

N° d'ordre :

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

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE
FILIERE : CHIMIE

MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE : CHIMIE DE L'ENVIRONNEMENT

THEME

**Etude quantitative des margines par le système Fenton-Like :
Modélisation par les plans d'expériences.**

Présenté par : *MALKI Katia*
HAMIDOUCHI Fatma-Zohra

Le Jury composé de :

| | | | |
|--|------------|--------------|---------------------|
| <i>M^{me} FERRAG Fatiha</i> | <i>MCA</i> | <i>UMMTO</i> | <i>PRESIDENTE</i> |
| <i>M^{me} IBOUKHOULEF Hamida</i> | <i>MCA</i> | <i>UMMTO</i> | <i>ENCADREUR</i> |
| <i>M^{me} BAAZIZ Bahia</i> | <i>MCB</i> | <i>UMMTO</i> | <i>EXAMINATRICE</i> |

Remerciements

Nous tenons à adresser nos vifs remerciements et profonde gratitude à notre enseignante et encadreur Madame «Hamida IBOUKHOULEF» pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter notre réflexion.

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué au succès de notre stage au niveau du laboratoire du centre de recherche et de développement «M^{me} BEGBEG Amel, cheffe de département environnement, M^{me} AMGHAR Fahima et M^r SEDOUL Djamel ingénieurs de laboratoire»

Nous remercions Mr CHAOUCHI, Ahcene, directeur du Laboratoire de Chimie Appliquée et Génie Chimique (LCAGC) de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou ainsi que son personnel, de nous avoir permis l'accès au laboratoire pour réaliser notre travail.

Nos remerciements s'adressent également aux membres de l'équipe des sous produits oléicoles....Nos remerciements les plus vifs s'adressent aussi aux membres du Jury «Mme Ferrag Fatiha», «Mme Baaziz Bahia» et «Mme Iboukhoulef Hamida» d'avoir accepté d'examiner et d'évaluer notre travail.

Nous exprimons également notre gratitude à tous les enseignants qui ont collaboré à notre formation depuis notre premier cycle d'étude jusqu'à la fin de notre cycle universitaire.

On remercie chaleureusement nos familles qui nous ont soutenu et contribué à la concrétisation de notre travail.

A toutes les personnes qui ont contribué au bon déroulement et à l'aboutissement de notre travail.

Remerciements

Nous tenons à adresser nos vifs remerciements et profonde gratitude à notre enseignante et encadreur Madame «Hamida IBOUKHOULEF» pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter notre réflexion.

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué au succès de notre stage au niveau du laboratoire du centre de recherche et de développement «M^{me} BEGBEG Amel, cheffe de département environnement, M^{me} AMGHAR Fahima et M^r SEDOUL Djamel ingénieurs de laboratoire»

Nous remercions Mr CHAOUCHI, Ahcene, directeur du Laboratoire de Chimie Appliquée et Génie Chimique (LCAGC) de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou ainsi que son personnel, de nous avoir permis l'accès au laboratoire pour réaliser notre travail.

Nos remerciements s'adressent également aux membres de l'équipe des sous produits oléicoles....Nos remerciements les plus vifs s'adressent aussi aux membres du Jury «Mme Ferrag Fatiha», «Mme Baaziz Bahia» et «Mme Iboukhoulef Hamida» d'avoir accepté d'examiner et d'évaluer notre travail.

Nous exprimons également notre gratitude à tous les enseignants qui ont collaboré à notre formation depuis notre premier cycle d'étude jusqu'à la fin de notre cycle universitaire.

On remercie chaleureusement nos familles qui nous ont soutenu et contribué à la concrétisation de notre travail.

A toutes les personnes qui ont contribué au bon déroulement et à l'aboutissement de notre travail.

Dédicaces

Je dédie ce travail

A mes très chers parents,

A celle qui m'a arrosé de tendresse et d'espoirs, à ma maman à la source d'amour interminable, à celle que j'aime le plus au monde. Ton affection me couvre, ta bienveillance me guide et ta présence à mes cotés a toujours été ma source de force pour affronter les différents obstacles de la vie.

Papa, tu as toujours été là pour moi, merci de m'avoir donné le peu que tu avais, merci de me protéger et de m'encourager chaque jour.

A mes chères sœurs,

Lynda, tu es la première meilleure amie que j'ai eu, je te remercie pour ton amitié, ta tendresse, ta compréhension, ton amour et ta complicité.

Naima, ma deuxième maman que j'aime tant, merci pour tous les encouragements permanents que tu me procure, merci pour chaque fois que tu m'as poussé vers le haut.

A mon frère Nacer,

Grand merci pour ton soutien tout au long de mes années d'études, ta confiance et ta motivation.

A mes nièces Alicia et Océane, à mon neveu Juba.

A mes amies d'amour Laetitia, et Fatma-Zohra Hamidouchi qui est également ma chère binôme avec qui j'ai réalisé ce travail, merci pour votre soutien et pour votre amour.

Un grand merci à Leila Hamidouchi qui nous a été d'un grand soutien pendant ce travail.

A Syphax,

Qui m'a aidé et supporter dans les moments difficiles, qui m'a soutenu de toutes les manières possibles. Merci pour l'amour, la patience, l'encouragement, la confiance et toutes les belles choses que tu m'offre.

Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allégués, et le fruit de votre soutien infailible,

Merci d'être toujours là pour moi.

