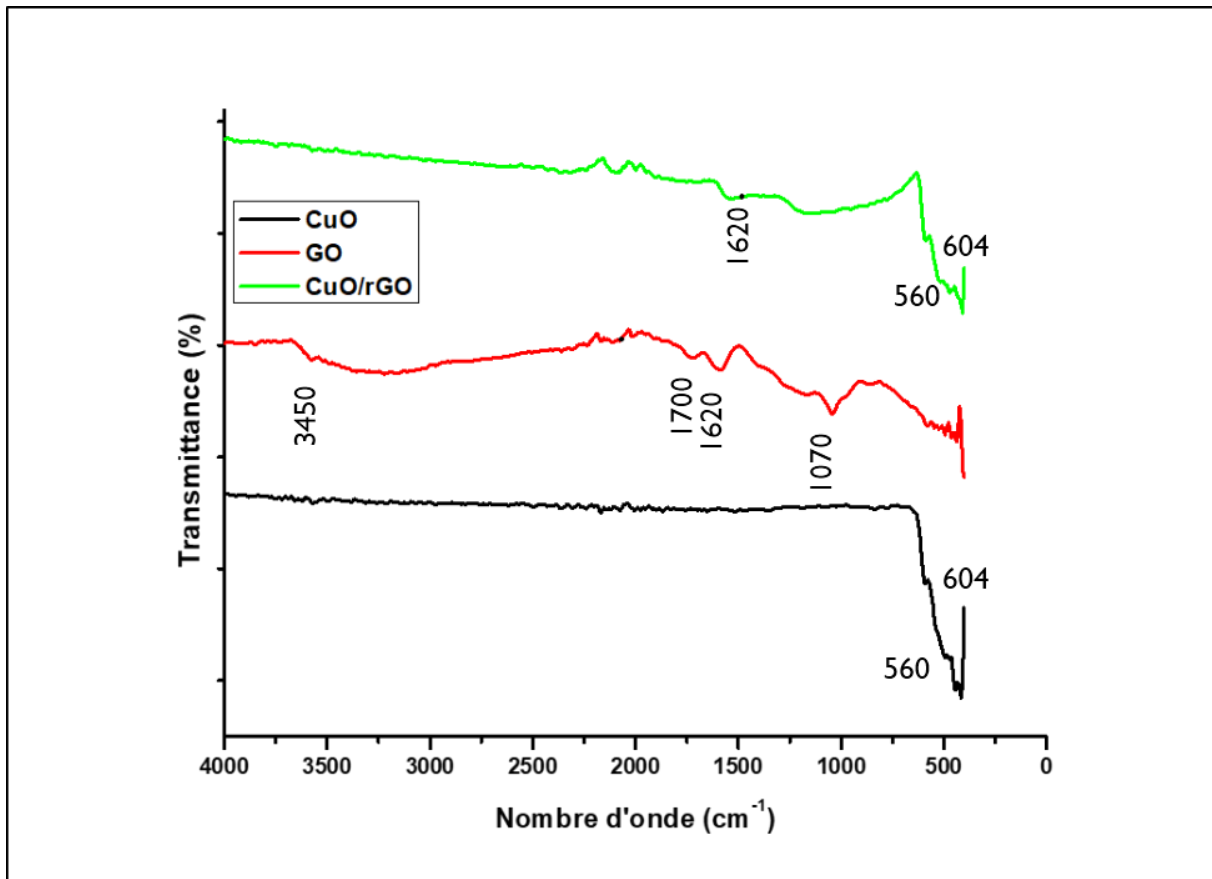


Figure IV.4. Spectres FTIR de GO, CuO et CuO/rGO.

# **CHAPITRE V**

**Modélisation du processus  
photocatalytique de la  
dégradation des composés  
phénoliques des margines**

## Chapitre V Modélisation du processus photocatalytique de la dégradation des composés phénoliques des margines

---

Dans ce chapitre, sont présentés les résultats obtenus lors de la modélisation du processus photocatalytique de la dégradation des composés phénoliques des margines par le nanocomposite CuO/rGO.

### V.1. Caractérisation des margines

Les résultats de la caractérisation physico chimiques des margines, utilisées dans notre étude, (Tableau V.1) révèlent qu'elles sont caractérisées par :

- Un pH de 4.6, cette acidité est probablement induite par la présence d'acides organiques (acides phénoliques, acides gras...). La valeur enregistrée dans notre étude correspond à celle rapportée par d'autres auteurs qui varie entre 4.37 et 4.60 (Agabo-García et al., 2021 ; Alireza et al.2013). L'acidité des margines augmente avec la durée de leur stockage. Ce phénomène peut être expliqué par des réactions d'auto-oxydation et de polymérisation qui transforment les alcools phénoliques en acides phénoliques (Zaier et al., 2017).
- Ces margines ont une conductivité électrique de l'ordre de  $7.01 \text{ mS.cm}^{-1}$  très proche à celle trouvée par (Russo et al., 2022) qui est de  $7.00 \text{ mS.cm}^{-1}$ . Cette valeur reflète la présence des sels dans ces effluents.
- Une teneur moyenne en matière sèche et en matière volatile sont de l'ordre de 33 g/L et de 27 g/L, respectivement. La teneur en matière volatile représente 80 % de la matière sèche, ce qui montre la nature organique des margines. Ce pourcentage est proche de celui observé par (Oubou et al., 2014).
- Ces rejets présentent aussi une forte charge organique non biodégradable, notamment les composés phénoliques (3.04 g/L). Cette concentration pourrait limiter toute biodégradation naturelle et par conséquent pourrait entraîner une perturbation plus ou moins profonde de tout l'écosystème. La teneur en composés phénoliques de ces effluents est supérieure à celle rapportée par (Agabo-García et al., 2021) 0.288g/L et (Hodaifa et al., 2019) 0.118g/L. Cependant, elle est inférieure à celle trouvée par (Zahari et al., 2013 ; Zaier et al., 2017) qui est de 8.75g/L et 10.62g/L respectivement. La différence entre nos résultats et ceux des autres travaux, peut être expliquer par le changement de la zone géographique, la variété, le degré de maturation des olives et leur durée de stockage avant la trituration.

## Chapitre V Modélisation du processus photocatalytique de la dégradation des composés phénoliques des margines

**Tableau V.1.** Caractéristiques physico-chimiques des margines utilisées.

Paramètres	Valeurs
pH	4.60
Conductivité	7.01 mS.cm <sup>-1</sup>
Turbidité	49 NTU
Matière sèche	33.00 g/L
Matière volatile	27.00 g/L
Cendres	6.00 g/L
Composés phénoliques (equ.g. d'acide gallique/L)	3.04 g/L

### V.2. Évaluation de l'activité photocatalytique des nanoparticules (CuO) et de nanocomposite (CuO/rGO)

La performance photocatalytique des nanoparticules d'oxyde de cuivre (CuO) et le nanocomposite CuO/rGO a été évaluée en utilisant les composés phénoliques des margines comme polluant modèle. Les tests préliminaires de la photodégradation ont été réalisés en présence de 0.05g de catalyseur dans un volume de 50 ml de marge. Les solutions ont été irradiées sous lumière UV ( $\lambda = 365$  nm) (Iboukhoulef et al., 2021) avec l'ajout de 10 ml d'un oxydant (persulfate à 0.5g/L) à une température ambiante pour une durée d'expérience de 60 min. Les résultats de taux d'abattement en composés phénoliques obtenus sous différentes conditions sont rapportés dans le tableau V.2. La concentration en composés phénoliques de chaque expérience après dégradation a été déterminée en se référant à la courbe d'étalonnage tracée avec l'acide gallique(annexe1). Les caractéristiques de cette courbe sont :

$$Abs = 4.6974 C \quad , R^2= 0.98$$

Avec :

Abs : Absorbance

C : Concentration

## Chapitre V Modélisation du processus photocatalytique de la dégradation des composés phénoliques des margines

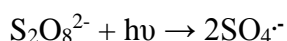
**Tableau V.2 : Résultats des différents tests préliminaires.**

Expériences	Conditions (- : absence et + : présence)			% Abatement
	Oxydant	Irradiation	Catalyseur	
<b>1</b>	+	-	-	<b>19.40</b>
<b>2</b>	+	+	-	<b>21.05</b>
<b>3</b>	-	-	<b>CuO/rGO</b>	<b>11.51</b>
<b>4</b>	+	+	<b>CuO</b>	<b>46.71</b>
<b>5</b>	+	+	<b>CuO/rGO</b>	<b>64.14</b>

D'après les résultats trouvés, nous pouvons constater qu'une différence remarquable de taux d'abattement en composés phénoliques est notée sous les différentes conditions. Le pourcentage d'élimination le plus faible a été obtenu dans le cas de traitement par catalyseur seul (11.51%), ce qui explique que l'activation de ce dernier par irradiation est nécessaire.