Katia

Dédicaces

Grace à Dieu le tout puissant, j'ai achevé la réalisation de ce travail que je tiens très chaleureusement à le dédier à :

A ma chère maman

Quoi que je fasse ou que je dise je ne saurai pas à la hauteur de te remercier comme il se doit, tu m'as encouragé et soutenu tout au long de mon cursus, tes prières m'ont toujours accompagné, que Dieu te protège et te garde pour moi, je t'aime.

A la mémoire de mon père

Que Dieu t'accueille dans son vaste paradis

A mes chères sœurs : Nabila, Nadia, Wassila, Zina, Leila, Meriem

*Pour vos encouragements permanents, et votre soutien moral.
Leila, tu as toujours cru en moi tu m'as toujours aidé je te remercierai jamais assez*

A mes chers frères : AHCEN, Hocine, Sid Ali, Moussa, Abdelmalek

Pour votre appui et votre encouragement, que Dieu vous prodigue succès, santé et longue vie

Moussa, toi qui a été toujours le père dont j'ai rêvé

A mes chers neveux et nièces

Que Dieu vous protège et vous guide vers le bon chemin

A Mes beaux frères et mes belles sœurs

A mon fiancé Idir

Aucun mot, aucune dédicace ne saurait exprimer mon profond amour et mon respect à ton égard. Tu n'as pas cessé de me soutenir, rassuré et de m'encourager, que Dieu te prodigue succès, santé et longue vie.

A toute ma belle famille

***A toutes mes copines : Alicia, Titem (merci d'avoir été toujours là pour moi)
Ouarda, Nadira, Mounia, Ame, Laetitia.***

A mon binôme Katia

Sans qui rien n'aurait été facile, je te souhaite tout le bonheur que tu mérites et la réussite dans ta carrière.

A toutes les personnes que j'aime et qui m'aiment

Fatma-Zohra

Sommaire

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction 1

Partie I : étude bibliographique

Chapitre I : margines

| | |
|---|---|
| 1. Margine | |
| 1.1. Définition | 2 |
| 1.2. Caractéristiques physico-chimiques | 2 |
| 2. Impact des margines sur l'environnement..... | 2 |
| 2.1. Sol | 3 |
| 2.2. Cours d'eau..... | 3 |
| 2.3. Air et paysages..... | 3 |
| 3. Procédés de traitement des margines | 3 |
| 3.1. Traitement physique..... | 3 |
| 3.2. Traitement chimique..... | 4 |
| 3.3. Traitement biologique..... | 5 |

Chapitre II : procédés d'oxydation avancée

| | |
|--|----|
| 1. Définition | 6 |
| 2. Réactivité des radicaux hydroxyles..... | 6 |
| 3. Mécanisme de dégradation par les radicaux hydroxyles..... | 7 |
| 4. Principaux procédés d'oxydation avancée..... | 7 |
| 4.1. Procédés d'oxydation chimique en phase homogène | |
| 4.1.1. Procédés Fenton..... | 7 |
| 4.1.2. Procédés de peroxonation | 8 |
| 4.2. Procédés photocatalytiques en phase homogène | |
| 4.2.1. Couplage peroxyde/ultraviolet (H ₂ O ₂ /UV) | 8 |
| 4.2.2. Photolyse de l'ozone (O ₃ /UV)..... | 9 |
| 4.2.3. Photo-Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV)..... | 9 |
| 4.3. Procédés photocatalytiques en phase hétérogène..... | 9 |
| 4.4. Procédé d'oxydation sonochimique..... | 10 |
| 4.5. Procédés d'oxydation électrochimique..... | 10 |
| 5. Avantages et inconvénients..... | 10 |

| | |
|--|----|
| 6. Chimie des persulfates | 10 |
| 6.1. Mécanisme des réactions de persulfates..... | 12 |
| 6.2. Réactions de dégradation par type d'activation..... | 12 |
| 7. Traitement des eaux usées par les persulfates..... | 13 |

Chapitre III : plan d'expériences

| | |
|--|----|
| 1. Définition | 15 |
| 2. Types des plans d'expériences..... | 16 |
| 3. Etudes quantitatives des facteurs | 16 |

Partie II : étude expérimentale

Chapitre VI : matériel et méthodes

| | |
|---|----|
| 1. Matériel et produits | 19 |
| 2. Méthodes expérimentales | 19 |
| 2.1. Caractérisation de la margine..... | 19 |
| 2.2. Traitement de la margine..... | 23 |

Chapitre V : résultats et discussion

| | |
|--|----|
| 1. Caractérisation physico-chimique de la margine..... | 24 |
| 2. Méthodologie expérimentales..... | 25 |
| 2.1. Facteurs..... | 25 |
| 2.2. Réponses..... | 26 |
| 2.3. Matrices d'expériences- <i>plan d'expérimentation</i> | 27 |
| 2.4. Estimation des effets..... | 27 |
| 2.4.1. Composés phénoliques..... | 30 |
| 2.4.2. Demande chimique en oxygène..... | 36 |
| 2.4.3. Carbone organique total..... | 40 |
| 2.4.4. Demande biochimique en oxygène..... | 40 |

| | |
|-----------------|----|
| Conclusion..... | 41 |
|-----------------|----|

Références bibliographiques

Annexes

Résumé/ abstract

Liste des abréviations

POA : Procédés d'oxydation avancée ;

OH• : Radicaux hydroxyles ;

MES : Matière en suspension ;

MS : Matière sèche ;

MV : Matière volatile ;

DCO : Demande chimique en oxygène ;

DBO₅ : Demande biochimique en oxygène ;

V : Volt ;

ENH : Electrode normal en hydrogène ;

COT : Carbone organique total ;

UV : Rayonnement ultraviolet ;

KHz : Kilo Hertz ;

MHz : Méga Hertz ;

mS : Mili siemens ;

cm : Centimètre ;

g : Gramme ;

l : Litre ;

NTU : [Eng]: Nephelometric Turbidity Units. [Fr] : UTN Unités de turbidité néphalométriques.

Liste des figures

| | |
|--|----|
| Figure 1 : Procédés de traitement des margines | 3 |
| Figure 2 : Principaux procédés d'oxydation avancée | 7 |
| Figure 3 : Etude graphique des effets de la réponse Y1 : taux d'abattement en polyphénols | 30 |
| Figure 4 : Etude graphique des effets de la réponse Y2 : taux d'abattement en DCO..... | 30 |
| Figure 5 : Valeurs des réponses prédites par le modèle en fonction des valeurs expérimentales pour la réponse Y1..... | 32 |
| Figure 6 : Diagramme d'interaction X_1X_2 polyphénols..... | 32 |
| Figure 7 : Diagramme d'interaction X_1X_3 polyphénols..... | 33 |
| Figure 8 : Diagramme d'interaction X_1X_4 polyphénols..... | 34 |
| Figure 9 : Diagramme d'interaction X_2X_3 polyphénols..... | 35 |
| Figure 10 : Diagramme d'interaction X_2X_4 polyphénols..... | 35 |
| Figure 11 : Diagramme d'interaction X_3X_4 polyphénols..... | 36 |
| Figure 12 : Valeurs des réponses prédites par le modèle en fonction des valeurs expérimentales pour la réponse Y2..... | 37 |
| Figure 13 : Diagramme d'interaction X_1X_4 DCO..... | 38 |
| Figure 14 : Diagramme d'interaction X_2X_3 DCO..... | 39 |
| Figure 15 : Diagramme d'interaction X_2X_4 DCO..... | 39 |

Liste des tableaux

| | |
|---|----|
| Tableau I : Avantages et inconvénients des procédés d'oxydation avancée..... | 11 |
| Tableau II : Matériel et produits utilisés..... | 19 |
| Tableau III : Résultats de caractérisation et valeurs limites des normes algériennes des effluents liquides industriels | 25 |
| Tableau IV : Domaine expérimental des facteurs étudiés..... | 27 |
| Tableau V : Valeurs codées et réelles correspondantes des facteurs ainsi que les réponses | 29 |
| Tableau VI : Analyse statistique du taux d'abattement en polyphénols..... | 31 |
| Tableau VII: Analyse statistique du taux d'abattement de la DCO | 37 |

Introduction générale

Depuis des siècles, la production d'huile d'olive se concentre principalement dans les pays du bassin méditerranéen : Espagne, Italie, Turquie, Grèce, Maroc, Algérie... Or il s'avère que ce processus d'extraction d'huile d'olive génère un sous-produit liquide nommé «margine» ou encore «eau de végétation».

Plusieurs méthodes d'extraction ont été développées afin d'extraire un maximum d'huile. Par conséquent, des quantités importantes de margines sont déversées dans la nature, elles sont estimées à environ 3 millions de m³/an [1].

En Algérie, ces effluents ne subissent aucune forme de traitement avant d'être déversés dans les égouts d'assainissement, stockés dans des bassins d'évaporation ou encore épandus directement sur le sol. De nature corrosive, trop chargés en matières organiques, minérales et en polyphénols peu biodégradables, ils posent de sérieux problèmes environnementaux qui se traduisent par le colmatage des sols, la pollution des eaux et le dégagement de mauvaises odeurs.

Ces considérations ont conduit plusieurs chercheurs à l'échelle nationale et internationale à choisir la voie du traitement et de la valorisation des margines pour limiter leur pollution [2]. Ainsi diverses techniques de traitement physique, chimique et même biologique ont été développées et utilisées. Cependant, certaines de ces techniques s'avèrent insuffisantes, d'autres sont souvent coûteuses ou engendrent une pollution secondaire.

L'apparition d'autres méthodes récentes plus adaptées comme les procédés d'oxydation avancée encouragent à chercher d'avantages des solutions pour ce polluant, c'est dans ce contexte que notre travail s'inscrit. L'objectif et l'application des systèmes (S₂O₈²⁻/Fe²⁺) et (S₂O₈²⁻/Cu²⁺) pour réduire les composés phénoliques, la DCO, le COT et la DBO₅ des margines.

Ce travail a été réalisé au laboratoire de chimie appliquée et de génie chimique de l'université de Tizi Ouzou en collaboration avec le centre de recherche et de développement (CRD) de Sonatrach (Boumerdès).

Le mémoire suivant est composé de cinq chapitres,

- Les trois premiers représentent l'étude bibliographique, qui abordent respectivement les margines, les procédés d'oxydation avancée et la méthodologie des plans d'expérience.
- Le quatrième chapitre est réservé à la présentation du matériel et des modes opératoires utilisés.
- Le cinquième chapitre est consacré à la présentation et à la discussion des résultats obtenus, enfin une conclusion générale est dégagée.

Partie bibliographique

Chapitre I

Margines

I. Définition

Les margines sont des effluents liquides générés lors de l'extraction de l'huile d'olive. Généralement 40 à 50% des eaux proviennent du fruit, le reste de l'eau est ajouté pendant la trituration [3].

Les margines se présentent comme un liquide résiduel aqueux de couleur brune rougeâtre à noire avec une forte odeur qui rappelle celle de l'huile d'olive mais avec un goût amer et un aspect trouble, leur pH est acide [4].