Un taux d'abattement de l'ordre de 19.40% a été trouvé dans le cas de l'utilisation de l'oxydant(persulfate) seul. Ces résultats indiquent que l'ajout des persulfates peut améliorer la dégradation des molécules organiques par plusieurs mécanismes : addition sur double liaison, abstraction d'atome d'hydrogène et transfert d'électron (Bekkouche et al., 2017). Les résultats indiquent également que dans le cas de la photodégradation en présence d'un oxydant (persulfate) une faible amélioration s'est produite (tableau V.2), ce qui serait probablement dû à la participation des espèces radicalaires dans le processus de dégradation (Bekkouche et al., 2017).

D'après les résultats du tableau précédent, une amélioration importante de taux d'abattement a été trouvée (46.71%) dans le cas de traitement par le système oxydant/irradiation/semi-conducteur. Cette amélioration serait attribuée premièrement à l'activation photocatalytique de l'oxyde de cuivre (semi-conducteur) par la lumière d'une part, et à l'activation du persulfate par les électrons de semi-conducteur d'autre part (Hazime et al., 2013). Ce qui s'expliquerait par la formation d'un excès de radicaux sulfates qui contribue efficacement à cette dégradation sous l'effet d'irradiation UV (Saien et al., 2011 ; Lin et al.,2014) selon la réaction suivante :



## Chapitre V Modélisation du processus photocatalytique de la dégradation des composés phénoliques des margines

Dans le cas du traitement par le système oxydant/irradiation/ nanocomposite (CuO/rGO), le taux d'abattement est de l'ordre de 17.43%. Cela signifie que l'ajout du graphène aux nanoparticules (CuO) améliore nettement l'effet photocatalytique en augmentant le taux de piégeage des électrons photo générés en réduisant ainsi le taux de recombinaison avec les trous (Al-Kandari et al., 2016 ; Gunguly et al.,2020).

Après l'étude que nous avons effectuée sur la comparaison de l'efficacité photocatalytique de l'oxyde seul et le nanocomposite, il ressort que la meilleure activité photocatalytique est observée dans le cas du nanocomposite (CuO/rGO). Raison pour laquelle ce matériau est choisi pour l'étude de la dégradation puis la modélisation du processus photocatalytique des composés phénoliques des margines.

### V.3. Modélisation (étude des surfaces de réponses)

#### V.3.1. Matrice d'expériences (matrice composite centrée)

La méthodologie des surfaces de réponse basée sur une matrice composite centrée a été choisie pour déterminer les conditions optimales de la réponse étudiée, à savoir : le pourcentage d'abattement des composés phénoliques des margines lors de la photodégradation.

En se basant sur des travaux élaborés dans ce sens (Fakher et al, 2017 ; Gnanaprakam et al., 2015 ; Bekkouche et al., 2017 ; Rashi et al., 2020 ; Alicanoğlu et al., 2017), ainsi que les tests préliminaires réalisés nous avons recensé les facteurs susceptibles d'avoir une influence sur la réponse, Les principaux facteurs à étudier et leur domaine expérimental sont donnés dans le tableau V.3.

**Tableau V.3.** Domaine expérimental des facteurs.

Facteurs	Symboles	Variables Codées	Unité	Niveau	Niveau	centre	Pas
				(-)	(+)		
Masse du catalyseur	M	X <sub>1</sub>	g	0.08	0.16	0.12	0.04
Temps	t	X <sub>2</sub>	min	30	60	45	15
Température	T	X <sub>3</sub>	°C	30	50	40	10

## Chapitre V Modélisation du processus photocatalytique de la dégradation des composés phénoliques des margines

---

Pour une matrice composite centrée, le nombre d'expériences N à réaliser est :

$$N = N_F + N_\alpha + N_0 \quad (\text{V.1})$$

Pour un nombre de facteur k égal à trois ( $k = 3$ ), nous aurons :

$$N_F = 2^3 = 8 \text{ points factoriels ;}$$

$$N_\alpha = 2 \times 3 = 6 \text{ points axiaux ;}$$

$$N_0 = 4 \text{ points au centre.}$$

Donc, le nombre d'expériences N à réaliser est  $N = 18 = (8 + 6 + 4)$ . Afin de vérifier la validité du modèle postulé, nous avons ajouté à cette matrice quatre points tests répartis uniformément dans le domaine expérimental. Dans l'ensemble, nous aurons au total 22 expériences. Le domaine choisi est un domaine sphérique dont  $\alpha = (N_F)^{1/4} = 1.68$ . La matrice d'expériences est donnée par le tableau V.4.

**Chapitre V Modélisation du processus photocatalytique de la dégradation  
des composés phénoliques des margines**

---

**Tableau V.4.** Matrice d'expérience.

<b>N°Exp</b>	<b>X<sub>1</sub></b>	<b>X<sub>2</sub></b>	<b>X<sub>3</sub></b>
<b>1</b>	-1.00000	-1.00000	-1.00000
<b>2</b>	1.00000	-1.00000	-1.00000
<b>3</b>	-1.00000	1.00000	-1.00000
<b>4</b>	1.00000	1.00000	-1.00000
<b>5</b>	-1.00000	-1.00000	1.00000
<b>6</b>	1.00000	-1.00000	1.00000
<b>7</b>	-1.00000	1.00000	1.00000
<b>8</b>	1.00000	1.00000	1.00000
<b>9</b>	-1.68179	0.00000	0.00000
<b>10</b>	1.68179	0.00000	0.00000
<b>11</b>	0.00000	-1.68179	0.00000
<b>12</b>	0.00000	1.68179	0.00000
<b>13</b>	0.00000	0.00000	-1.68179
<b>14</b>	0.00000	0.00000	1.68179
<b>15</b>	0.00000	0.00000	0.00000
<b>16</b>	0.00000	0.00000	0.00000
<b>17</b>	0.00000	0.00000	0.00000
<b>18</b>	0.00000	0.00000	0.00000
<b>19</b>	-0.70711	-0.40825	-0.28868
<b>20</b>	0.70711	-0.40825	-0.28868
<b>21</b>	0.00000	0.81650	-0.28868
<b>22</b>	0.00000	0.00000	0.86603

La traduction de la matrice d'expériences en valeurs réelles est donnée par le tableau V.5.

## Chapitre V Modélisation du processus photocatalytique de la dégradation des composés phénoliques des margines

**Tableau V.5.** Plan d'expérimentation.

N°Exp	Masse	Temps	Température
	g	min	°C
1	0.08	30.00	30.0000
2	0.16	30.00	30.0000
3	0.08	60.00	30.0000
4	0.16	60.00	30.0000
5	0.08	30.00	50.0000
6	0.16	30.00	50.0000
7	0.08	60.00	50.0000
8	0.16	60.00	50.0000
9	0.05	45.00	40.0000
10	0.19	45.00	40.0000
11	0.12	19.77	40.0000
12	0.12	70.23	40.0000
13	0.12	45.00	23.1821
14	0.12	45.00	56.8179
15	0.12	45.00	40.0000
16	0.12	45.00	40.0000
17	0.12	45.00	40.0000
18	0.12	45.00	40.0000
19	0.09	38.88	37.1132
20	0.15	38.88	37.1132
21	0.12	57.25	37.1132
22	0.12	45.00	48.6603

### V.3.2. Qualité de prédiction

#### a) Fonction de variance de prédiction

Pour avoir une idée sur la précision de la valeur calculée de la réponse en un point A quelconque du domaine expérimental, nous devons connaître la variance qui est donnée par la relation :

$$\text{Var}(Y_A) = d_A \sigma^2$$

$\sigma^2$ : variance expérimentale de la réponse

$d_A$  : fonction de variance au point A

$$d_A = X_A^t (X_A^t X_A)^{-1} X_A$$

## Chapitre V Modélisation du processus photocatalytique de la dégradation des composés phénoliques des margines

---

La fonction de la variance  $d_A$  ne dépend que des coordonnées du point considéré, de la matrice d'expérience et du modèle postulé. Elle ne dépend pas donc des résultats expérimentaux. Ainsi, on déterminera la fonction de variance maximale  $d_{\max}$  qui doit être inférieure ou voisine de l'unité, c'est-à-dire  $d_{\max} \leq 1$ .

Il est très utile de connaître la valeur de  $d_{\max}$  pour juger de l'opportunité à réaliser l'expérimentation. Dans notre cas  $d_{\max} = 0.67$ . Nous pouvons donc passer à l'expérimentation.