II. Caractéristiques physico-chimiques

Les margines contiennent une variété de composés organiques et minéraux (eaux, phénols, glucides, matières azotés, matières grasses...etc) de natures et de concentrations très différentes, cette variation serait dû essentiellement à la variété des oliviers, les conditions climatiques, le procédé d'extraction, le stockage...etc [4].

Les principales caractéristiques des margines sont :

- **L'acidité** : les margines sont très riches en acides organiques, en conséquent ces effluents sont acides avec des valeurs de Ph comprises entre 4 et 5.5 [5].
- **La conductivité électrique** : la conductivité est la mesure de la capacité d'une eau à conduire un courant électrique, cette conductivité est liée à la concentration et à la nature des substances dissoutes. La haute conductivité des margines (entre 5 et 40 ms/cm) revient au salage pratiqué lors de la conservation des olives [5].
- **La demande chimique en oxygène(DCO)** : correspond à la quantité d'oxygène nécessaire à l'oxydation complète de la matière organique des margines. Généralement la DCO moyenne des margines varie entre 7.45 et 68.48 [6].
- **Les matières en suspension** : les margines sont très chargées en MES qui sont dues aux matières organiques et minérales lors du lavage et trituration des olives.
- **Les matières minérales** : sont les éléments minéraux que peut contenir une margine et qui sont généralement : l'azote, le phosphore, le potassium, le magnésium...etc.
- **Les matières volatiles** : les margines sont riches en matières volatiles, ceci est dû à leur forte teneur en matière organique comme les lipides, les polyphénols, les tanins, les acides organiques...etc.
- **Les composés phénoliques** : les margines comptent divers composés phénoliques de structure variable, issus de l'hydrolyse enzymatique des glucides, des esters de la pulpe d'olive au cours du processus d'extraction, leur teneur varie entre 3 et 5 g/L, parfois dépasse 9g/L [7].

III. Impact des margines sur l'environnement

La margine est l'un des effluents les plus polluants des industries agroalimentaires, une fois rejetée dans la nature ou dans un réseau d'égouts sans aucun traitement, cet effluent cause différentes perturbations dans le milieu récepteur tel que :

1. Le sol

Par leur pH acide, les margines peuvent affecter les propriétés du sol et la croissance des végétaux. La microflore bactérienne peut être détruite suite à l'acidification du milieu [8].

L'épandage en continu des sols par les margines peut également être à l'origine d'une réduction de la porosité de sol ce qui réduit la vitesse d'infiltration de l'eau et sa rétention.

2. Cours d'eau

La forte charge organique des margines détruit totalement la faune et la flore aquatique par absorption de tout ou partie de l'oxygène dissous dans l'eau [8].

La dégradation de la qualité des eaux de surface limite leur capacité d'autoépuration naturelle [9].

Les concentrations de phénols dans les margines constituent un risque de pollution important pour les nappes phréatiques qui s'alimentent de ces cours d'eau.

3. Air et paysages

La formation de l'hydrogène sulfureux (H_2S) pendant la fermentation provoque le dégagement d'odeurs désagréables [8]. De plus l'aspect visuel des boues visqueuses engendrées par les margines ne peut être négligé.

IV. Procédés de traitement de la margine

Les procédés de traitement les plus importants permettant l'élimination de la charge polluante des margines sont réunis dans la figure (1) qui suit :

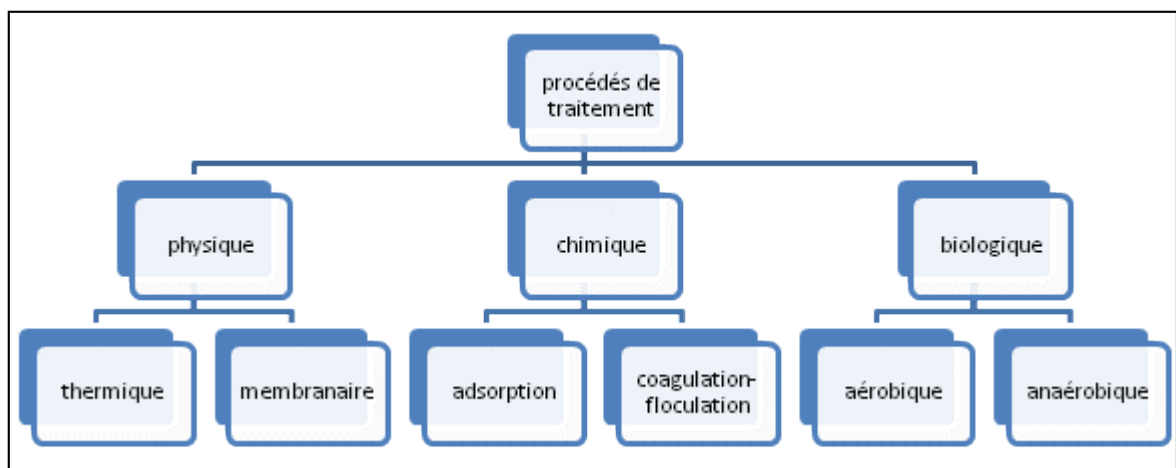


Figure 1 : Procédés de traitement des margines

1. Traitement Physique

Les procédés de traitement physiques des margines sont des opérations de séparation des matières minérale et organique solubles et insolubles de la phase aqueuse [10].