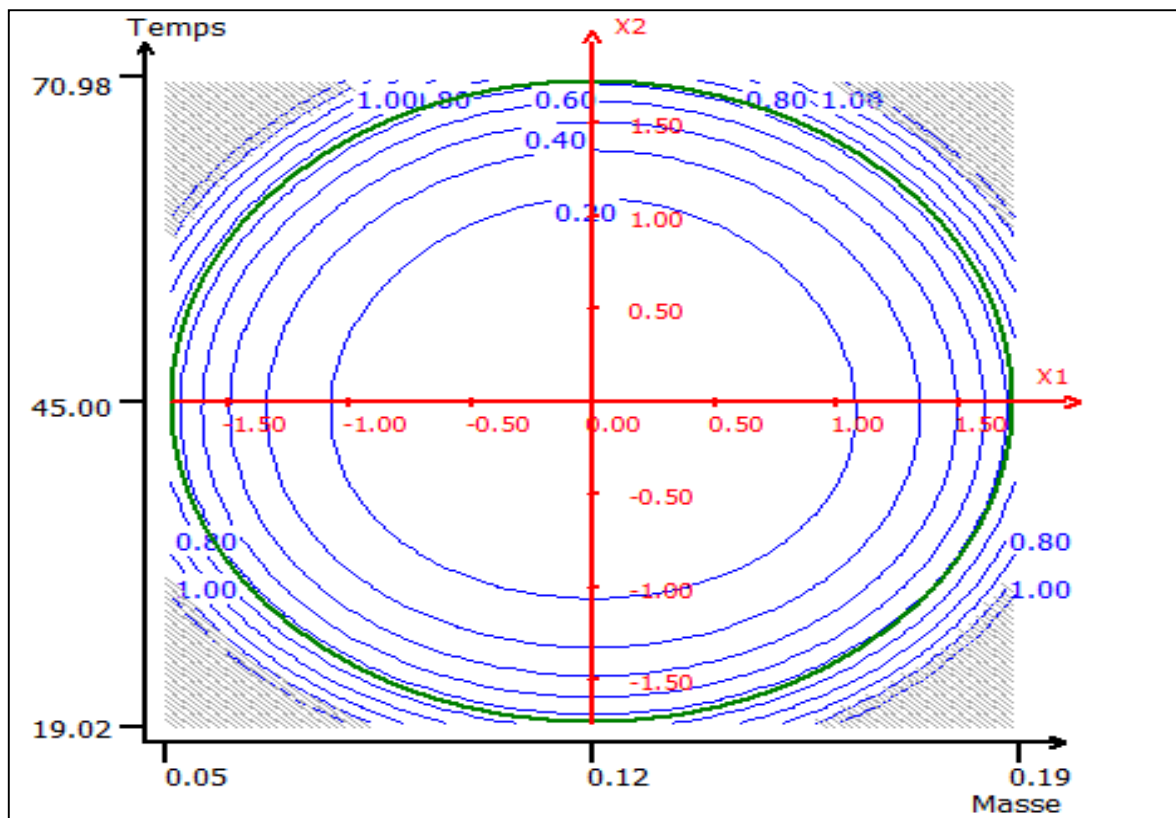
### **b) Isovariance par rotation**

Comme la fonction de variance dépend des coordonnées du point considéré, nous ne pourrions pas comparer les valeurs calculées de la réponse au point A et au point B si les variances ont ces points sont différentes.

Le critère d'isovariance par rotation est respecté si l'erreur de prédiction est la même pour des points situées à égale distance du centre du domaine d'étude, c'est-à-dire rendre la fonction de variance indépendante de l'orientation.

Cette propriété, appelée isovariance par rotation, est bien assurée comme le montre la figure V.1.

## Chapitre V Modélisation du processus photocatalytique de la dégradation des composés phénoliques des margines



**Figure V.1.** Variation de la réponse dans le plan (t, masse) pour la température T=40°C.

### V.3.3. Modèle mathématique

Le modèle mathématique postulé qui est un polynôme du second degré est donné par l'équation suivante (pour k=3).

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 \quad (V.2)$$

### V.3.4. Expérimentation

Etant donné que la fonction de variance d max est inférieure à l'unité et que l'isovariance par rotation est respectée, nous pouvons donc réaliser l'expérimentation.

Les résultats de la réponse mesurée avec les différentes combinaisons des trois variables étudiées sont répertoriés dans le tableau V.6.

**Chapitre V Modélisation du processus photocatalytique de la dégradation  
des composés phénoliques des margines**

---

**Tableau V.6.** Pourcentage d'abattement des composés phénoliques.

N°Exp	Réponses	N°Exp	Réponses
	A (%)		A (%)
<b>1</b>	59.87	12	65.13
<b>2</b>	60.53	13	68.75
<b>3</b>	69.49	14	56.91
<b>4</b>	68.42	15	75.00
<b>5</b>	61.84	16	73.68
<b>6</b>	73.68	17	74.34
<b>7</b>	51.64	18	75.20
<b>8</b>	61.51	19	61.84
<b>9</b>	57.89	20	69.41
<b>10</b>	74.67	21	71.05
<b>11</b>	62.17	22	57.57

**V.3.5. Validation du modèle**

**V.3.5.1. Equation du modèle sans les points tests**

Les relations permettant le calcul des coefficients de détermination  $R^2$  et  $R^2_A$  sont :

$$R^2 = 1 - \frac{\Sigma(Y_{cal} - Y_{exp})^2}{\Sigma(Y_{exp} - Y_{moy})^2} \quad (V.3)$$

$$R^2_A = 1 - \frac{\Sigma(Y_{cal} - Y_{exp})^2 / (N - P)}{\Sigma(Y_{exp} - Y_{moy})^2 / (N - 1)} \quad (V.4)$$

Où :

$R^2$  est le coefficient de détermination

$R^2_A$  est le coefficient de détermination ajusté

Dans notre étude, le traitement des données a été effectué par le logiciel NEMRODW et les résultats des estimations des coefficients sont reportés dans le tableau V.7.

## Chapitre V Modélisation du processus photocatalytique de la dégradation des composés phénoliques des margines

**Tableau V.7.** Estimations des coefficients du modèle sans les points tests.

Nom	Coefficient	F.Inflation	Ecart-Type	t.exp.	Signif. %
<b>b<sub>0</sub></b>	74.567		0.344	216.64	< 0.01 ***
<b>b<sub>1</sub></b>	3.626	1.00	0.187	19.44	0.0297 ***
<b>b<sub>2</sub></b>	0.009	1.00	0.187	0.05	69.6
<b>b<sub>3</sub></b>	-2.164	1.00	0.187	-11.60	0.138 **
<b>b<sub>1-1</sub></b>	-2.981	1.08	0.194	-15.38	0.0597 ***
<b>b<sub>2-2</sub></b>	-3.911	1.08	0.194	-20.18	0.0266 ***
<b>b<sub>3-3</sub></b>	-4.201	1.08	0.194	-21.67	0.0215 ***
<b>b<sub>1-2</sub></b>	-0.463	1.00	0.244	-1.90	15.4
<b>b<sub>1-3</sub></b>	2.765	1.00	0.244	11.34	0.147 **
<b>b<sub>2-3</sub></b>	-4.985	1.00	0.244	-20.45	0.0256***

\*Significatif au niveau de 95%, \*\*Significatif au niveau de 99%, \*\*\*Significatif au niveau de 99.9%\*.

Les valeurs des coefficients de détermination ( $R^2$ ) et de détermination ajusté ( $R^2_A$ ) obtenus sont respectivement :  $R^2 = 0.952$  et  $R^2_A = 0.898$ , ce qui indique que l'ajustement n'est pas de bonne qualité.

Pour valider le modèle, nous avons réalisé des expériences en des points tests de telle façon qu'ils soient les plus éloignés possible des points expérimentaux. Les résultats obtenus en ces points n'ont pas participé au calcul des estimations des coefficients du modèle.

$$Y = 74.567 + 3.626X_1 + 0.009X_2 - 2.164X_3 - 2.981X_1^2 - 3.911X_2^2 - 4.201X_3^2 - 0.463X_1X_2 + 2.765X_1X_3 + -4.985 X_2X_3 \quad (V.5)$$

Les réponses expérimentales trouvées aux points tests ont été utilisées pour valider le modèle postulé. La méthode consiste à appliquer des tests statistiques à la différence entre les valeurs expérimentales et calculées en ces points ( $Y_{\text{exp}} - Y_{\text{cal}}$ ). Les résultats de ces tests représentés

## Chapitre V Modélisation du processus photocatalytique de la dégradation des composés phénoliques des margines

dans le tableau V.8 montrent que les tests statistiques appliqués à la différence ( $Y_{exp} - Y_{cal}$ ) permettent de dire que les points tests sont mal représentés par le modèle élaboré.