a. Processus thermique

- **Distillation** : c'est la récupération des composants aromatiques et phénoliques et des solutions de glucides [8].
- **Evaporation naturelle** : cette technique peut être mise en œuvre en stockant simplement les effluents à traiter dans des bassins, ou y incorporant un système de circulation des effluents permettent d'améliorer les performances du processus naturel d'évaporation [8].
- **Evaporation forcée** : c'est un procédé qui consiste à introduire des panneaux évaporatifs au niveau des bassins de stockage des margines pour faciliter leur épuration [8].
- **Incinération** : est une méthode qui consiste en une combustion par des technologies et des températures qui varient selon la nature du déchet, mais paraît moins appropriée au traitement des margines faute de leur composition en eau.

b. Techniques membranaires

- **Filtration et ultrafiltration** : ces techniques se basent sur l'utilisation de membranes pour séparer les substances dissoutes selon la taille des particules.
- **Osmose inverse** : l'osmose inverse se repose sur un système de filtrage très fin qui ne laisse passer que les molécules d'eau.
- **Electrodialyse** : est un processus qui assure une extraction des ions suffisamment ionisés d'une solution.

2. Traitement chimique

- **Adsorption** : l'adsorbant le plus communément utilisé pour éliminer les polluants organiques des eaux résiduaires est le charbon actif [11].

Mais étant donné le coût d'achat et de régénération de cette matière son utilisation a été limitée à l'élimination des substances non polaires.

- **Coagulation floculation** : cette technique est l'une des plus efficaces pour éliminer les matières en suspension et colloïdales en utilisant des coagulants comme la chaux et les sulfates d'aluminium ou encore des produits tensioactifs, cette technique est généralement utilisée après un traitement biologique.

3. Traitement biologique

- **Traitement aérobie (avec oxygène)**: plusieurs auteurs ont recommandé une dilution avant d'envisager un traitement aérobie sur les margines, et cela pour leur charge élevée en matière organique. ce type de traitement peut être effectué soit par cultures pures de micro-organismes ou par culture mixte.

- **Traitement anaérobie (sans oxygène)** : cette charge en matière organique contenue dans les effluents des huileries d'olive nécessite souvent une digestion anaérobie. Des études ont démontré que cette dernière permet une réduction de DCO de l'ordre de 70 à

85 % et présente l'avantage de produire du méthane et de limiter le dégagement de mauvaises odeurs [12].

Chapitre II

Procédés d'oxydation avancée

C'est dans l'intention de développer des techniques de traitement rapides, moins onéreuses et plus adaptées aux composés organiques réfractaires et/ou toxiques que les procédés d'oxydation avancée (POA) ont vu le jour.

I. Définition

Les procédés d'oxydation avancée ont été définis en 1987 par Glaze comme «des procédés de traitement des eaux à des températures et pression ambiantes », dont lesquels les composés organiques thermodynamiquement instables sont éliminés. Ces procédés sont des méthodes efficaces pour atteindre un haut degré d'oxydation faisant appel à des intermédiaires radicalaires, particulièrement les radicaux hydroxyles HO \cdot .

Le principe commun de ces procédés est de générer directement dans le milieu (in situ) des entités appelées radicaux libres qui sont des intermédiaires radicalaires très réactifs. Ces entités sont : le radical hydroxyle HO \cdot , l'ion radical superoxyde O $_2^{\cdot-}$, l'ion ozonide O $_3^{\cdot-}$, le radical hydroperoxyde HO $_2^{\cdot}$ et le radical HO $_3^{\cdot}$ [10].

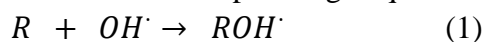
Les radicaux hydroxyles sont parmi les oxydants connus les plus puissants avec un potentiel redox de 2.73 V/ENH en solution acide. En milieu alcalin, ces radicaux existent sous leur forme basique conjuguée : le radical anion oxygène O $^{\cdot-}$. Ce dernier réagit plus lentement que HO \cdot .

II. Réactivité des radicaux hydroxyles

Les réactions d'oxydation impliquant les radicaux hydroxyles en présence de substrats organiques (en milieu aqueux) sont principalement des réactions d'addition électrophile et des réactions d'abstraction d'hydrogène.

La génération des espèces radicalaires est souvent accompagnée par des réactions en chaîne incluant les étapes d'initiation, de propagation et de terminaison. La réaction de propagation permet de générer de nouvelles espèces radicalaires participant également à l'oxydation des polluants. Cependant, ces espèces intermédiaires sont moins réactives que les radicaux hydroxyles [13].

1^{er} cas : addition du radical OH \cdot sur le composé organique R :



2^{ème} cas : élimination d'un atome d'hydrogène

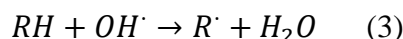


Dans les deux cas, des radicaux organiques se forment. Ces derniers peuvent par la suite réagir avec d'autres radicaux (réaction de terminaison) ou encore réagir avec un autre oxydant moléculaire en solution (réaction de propagation).

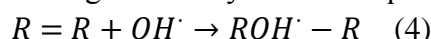
III. Mécanisme de dégradation par les radicaux hydroxyles

L'attaque des radicaux hydroxyles sur les composés organiques et minéraux se fait selon les modes suivants :

- Arrachement d'un atome d'hydrogène (déshydrogénation) : Ce type de mécanisme est réalisé sur les chaînes hydrocarbonées saturées sur lesquelles se créent des sites radicalaires. Ce processus mène à la rupture homolytique d'une liaison C-H (Réaction 3).