**Tableau V.8.** Tests statistiques appliqués aux points tests.

<b>N°exp</b>	<b>Y<sub>exp</sub></b>	<b>Y<sub>cal</sub></b>	<b>différence</b>	<b>t.exp.</b>	<b>dU</b>	<b>ddl</b>	<b>Ecart- Type</b>	<b>Signif. %</b>
<b>19</b>	61.840	69.975	-8.135	-10.679	0.221	3	0.762	0.176**
<b>20</b>	69.410	74.242	-4.832	-6.342	0.221	3	0.762	0.793 **
<b>21</b>	71.050	73.417	-2.367	-3.107	0.221	3	0.762	5.3
<b>22</b>	57.570	69.543	-11.973	-15.716	0.221	3	0.762	0.0560***

\*\*Significatif au niveau de 99%, \*\*\*Significatif au niveau de 99.9%\*.

### V.3.5.2. Modèle mathématique affiné

En dépit du fait que les valeurs calculées de la réponse aux points tests ne correspondent pas à celles obtenues expérimentalement, on peut introduire ces points dans le calcul des estimations des coefficients pour voir comment évolue le modèle mathématique postulé. Les résultats sont donnés par le tableau V.9.

**Chapitre V Modélisation du processus photocatalytique de la dégradation  
des composés phénoliques des margines**

---

**Tableau V.9.** Coefficients du modèle affiné.

Nom	Coefficient	F.Inflation	Ecart-Type	t.exp.	Signif. %
<b>b<sub>0</sub></b>	71.343		0.277	257.35	< 0.01 ***
<b>b<sub>1</sub></b>	3.781	1.00	0.180	20.97	0.0237***
<b>b<sub>2</sub></b>	0.231	1.00	0,18	1.28	28.9
<b>b<sub>3</sub></b>	-2.558	1.00	0.18	-14.19	0.0758***
<b>b<sub>1-1</sub></b>	-1.97	1.03	0.182	-10.81	0.169 **
<b>b<sub>2-2</sub></b>	-2.744	1.03	0.182	-15.06	0.0636**
<b>b<sub>3-3</sub></b>	-3.403	1.03	0.182	-18.71	0.0333***
<b>b<sub>1-2</sub></b>	-0.57	1.00	0.241	-2.36	9.9
<b>b<sub>1-3</sub></b>	2.689	1.00	0.243	11.08	0.157**
<b>b<sub>2-3</sub></b>	-5.095	1.00	0.243	-21.00	0.0236 ***

\*\*Significatif au niveau de 99%, \*\*\*Significatif au niveau de 99.9%\*.

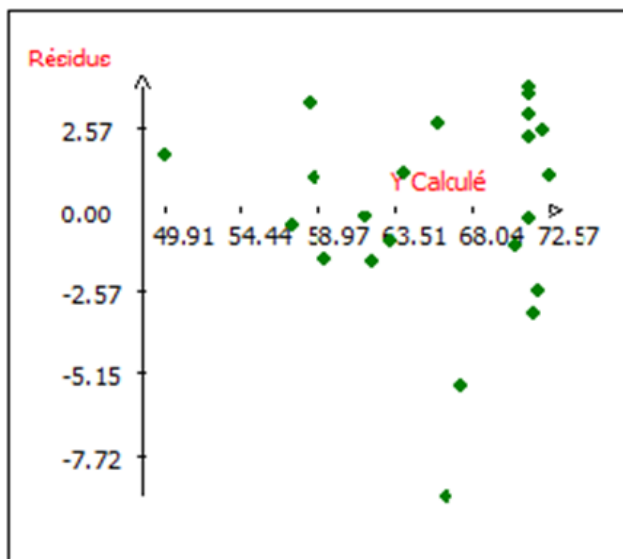
L'équation du modèle affiné est la suivante :

$$Y = 74.343 + 3.781X_1 + 0.231 X_2 - 2.558X_3 - 1.97 X_1^2 - 2.744 X_2^2 - 3.403X_3^2 - 0.57 X_1X_2 + 2.689 X_1X_3 - 5.095 X_2X_3 \quad (V.6)$$

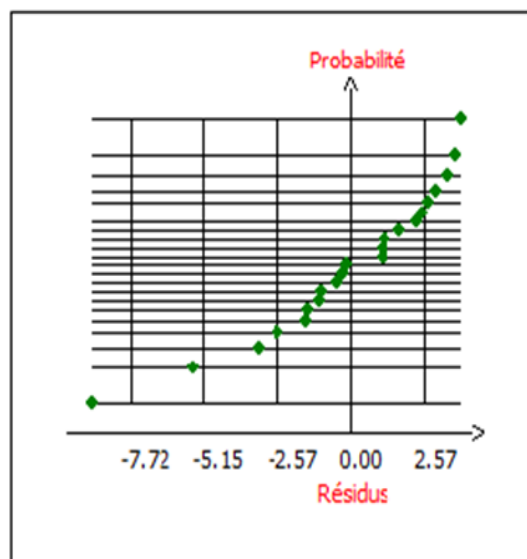
Les valeurs des coefficients  $R^2 = 0.800$  et  $R^2_A = 0.651$ , indiquent que l'ajustement n'est pas de bonne qualité.

## Chapitre V Modélisation du processus photocatalytique de la dégradation des composés phénoliques des margines

### V.3.5.3. Analyse des résidus



**Figure V.2.** Répartition des résidus en fonction de la réponse.



**Figure V.3.** Droite de Henry.

La dispersion des résidus ne présente pas vraiment de tendance particulière. Rien de spécial n'apparaît sur ce graphique (figure V.2.), les résidus semblent bien répartis au hasard.

On observe sur la figure V.3 que les résidus semblent alignés sur une droite (droite de Henry). Ils respectent bien l'hypothèse de normalité.

### V.3.5.4. Analyse de la variance

Afin de procéder à une analyse de l'importance statistique du modèle élaboré sur la dégradation des composés phénoliques des margines, il existe un outil appelé test-F (ou F-ratio), du nom de Test de Fisher, qui est utilisé pour confirmer la validité du modèle. La variation est considérée comme significative sur la réponse si la valeur de son F-ratio est supérieure à la valeur critique donnée par la table de Fisher (Berkane et al., 2019). L'analyse de variance (ANOVA) a été appliquée aux données expérimentales, les résultats obtenus sont consignés dans le tableau V.10.

**Chapitre V Modélisation du processus photocatalytique de la dégradation  
des composés phénoliques des margines**

---

**Tableau V.10.** Analyse de la variance.

<b>Source de variation</b>	<b>Somme des carrés</b>	<b>Degrés de liberté</b>	<b>Carré moyen</b>	<b>Rapport</b>	<b>Signif</b>
<b>Régression</b>	843.84	9	93.76	197.2649	< 0.01 ***
<b>Résidus</b>	210.498	12	17.5415		
<b>Validité</b>	209.072	9	23.2302	48.8749	<b>0.427**</b>
<b>Erreur</b>	1.4259	3	0.4753		
<b>Total</b>	1054.34	21			

Les résultats de l'analyse de la variance sont regroupés dans le tableau V.10. Le modèle mathématique postulé représente bien le phénomène si les résidus sont de l'ordre de l'erreur expérimentale.

$$r_i = Y_{\text{exp},i} - Y_{\text{cal},i} = e_i \quad (\text{V.7})$$

On peut accéder à la variance expérimentale en calculant la somme des carrés des écarts (SCE) et en la divisant par (N-p) pour obtenir la moyenne de la somme des carrés des écarts (MSCE)

$$\text{SCE} = \sum(Y_{\text{exp},i} - Y_{\text{cal},i})^2 = 210.498 \quad (\text{V.8})$$

$$\text{MSCE} = \frac{\text{SCE}}{N-p} = \frac{210.498}{12} = 17.5415 \quad (\text{V.9})$$

N est le nombre d'expérience et p le nombre de coefficients du modèle

$$p = \frac{(k+1)(k+2)}{2} = \frac{(4)(5)}{2} = 12$$

Nous pouvons vérifier si cette hypothèse est acceptable en comparant ces résidus à l'erreur expérimentale.