- Addition sur une double liaison éthylénique ou aromatique (hydroxylation) : Cette addition donne naissance à des radicaux hydroxy alkyles par une addition sur une chaîne linéaire éthylénique lorsqu'il s'agit d'un noyau aromatique (Réaction 4).



- Transfert d'électrons : Ce phénomène d'oxydation conduit à l'ionisation de la molécule. Ce mode d'action ne s'observe pas souvent avec les composés organiques (Réaction 5).



IV. Principaux procédés d'oxydation avancée

Les POA offrent différentes possibilités pour la formation des radicaux hydroxyles: l'activation peut être de nature catalytique, électrochimique et/ou photochimique. La figure (2) présente une classification simplifiée des POA [13].

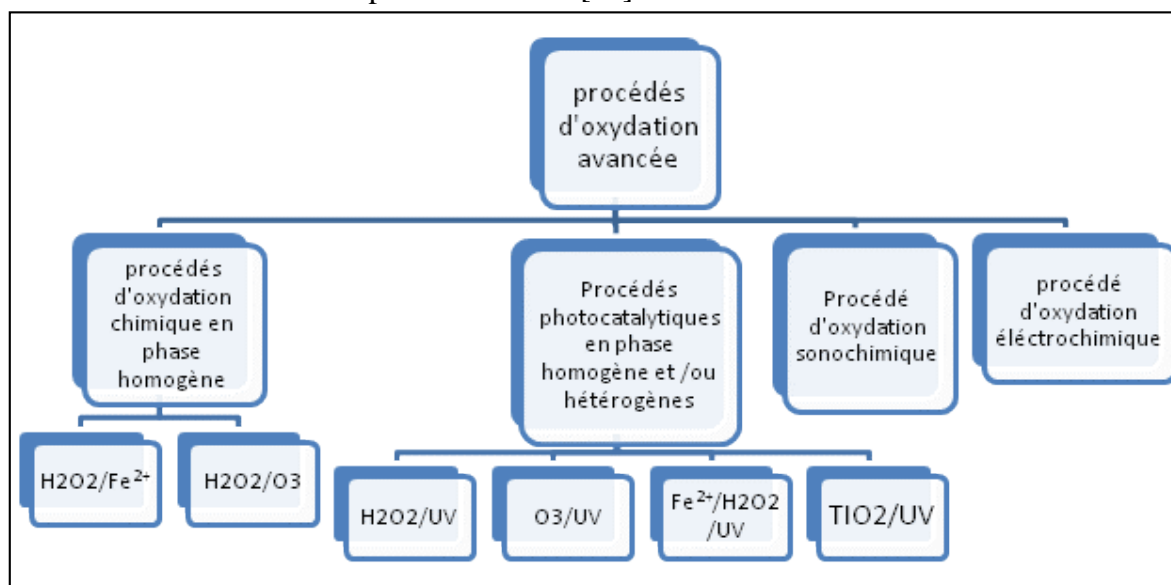


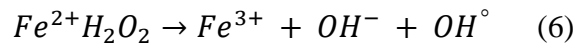
Figure 2 : Principaux procédés d'oxydation avancée

1. Procédés d'oxydation chimique en phase homogène

a. Réaction de Fenton (système H₂O₂ /Fe²⁺)

La réaction de Fenton correspond au système d'oxydation radicalaire le plus connu. Il permet d'éliminer une grande variété de polluants en solution. Ce procédé consiste à initier

des réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) par des sels ferreux ou ferriques pour un pH acide afin de produire des radicaux hydroxyles selon la réaction 6:



Par des réactions d'oxydoréduction, les radicaux hydroxyles produits peuvent dégrader les polluants dissous dans l'effluent à traiter (réactions 1 et 2).

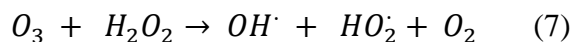
L'efficacité de réactif Fenton pour le traitement des effluents dépend de plusieurs facteurs. Ces paramètres ont été cités dans plusieurs travaux, dont les principaux sont : le pH, la concentration en Fe^{2+} , la concentration en H_2O_2 , la concentration initiale des polluants et la température.

Goel et al [14], ont étudié l'efficacité du réactif de Fenton (H_2O_2/Fe^{2+}) pour la dégradation du naphthalène présent dans les eaux brutes destinées à la consommation humaine. Les essais ont été effectués à différents pH (4.0 et 7.0) en utilisant l'action combinée peroxyde/fer ferreux en imposant différentes concentrations de réactifs, ou encore, en utilisant l'action seule du peroxyde. Les meilleurs résultats ont été enregistrés grâce à l'action combinée peroxyde/fer ferreux [13].

Rivas et al [15], ont montré qu'à une température égale à $50^\circ C$, l'application du système $Fe(II)/H_2O_2$ sur des margines dix fois diluées conduit à une réduction de la DCO et de composés phénoliques de 70 et 55% respectivement en 4 heures de réaction.

b. Procédé de peroxydation H_2O_2/O_3

Le procédé repose sur le couplage de l'ozone et le peroxyde d'hydrogène. Ce procédé est plus efficace que l'ozonation seule, car le peroxyde d'hydrogène a pour but d'accélérer la décomposition de l'ozone dans l'eau, générant ainsi plus de radicaux hydroxyles selon la réaction 7 [13] :



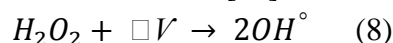
Le peroxyde d'hydrogène couplé à l'ozone est performant pour éliminer les micropolluants ou composés toxiques (pesticides, hydrocarbures, etc.) présents dans les eaux potables, les eaux résiduaires industrielles ou les nappes phréatiques [13].