Nous pouvons à partir de l'ensemble des points expérimentaux obtenir deux sortes d'informations indépendantes :

## Chapitre V Modélisation du processus photocatalytique de la dégradation des composés phénoliques des margines

---

### Aux points répétés

L'expérience a été répétée 4 fois au centre du domaine. Comme la dispersion des résultats obtenus ne dépend pas du modèle mais seulement de l'erreur expérimentale, on peut donc avoir une estimation de la variance expérimentale à partir de ces résultats.

$$S^2 = [\sum (Y_{0,i} - \bar{Y}_0)^2] / (N_0 - 1) = \frac{1.42590}{3} = 0.4753 \quad (\text{V.10})$$

Où ;

$\bar{Y}_0$  est la moyenne des valeurs de la réponse au centre du domaine ;

$N_0$  le nombre d'expériences en ce point.

### Aux autres points

La somme des carrés des écarts calculée précédemment peut être scindée en deux parties.

$$SCE = SCE_1 + SCE_2 \quad (\text{V.11})$$

$SCE_1$  : Somme des carrés des écarts pour les points au centre.

$SCE_2$  : somme des carrés des écarts pour les autres points

$$SCE_2 = SCE - SCE_1 = 210.498 - 1.4259 = 209.072$$

On peut obtenir une autre estimation de la variance expérimentale en utilisant la relation :

$$SCE_2 / [(N-P) - (N_0 - 1)]$$

$$MSCE_1 = SCE_1 / (N_0 - 1) = 1.4259 / 3 = 0.4753 \text{ avec ddl} = 3 \quad (\text{V.12})$$

$$MSCE_2 = SCE_2 / [(N - P) - (N_0 - 1)] = 209.072 / (12 - 3) = 23.2302 \text{ avec ddl} = 9. \quad (\text{V.13})$$

$MSCE_1$  et  $MSCE_2$  sont deux estimations indépendantes d'une même variance.

$$MSCE_2 / MSCE_1 = 23.2302 / 0.4753 = 48.8748$$

Le test statistique montre que la probabilité pour que ces deux valeurs représentent une même variance est très faible 0.427. Le modèle ne peut pas être validé.

### Représentativité du modèle

Considérons le cas où  $MSCE$  représente aussi une estimation de la variance expérimentale.

$$MSCE = (SCE_1 + SCE_2) / (N - P) = (1.4259 + 209.072) / 12 = 17.5415 \text{ avec ddl} = 12 \quad (\text{V.14})$$

Le modèle apporte-t-il quelque chose ? Pour le savoir, calculons :

## Chapitre V Modélisation du processus photocatalytique de la dégradation des composés phénoliques des margines

---

$$SCR = \sum (Y_{cal,i} - Y_{moy})^2 = 843.84 \quad (V.15)$$

$$MSCR = SCR / (p-1) = 843.84/9 = 93.76$$

Si la variance ( $Y_{cal,i} - Y_{moy}$ ) est de l'ordre de l'erreur expérimentale, on peut écrire

$$E(MSCR) = \sigma^2 \text{ avec ddl} = 9$$

E(MSCR) : Espérance mathématique.

On peut comparer E(MSCR) avec l'estimation de la variance expérimentale calculée en page 43 équation V.14.

Le test statistique (loi F) permettant de voir si les deux estimations indépendantes MSCR et MSCE représentent la même variance conduit à une probabilité très faible ( $< 0,01$ ). Donc la variation de la réponse calculée n'est pas due à l'erreur expérimentale.

Le modèle n'étant pas validé, il est inutile de chercher à déterminer les conditions opératoires conduisant à l'optimum c'est-à-dire du meilleur traitement en faisant appel aux outils d'aide à l'interprétation (analyse canonique, chemin optimal, courbes d'isoréponses).

**CONCLUSION**

En plus de la modélisation par les plans d'expérience qui occupe la place la plus importante, l'objectif principal de ce travail est l'élaboration des nanocomposites à base d'oxyde de graphène réduit (rGO) et de semi-conducteur (CuO) pour les utiliser dans la dégradation photocatalytique des composés phénoliques des margines. La synthèse a été faite par voie hydrothermale.

L'observation par microscopie électronique à balayage (MEB) du nanocomposite élaboré (CuO/rGO) a confirmé la présence des nanofeuillets de graphène dans la morphologie de ce composé. Ce résultat a été confirmé également par l'analyse EDX avec l'apparition d'un pic important de carbone dans la composition du nanocomposite comparativement à celui de l'oxyde de cuivre seul. Les pourcentages atomiques correspondants, dans ce cas, sont : 4.87 % pour le GO et 24.47% pour le rGO.

L'analyse du spectre EDX de rGO a montré que le pourcentage atomique en oxygène dans le GO s'est réduit de 31.23 à 14.41 % après traitement hydrothermal, ce qui confirme l'efficacité de cette technique dans la production du graphène.

L'analyse FTIR a indiqué l'apparition de la bande caractéristique d'adsorption de l'oxyde de graphène sur le spectre du nanocomposite.

Les résultats des tests préliminaires, portant sur l'évaluation des performances photocatalytiques du semi-conducteur (CuO) et du nanocomposite (CuO/rGO) sont 46.71% et 64.14% respectivement. Ce qui montre que la meilleure activité photocatalytique est observée dans le cas du (CuO/rGO), cela signifie que l'ajout du graphène aux nanoparticules de l'oxyde de cuivre (CuO) améliore nettement l'effet photocatalytique en augmentant le taux de piégeage des électrons photo générés en réduisant ainsi le taux de recombinaison avec les trous.

La modélisation de la photodégradation des composés phénoliques des margines par le nanocomposite CuO/rGO a été faite avec l'approche des surfaces de réponse. A cet effet une matrice composite centrée a été choisie. Les résultats ont montré que la validation du modèle mathématique postulé par les points tests puis par l'analyse de variance, que l'équation empirique mise en place ne peut pas permettre de calculer la valeur de la réponse en tout point du domaine expérimental.

Les résultats obtenus lors de la modélisation du processus photocatalytique de la dégradation des composés phénoliques des margines ont montré que le taux d'abattement maximum de ces composés (75.20%) est obtenu à 40°C au bout de 45 min en utilisant 0.12 g de catalyseur. Ce taux est 31 fois plus grand que celui trouvé à 50°C avec 0.08g du catalyseur et pendant 45 min.

La non validation du modèle mathématique postulé est probablement due à une mauvaise maîtrise de l'expérimentation. Le temps de réalisation de ce travail étant court, il nous a été impossible de refaire les expériences.

**REFERENCES**  
**BIBLIOGRAPHIQUES**

Agabo-Garcia, C., Calderon, N., Hodaifa, G. (2021). Heterogenous Photo-Fenton Réaction for Olive Mill Wastewater Teatment,Case of Reusable Catalyst,Catalyst,11,577.

Aissam, H., Michel, J., Penninckx, Mohamed Benlemlih. (2007). Reduction of phenolics content and COD in olive oil mill wastewaters by indigenous yeasts and fungi. World. J. Microbiol Biotechnol 23, 1203-1208.

Al Mallah, K., Asma, O.J., Abu Lail, N.I. (2000). Olive mills effluent (OME) wastewater posttreatment using activated clay. Separation and Purification Technology. 20, 2000, 225-234.

Alhumaimess, M.S., Alsohaimi, I.H., Alshammari, H.M., (2020). Synthesis of gold and palladium nanoparticles supported on CuO/rGO using imidazolium ionic liquid for CO oxidation. Res Chem Intermed 46, 5499–5516.

Alicanoğlu, P., Ulusoy, Ç., Sponza, D.T. (2017). Effect of Graphene-TiO<sub>2</sub> on the Photodegradation of Olive Mill Effluent and Recovery of Graphene-TiO<sub>2</sub>. Sigma J Eng & Nat Sci 8 (3), 227-234.

Alireza, Z., Rahimpour, A., Jahanshahi, M. (2015). The filtration performance and efficiency of Olive Mill Wastewater treatment by integrated membrane process, Desalination and Water Treatment, 53:5, 1254-1262.

Al-Kandari, H., Abdullah, A. M.,.. Mohamed A.M., Al-Kandari, S. (2016). Enhanced photocatalytic degradation of a phenolic compounds' mixture using a highly efficient TiO<sub>2</sub>/reduced graphene oxide nanocomposite. Journal Mater Sci.

Aragaw, B.A., Dagnaw, A. (2019). Copper/reduced graphene oxide nanocomposite for high performance photocatalytic methylene blue dye degradation. Ethiop. J. Sci. Et technol. 12(2) : 125-137.

Asses, N., Ayed, L., Bouallagui, H., Sayadi, S., Hamdi, M. (2009). Biodegradation of different molecular-mass polyphenols derived from olive mill wastewaters by Geotrichum candidum. Int. Biodeter. Biodegr. 63, 407- 413.

Ayachi, A. (2015). Synthèse des nanoparticules d'oxydes métalliques pour des applications photocatalytiques solaires : cas des nanoparticules d'oxyde de fer alpha. Thèse pour obtenir le diplôme de Doctorat. Université Constantine.

Azbar, N., Keskin, T., Catalaya, E. (2008). Improvement in anaerobic degradation of olive mill effluent by chemical pretreatment using batch systems, *Biochemical engineering journal*, 38, 379-383.

Azri, M., Zerouali, D. (2013). Traitement d'effluents pétrochimiques par procédés Electro-Fenton Etude électrochimique sur la réaction de réduction d'oxygène pour la génération du peroxyde d'hydrogène. *Revue des Energies Renouvelables Vol. 16 N°1*, 11 – 22.

Bagherzadeh, M., Kaveh, R., Ozkar, S et al. (2018). Preparation and characterization of a new CdSNiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/reduced graphene oxide photocatalyst and its use for degradation of methylene blue under visible light irradiation. *Res Chem Intermed* ; 44 (10) :5953–5979.

Bekkouche, S., Merouani, S., Hamdaoui, O., Bouhelassa, M. (2017). Efficient photocatalytic degradation of Safranin O by integrating solar-UV/TiO<sub>2</sub>/persulfate treatment : Implication of sulfate radical in the oxidation process and effect of various water matrix components. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry* 345, 80–91.

Belete, A.A., Atsedemariam, D. (2019). Copper/reduced graphene oxide nanocomposite for high performance photocatalytic methylene blue dye degradation. *Ethiop. J. Sci. & Technol.* 12(2): 125-137.

Belhoul, H., Bouzeria, S. (2020). Dégradation d'un polluant organique : photocatalyse par des composés de métaux ; Fe et Co. Mémoire pour obtention du diplôme de master en chimie. Option : Chimie Analytique. Université Borj Bou Arréridj.

Ben Sassi, A., Boularbah, A., Jaouad, A., Walker, G., Boussaid, A. (2006). A comparison of Olive oil Mill Wastewaters (OMW) from three different processes in Morocco. *Process Biochemistry* 41, 74-78.

Berkane, Nabila., Meziane, Smail., Aziri, Sabrina. (2019). Optimization of congo red removal from aqueous solution using Taguchi experimental design, separation science and technology, DOI 10.1080/01496395.2019.1577442.

Bolotin, K.I et al. (2008). « Ultrahigh electron mobility in suspended graphene », *Solid State Commun.*, vol. 146, no 9, p. 351-355.

Brownson, D.A.C., Banks, C.E. (2014). *The Handbook of Graphene Electrochemistry* Springer.

Bunch, J. S et al. (2008). « Impermeable Atomic Membranes from Graphene Sheets », *Nano Lett.*, vol. 8, no 8, p. 2458-2462.

Celine, I., Justino, L., Pereira, R., Ana, C., Freitas, T.A., Rocha-Santos, P., Teresa, S. L., Panteleitchouk. A., Duarte, C. (2012). Olive oil mill wastewaters before and after treatment: a critical review from the ecotoxicological point of view. *Ecotoxicology* 21, 615-629.

Chaudhary, K., Aadil, M., Zulfiqar, S., Ullah, S., Haider, S., Agboola, P.O., Warsi, M.F., Shakir, I. (2021). Graphene oxide and reduced graphene oxide supported ZnO nanochips for removal of basic dyes from the industrial effluents. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructure*.

Choi, E.Y., Han, T.H., Hong, J., Kim, J.E., Lee, S.H., Kim, H.W., Kim, S.O., (2010). Noncovalent functionalization of graphene with end-functional polymers. *Journal of Materials Chemistry* 20(10), 1907-1912.

Choi, W., Lahiri, I., Seelaboyina, R., Kang, Y.S. (2010). « Synthesis of Graphene and Its applications : A Review », *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, vol. 35, no 1, p. 52-71.

Commission Européenne. (2020). Consulter le site : <https://ec.europa.eu/info/index.fr>.

Dermeche, S., Nadour, M., Larroche, C., Moulti-Mati, F., Michaud, P. (2013). Olive mill wastes: Biochemical characterizations and valorization strategies. *Process Biochem* 48, 1532-1552.

Direction des services agricoles (Journal reporters Algérie). Consulter le site : [www.reporters.dz](http://www.reporters.dz).

Du, X., Skachko, I., Barker, A., Andrei, E.Y. (2008). « Approaching ballistic transport in suspended graphene », *Nat. Nanotechnol.*, vol. 3, no 8, p. 491-495.

El-Abbassi, A., Kiai, H., Raiti, J., Hafidi, A. (2014). Application of ultrafiltration for olive processing wastewaters treatment. *J. Clean. Prod* 65: 432-438.

Ezeigwe, M.T.T., Khiew, P.S., (2015), One-step green synthesis of graphene/ZnO nanocomposites for electrochemical capacitors .CW Siong-Ceramics International.

Fakher, L., Hatem, M., Alem, H., Lavinia, B., Girot, E., Medjahdi, G., Hatem, E., Schneider, R. (2017). CdSe nanorod/TiO<sub>2</sub> nanoparticle heterojunctions with enhanced solar- and visible-light photocatalytic activity. *Beilstein J. Nanotechnol*, 8, 2741–2752.

Fiestas Ros de Ursinos, J.A., Borja-Padilla, R. (1996).Biomethanization. *International biodereriorarion & Biodegradation*, 145-153.

Ganguly, P., Sarkhel, R., Bhattacharya, S., Das, P., Saha, A., Bhowal, A. (2020). Integral approach of treatment of phenolic wastewater using nano-metal coated graphene oxide in combination with advanced oxidation. *Surfaces and Interfaces* 21, 100660.

Gnanaprakasam, A., Sivakumar, V.M., Thirumarimurugan, M. (2015). Influencing Parameters in the Photocatalytic Degradation of Organic Effluent via Nanometal Oxide Catalyst *Indian Journal of Materials Science*, ID 601827, 16.

Gómez-Navarro, C ; Weitz, T ; Bittner, A.M., Scholari, M., Mews, A., Burghard, M., Kern, K. (2007). Electronic Transport Properties of Individual Chemically Reduced Graphene Oxide Sheets. *Nano Lettres* vol.7, NO.11 349963503.

Gondolini, A., Sangiorgi, N., Sangiorgi, A., Sanson, A., (2021). Photoelectrochemical Hydrogen Production by Screen-Printed Copper Oxide Electrodes. *Energies*, 14(10), 2942.

H. Zaier, H., Chmingui, W., Rajhi, H., Bouzidi, D., Roussos, S., Rhouma, A. (2017). Caractérisation physico-chimique et microbiologique des margines de différentes régions de la Tunisie (Nord, Sahel, Sud). *Journal of new sciences, Agriculture and Biotechnology*, 48(2), 2897-2906.

Hazime, R., Q.H. Nguyen, Q.H., Ferronato, C., Huynh, T.K.X., Jaber, F., Chovelon, J.M. (2013). Optimization of imazalil removal in the system UV/TiO<sub>2</sub>/K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> using a response surface methodology (RSM), *Applied Catalysis B: Environmental* 132–133 (2013) 519–526.

Hidalgo, P.M., Xianzhang, L., Ruoyu, X., Mingyu, Z., Ian, A.K., Robert, J.Y. (2019). Copper/graphene composites. *Journal of Materials Science*, 54, 12236–12289.

Hodaifa, G., Gallardo, P.A.R., García, C.A., Kowalska, M., Seyedsalehi, M. (2019). Chemical oxidation methods for treatment of real industrial olive oil mill wastewater. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 97, 247–254.

Hodaifa, G., Garcia, C.A., Borja, R. (2020). Study of Catalysts' influence on Photocatalysis/Photodegradation of Olive Oil Mill Wastewater. Determination of the Optimum Working Conditions. *Catalyst* 10, 554.

Iboukhoulef, H. (2014). Traitement des margines des huileries d'olive par les procédés d'oxydation avancée basés sur le système Fenton-like (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Cu). Thèse de doctorat. Université Mouloud Mammeri, Tizi Ouzou, Algérie, 139p.

Iboukhoulef, Hamida ., Hocine Kadi, Hocine., Moussaoui, Ramdane. (2021). Homogenous Photo-Fenton Catalytic Oxidation of Olive Mill Wastewater Using Plackett and Burman's Design, *Materials Horizons: From Nature to Nanomaterials*, [https://doi.org/10.1007/978-981-15-9223-2\\_15](https://doi.org/10.1007/978-981-15-9223-2_15), 273-281.