L'application de ce procédé par **Lee** [16] sur des eaux polluées conduit à un abattement de la DCO de 62% en deux heures de traitement alors qu'avec l'ozonation seule, cette réduction était de 54%.

2. Procédés photocatalytiques en phase homogène

a. Couplage peroxyde/ultraviolet (H_2O_2/UV)

Le peroxyde d'hydrogène subit une photolyse à une longueur d'onde comprise entre 200 et 300 nm, ce qui provoque la rupture de la liaison O-O de la molécule H_2O_2 , ce qui conduit à la formation de radicaux hydroxyles selon la réaction 8 [13] :

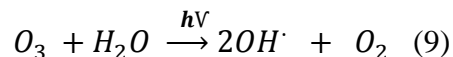


Les radicaux générés lors de la réaction précédente vont participer à la décomposition du peroxyde d'hydrogène par des réactions secondaires [13].

Ce type de couplage a pour la plupart été employé pour l'élimination des composés organochlorés volatils [13].

b. Photolyse de l'ozone (O₃/UV)

La photolyse d'ozonation est utilisée pour éliminer les composés organiques dans les eaux ou des effluents industriels. Ce procédé est capable de réduire la DCO des margines. Plusieurs études ont montré que pour améliorer la réactivité de l'ozone vis-à-vis des composés organiques, on peut soit augmenter le pH du milieu, soit l'irradier avec l'UV à 254 nm [10]. Ces réactions conduisent à la production de radicaux libres selon la réaction 9 :



Bani Salameh et al [17], ont étudié différents procédés combinés pour le traitement avec des margines, y compris l'oxydation avancée par UV et/ou O₃ (homogène) et la biodégradation aérobie. Les résultats ont montré que pour le traitement O₃ en une étape et le traitement O₃/UV en deux étapes, la DCO reste élevée, alors que la combinaison de l'oxydation avancée par UV/O₃ suivie du processus de biodégradation aérobie a permis d'obtenir des taux d'abattement de la DCO de 91%.

c. Photo-Fenton (Fe²⁺/H₂O₂/UV)

Le système photo-Fenton est basé sur le procédé de Fenton couplé à l'irradiation UV, cette dernière permet une augmentation considérable de la vitesse de formation des radicaux OH· d'une part, par la réaction de Fenton et par la réduction de fer ferrique d'autre part.

En 2018, **Ltaïef et al** [18], ont étudié le potentiel catalytique de la pyrite extraite (FeS₂) et la chalcopirite (CuFeS₂) dans l'oxydation photo-Fenton des composés phénoliques présents dans les margines (tyrosol, acide vanillique, acide caféique, acide coumarique et acide férulique). Le photo-Fenton a été favorisé par une LED UV de forte intensité (longueur d'onde d'émission maximale de 395 nm). Les résultats ont révélé que la chalcopirite était un catalyseur approprié pour ce procédé, car un appauvrissement total des composés phénoliques a été observé avec une élimination de 98 % du COT.

3. Procédés photocatalytiques en phase hétérogène

Ce fait partie des procédés étudiés ces dernières années. Son application à grande échelle continue de se développer.

L'entité qui absorberait la lumière est un semi-conducteur caractérisé par une bande interdite relativement faible. Plusieurs photocatalyseurs ont été testés, l'oxyde de titane TiO₂ est le plus utilisé, car il présente une stabilité photochimique et une activité photocatalytiques dans un large domaine de pH. Il a permis la dégradation d'une large gamme de molécules organiques notamment des colorants [19].

4. Procédé d'oxydation sonochimique :

Une nouvelle technologie développée par plusieurs chercheurs s'est avérée être une alternative intéressante pour détruire divers polluants organiques. Le processus sonochimique est une aubaine pour le traitement des eaux usées de fait de la capacité à réduire la charge polluante par un rayonnement ultrasonore. La technologie est basée sur l'utilisation de ces rayonnements pour activer des réactions chimiques, générant des radicaux hydroxyles dans l'eau avec des fréquences sonores de 20 kHz et 1 MHz [20].

De nombreuses études ont montré l'efficacité des procédés d'oxydation sonochimique pour dégrader certains composés organiques présents dans les eaux usées. **Berlan et al** [21], ont efficacement éliminé le phénol à la fréquence de 541 kHz en formant par oxydation des composés intermédiaires (hydroquinone et catéchol) puis en attaquant ceux-ci jusqu'à minéralisation complète [13].

L'association des ultrasons au système H_2O_2/Cu pour le traitement des margines a donné de bons résultats. Une dégradation de $74.14 \pm 0.20\%$ en composés phénoliques et une décoloration de l'ordre de $91.66 \pm 0.20\%$ ont été trouvées pour une concentration en H_2O_2 égale à 12M pour un temps de sonification égale à 40 min [10].

En 2018, **Sivagami et al** [22], ont étudié le traitement, par combinaison de l'ultrason et le réactif de Fenton, d'une boue huileuse déversée à partir d'une industrie pétrolière près de Chennai (Inde). Le couplage des deux techniques abouti à une efficacité d'élimination des hydrocarbures pétroliers de 84.25%.

5. Procédé d'oxydation électrochimique

L'objectif principal de cette technique est de minimiser la quantité de réactifs chimiques en produisant les oxydants directement dans le milieu par voie électrochimique [20]. Cette technique traite également des solutions aqueuses chargées en matière organique, soit sous forme d'un prétraitement pour transformer les composés réfractaires en produits biodégradables, ou soit comme traitement final pour minéraliser complètement les composés organiques [13].