Jaesang, L., Urs von Gunten., Jae-Hong, K. (2020). Persulfate-Based Advanced Oxidation Critical Assessment of Opportunities and Roadblocks. *Environ. Sci. Technol* 54,3064-3081.

Jagadeesh Babu, M., Sathish, M.B., Balaji Anjaneyulu, R., Sailaja Lakshmi, ChC., Muralikrishna, R., (2018). Hydrothermal assisted synthesis of FeWO<sub>4</sub> for degradation of 2-nitrophenol under visible light illumination. *IJSRST* 4(2):417–422.

Jail, A., Boukhoubza, F., Nejmeddine, A., Sayadi, S., Hassani, L. (2010). Co-treatment of Olive mill and urban wastewaters by experimental stabilization ponds. *Journal of Hazardous Materials* 176, 893-900.

Jing. W., Zang, Z., Zhang, Y., Wang, M., Du, J., Tang. X. (2017). Enhanced performance of light controlled conductive switching in hybrid cuprous oxide/reduced graphene oxide (Cu<sub>2</sub>O/rGO) nanocomposites. *Opt. Lett.* 42, 911–914.

Kaveh, R., Alijani, H. (2020). Recent development of semiconductor/graphene nanocomposites for photodegradation of phenol and phenolic compounds in aqueous solution. *Journal of Asian Ceramic Societies*, vol. 9, NO. 1, 1-23.

Kherrmane, T., Ahmiem, H. (2020). Les margines: Etat de l'art sur leur production, leur composition, leur impacts environnementaux et leurs traitement et valorisation. Université de Béjaia.

Khoufi, S., Aloui, F., Sayadi, S. (2008). Extraction of antioxidants from olive mill wastewater and electrocoagulation of exhausted fraction to reduce its toxicity on anaerobic digestion. *J Hazard Mater*, 151, 531-539.

Khoufi, S., Feki, F., Sayadi S. (2007). Detoxification of olive mill wastewater by electrocoagulation and sedimentation processes. *J Hazard Mater*, 142, 58-67.

Kyung, C.M. (2015). *Nano Devices and Circuit Techniques for Low-Energy Applications and Energy Harvesting*. Springer.

Lee, C., Wei, X., Kysar, J.W., Hone, J. (2008). « Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene », *Science*, vol. 321, no 5887, p. 385-388.

Lin, C.C., Wu, M.S. (2014). « Degradation of ciprofloxacin UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> process in a large photoreactor », *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*, 285, 1-6.

Liu, B., Zhao, X., Terashima, C., Fujishima, A., Nakata, K.J.P.C.C.P. (2014). Thermodynamic and kinetic analysis of heterogeneous photocatalysis for semiconductor systems, *Materials* 176, 8751-8760. *Materials* 176, 893-900.

Mbourmad, Soumaya. (2011). Extraction des polyphénols à partir des margines et valorisation en tant qu'antioxydant naturel dans les huiles végétales. Mémoire pour l'obtention du diplôme de magister en sciences agronomiques. Option : sciences alimentaires.

Mechichi, T., Sayadi, S. (2005). Evaluating process imbalance of anaerobic digestion of olive mill wastewaters. *Prod Biochem* 40, 139 - 145.

Nguyen, D.D et al., (2015). « Macroscopic, Freestanding, and Tubular Graphene Architectures Fabricated via Thermal Annealing », *ACS Nano*, vol. 9, no 3, p. 3206-3214.

Olumurewa, K.O., Olofinjana, B. Fasakin, O., Akhigbe, G E., Eleruja, M.A., Ajayi, E.O.B. (2020). Effect of hydrothermal and chemical treatment on the optical and electrical properties of reduced graphene oxide deposited on ITO glass. *Mater. Res. Express* 7, 1, 05606.

Ouabou, E., Anouar, A., Hilal, S. (2014). Traitement de la margine brute d'huile d'olive par distillation suivi de neutralisation par chaux. *Journal of applied Biosciences* 79 :6867-6872.

Panteleitchouk. A., Duarte, C. (2012). Olive oil mill wastewaters before and after treatment: a critical review from the ecotoxicological point of view. *Ecotoxicology* 21, 615-629.

Pham Minh, D., Gallezot, P., Azabou, S., Sayadi, S., Besson, M. (2008). Catalytic wet air oxidation of olive oil mill effluents treatment and detoxification of real effluents. *Applied Catalysis B : Environmental* 84,749-757.

Prashanti, B. Sreevani, I. Suresh, B. Damodharam, T. (2019). Graphene-CuO nanocomposite for Efficient Photocatalytic Reduction of Pb (II) under Solar Light Irradiation. *Applied Ecology and Environmental Sciences*, 5, 176-181.

Pu, W., Chen, C., Qiu, H et al. (2018). Hydrothermal Synthesis of N-Doped Graphene/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocomposite for Supercapacitors. *Int J Electrochem Sci* ; 13:6812–6823.

Rajib, S., Ajay, G., Ramen, J., Amarta, K., (2019). Reduced graphene oxide supported copper oxide nanocomposites: An efficient heterogeneous and reusable catalyst for the synthesis of ynones, 1,3-diyne and ;1,5-benzodiazepines in one-pot under sustainable reaction conditions.

Ranalli, A. (1991). L'effluent des huiles d'olives : propositions en vue de son utilisation et son épuration. *Références aux normes italiennes en la matière. Olivae*.39, 18-34.

Rashi, G., Neeraj, K., Suprakas, S.R. (2020). Factors Influencing the Photocatalytic Activity of Photocatalysts in Wastewater Treatment.

Raya, M., Chaim, N. (2020). Etude ab-initio du dopage de CuO par des éléments non métalliques. Université blida.

Rober P., Alazard D., Gaime-Perraud I., Garcia J.L., Labat M., Roussos S. (1999). Les recherches à l'IRD sur la dépollution et la valorisation de déchets agricoles et agro-industriels. Laboratoire de microbiologie de l'institut de recherche pour le développement IRD, pp 13.

Roig, A., Cayuela, M.L., Sánchez-Monedero, M.A. (2006). An overview on olive mill wastes and their valorisation methods. *Waste Management* 26, 960-969.

Russo, E., Spallarossa, A., Comite, A., Pagliero, M., Guida, P., Belotti, V., Caviglia, D., Schito, A.M. (2022). Valorization and Potential Antimicrobial Use of Olive Mill Wastewater (OMW) from Italian Olive Oil Production. *Antioxidants*, 11, 903.

Sagadevan, S., Lett, J.A., Weldegebrical, G.K., Garg, S., Oh, W.C., Hamizi., N.A., Johan, M.R. (2021). Enhanced Photocatalytic Activity of rGO-CuO Nanocomposites for the Degradation of Organic Pollutants. *Catalysts*, 11, 1008.

Saien, J., Soleymani, A.R., Sun, J.H. (2011). « Parametric optimization of individual and hybridized AOPs of  $\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{UV} / \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  for rapid dye destruction in aqueous media », *Desalination* 279,298–305.

Salari, D., Aligoli, N., Soheil, A., Rasoulifard, M.H. (2009). The photooxidative destruction of CI Basic Yellow 2 using  $\text{UV}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  process in a rectangular continuous photoreactor. *Journal of hazardous materials* 166(1) ,61-66.

Sathish, M.B., Keloth, B. (2018). Removal of Nitrophenols from wastewater by monoclinic CuO/RGO nanocomposite. *Nanotechnology for Environmental Engineering*.

Siddique, S., Zain-ul-Abdin, W.M., Naseem, T., Bibi, A., Hafeez, M., Din, S.U., Haq, S., Qureshi, S. (2020). Photo-Catalytic and Anti-microbial Activities of rGO/CuO Nanocomposite. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, 31, 1359–1372.

Simon, J.C., Dauby, B., Nonet, S. (2008). Evaluation de l'efficacité de l'oxydation avancée par photocatalyse hétérogène UV/TiO<sub>2</sub> sur un effluent industriel contaminé par des composés organiques non biodégradables (colorants). *Revue Scientifique des ISILF n°22*.

Sing, J., Rawat, M., Kaur, G. (2016). A Brief Review on Synthesis and characterization of Copper Oxide Nanoparticles and its Application. *Journal of Bioelectronics and Nanotechnology*.

Soldano, C., Mahmood, A., Dujardin, E. (2010). « Production, properties and potential of graphene », *Carbon*, vol. 48, no 8, p. 2127-2150.

Tadyszak, K., Wychowaniec, J.K., Litowczenko, J. (2018). Biomedical Applications of Graphene-Based structures. *Nanomaterials* 8, 944.

Trabelsi Souhaila. (2011). Études de traitement des lixiviats des déchets urbains par les procédés d'Oxydation Avancée photochimiques et électrochimiques. Application aux lixiviats de la décharge tunisienne "Jebel Chakir". Thèse pour obtenir le grade de Docteur de l'Université Paris –Est et Institut National des Sciences Appliquées et de Technologie.

Vimuna, M., Athira, A.R., Xavier, T.S., (2020). Simultaneous stirring and microwave assisted synthesis of nanoflakes MnO<sub>2</sub>/rGO composite electrode material for symmetric supercapacitor with enhanced electrochemical performance. *Diamond and Related Materials*, 110, 108,129.

Volesky, B. (2007). Biosorption and me. *Water research* 41 (2007) 4017-4029.

Wei, J., Zang, Z., Zhang, Y., Wang, M., Du, J., Tang, X., (2017). Enhanced performance of light controlled conductive switching in hybrid cuprous oxide/reduced graphene oxide (Cu<sub>2</sub>O/rGO) nanocomposites. *Opt. Lett.* 42, 911–914.

Wu, Z., Pei, S., Ren, W., Tang, D., Gao, L., Liu, B., Li, F., Liu, C., Cheng, H. (2009). Field Emission of Single-Layer Graphene Films Prepared by Electrophoretic Deposition. *Adv. Mater.* 21, 1756-1760.

Xiufeng, M., Xiuqing, M., Fengmin, W. (2014). Hydrothermal method for the production of reduced graphene oxide. *Physica, E*, 68, 81–86.

Yaakoubi, A., Chahlaoui, A., Rahmani, M., Elyachioui, M., Oulhote, Y. (2009). Effet de l'épandage des margines sur la microflore du sol, *agrosolutions*, septembre 20, 20-25.

Yong, L., Chao, N. D., Zhou, J., Xue bin Zhou et Ying, W. (2021). CuO/rGO nanocomposite as an anode material for high performance lithium-ion batteries. *Materials Research Express*, 8, 055505.

Zahari, A., Tazi, A., Azzi, M. (2014). Optimisation des conditions de traitement des margines par un superoxydant K<sub>3</sub>FexMnyO<sub>8</sub> [Optimization of treatment conditions of Olive Oil Mill Wastewater by superoxidant K<sub>3</sub>FexMnyO<sub>8</sub>]. *J. Mater. Environ. Sci.* 5 (2) (2014) 484-489.

Zghri, B., Benyoucef, F., Boukir, A. (2018). The Environmental impact of Oliv Mill Wastewater in Oussefrou River; physicochemical characterization and evaluation by gas chromatography coupled with massspectrometry (GC-MS). *American Journal of Innovative Research and Applied Sciences*. ISSN 2429-5396.

Zhang, H., Lv, XJ., Li, Y.M et al. (2009). P25-graphene composite as a high performance photocatalyst. *ACS Nano* ; 4(1) :380–386.

**ANNEXE**

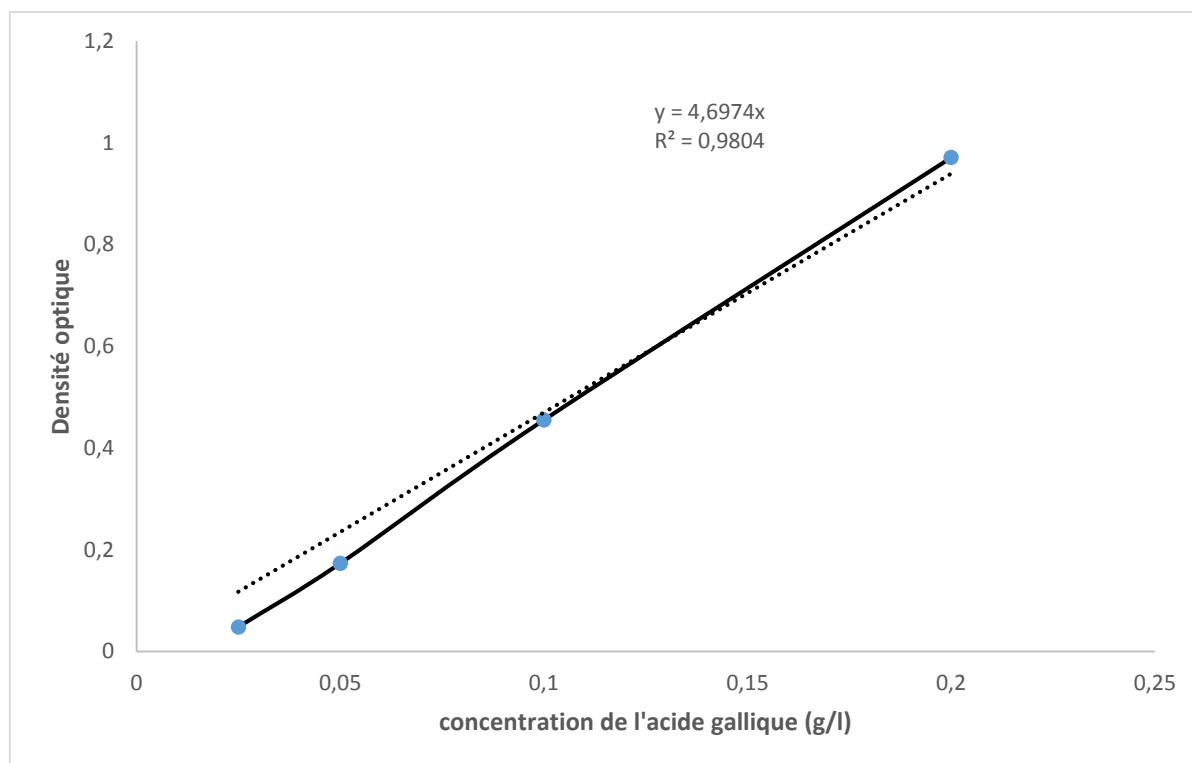
### Courbe d'étalonnage de l'acide gallique pour le dosage des composés phénoliques

Une solution standardisée est préparée comme suit : on dissout 0,2g d'acide gallique dans 500 ml d'eau distillée. Cette solution est diluée de manière à obtenir les concentrations suivantes : 0,025 ; 0,05 ; 0,1 mg dans un ml de la solution.

On dilue 0,5 ml de chacune de ces solutions standardisées dans 10 ml d'eau distillée, on ajoute 0,5 ml de réactif de Folin ciocalteau, on laisse reposer 3 mn, puis on ajoute 1 ml de la solution saturée de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , la couleur bleue apparaît.

On mesure la densité optique des solutions standardisées avec un spectrophotomètre UV-Visible à 750 nm.

La courbe d'étalonnage de l'acide gallique est représentée dans la figure ci-dessous.



## **Abstract**

Olive mill wastewater (OMW) poses serious problems for aquatic and environmental systems, especially in the Mediterranean region, therefore, its treatment is of great interest. Currently, graphene and its functional derivatives are in high demand. This study aimed the removal of phenolic compounds from OMW by persulfate activated with nanoparticles of graphene. A facile hydrothermal method of preparing copper oxide–reduced graphene oxide (CuO–rGO) nanocomposite has been developed. The scanning electron microscopy techniques and Fourier transform infrared techniques were used to analyze the chemical structure, functional groups and morphology. The phenolic compounds of olive mill wastewater was used as a model to assess the catalytic activities of the prepared CuO–rGO nanocomposite. The results showed that CuO/rGO nanocomposite have higher catalytic activity compared to the bare CuO NPs which were suitable for degradation of olive mill wastewater.

## **Résumé**

Les margines des huileries d'olive posent de sérieux problèmes pour les systèmes environnementaux, en particulier dans la région méditerranéenne, c'est pourquoi leur traitement est plus qu'une nécessité. Actuellement, le graphène et ses dérivés fonctionnels sont très demandés, cette étude a pour objectif l'élimination des composés phénoliques des OMW par le persulfate activé avec des nanoparticules de graphène. Dans cette étude, un nanocomposite à base d'oxyde de cuivre et d'oxyde de graphène réduit (CuO/rGO) a été utilisé pour traiter les composés phénoliques des margines. Ce nanocomposite a été synthétisée par la méthode hydrothermale et il a été caractérisé par microscopie électronique à balayage couplé à l'EDX (MEB-EDX) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Les résultats ont montré la présence des pics caractéristiques du graphène dans le nanocomposite. Ce qui confirme la formation de ce dernier. Les résultats de son application comme photocatalyseur ont montré son excellente activité photocatalytique dans la dégradation des composés phénoliques des margine.