V. Avantages et inconvénients des POA

Les différents POA présentent des avantages mais également des inconvénients. Le tableau I regroupe les principaux procédés et montre leurs avantages et inconvénients.

Tableau I : Avantages et inconvénients des procédés d'oxydation avancée

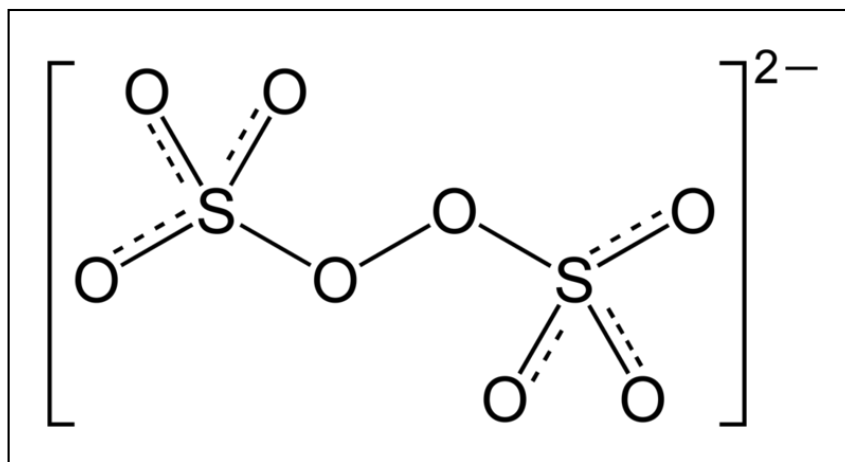
| Procédé | Avantage | Inconvénient |
|----------------------------------|--|--|
| <i>Fenton</i> | <ul style="list-style-type: none"> ✓ Efficace dans multiples application ; ✓ Simple utilisation ; ✓ Technologie mature ; | <ul style="list-style-type: none"> ✓ Nécessite un pH acide ; ✓ Génère dans certains cas des résidus métalliques qu'il faut éliminer ; ✓ Nécessite une étape de récupération du catalyseur ; |
| <i>Photocatalyse</i> | <ul style="list-style-type: none"> ✓ Fonctionnement simple ; ✓ Actif sur un large spectre de molécules ; ✓ Possibilité de fonctionnement à la lumière visible ; | <ul style="list-style-type: none"> ✓ Courte durée de vie des lampes UV ; ✓ Coûts de fonctionnement élevé ; ✓ Génération de sous-produits ; |
| <i>Peroxonation</i> | <ul style="list-style-type: none"> ✓ Simple production de OH· ; ✓ Temps de traitement réduit ; ✓ Efficacité bactéricide ; | <ul style="list-style-type: none"> ✓ O₃ peu soluble dans les solutions aqueuses ; |
| <i>Procédés électrochimiques</i> | <ul style="list-style-type: none"> ✓ Action directe ou indirecte du courant électrique [13] ; ✓ Elimination efficace des composés organiques [13] ; | Efficacité de courant diminue au cours du traitement [13] ; |
| <i>Sonochimie</i> | <ul style="list-style-type: none"> ✓ Aspect non polluant ; ✓ Facilité d'automatisation ; ✓ Excellent transfert de masse [13]. | <ul style="list-style-type: none"> ✓ Procédé coûteux ; ✓ très sensible aux caractéristiques de l'effluent. |

VI. Chimie des persulfates

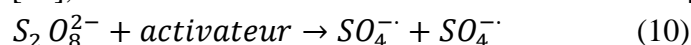
Le persulfate (PS), connu également comme peroxydisulfate ou peroxodisulfate, est un peroxyde de sulfate avec la structure chimique de Lewis.

L'oxydation chimique est une technique utilisée pour la dégradation des polluants en utilisant des oxydants chimiques forts, comme le persulfate, le peroxyde d'hydrogène, le permanganate et l'ozone. Récemment, on note un intérêt croissant pour le persulfate comme agent oxydant afin de traiter une large gamme de contaminants environnementaux.

Le persulfate ($S_2O_8^{2-}$) est disponible sous forme de sels d'ammonium, de potassium et de sodium. Il possède une masse molaire de 192g/mol et il se présente sous forme de petits cristaux solides de couleur blanche.



Le persulfate de potassium ($K_2S_2O_8$) se dissocie dans l'eau pour former l'anion persulfate ($S_2O_8^{2-}$) puis l'anion sulfate (SO_4^{2-}). L'activation du persulfate provoque la génération de radicaux $SO_4^{\cdot-}$ qui sont des oxydants plus puissants, pouvant dégrader d'avantage de composés organiques ($E^\circ = 2.6 \text{ V/ENH}$). L'activation du persulfate peut se faire par plusieurs méthodes dont on cite : l'activation par la lumière, les électrons, les métaux de transition ou la chaleur [23], un radical sulfate se forme selon la réaction 10 [24].



1. Mécanismes des réactions de persulfate

La chaleur, la lumière UV et les ultrasons transmettent de l'énergie à l'anion persulfate, ce qui entraîne le clivage de la liaison peroxyde et la formation de deux radicaux sulfate. Alternativement, le persulfate peut subir une réaction d'oxydoréduction avec un donneur d'électron à partir d'un métal de transition ou la radiolyse de l'eau, générant un seul radical sulfate.

2. Réactions de dégradation par type d'activation

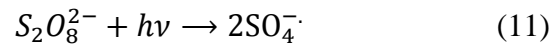
Sans activation, l'anion persulfate réagira avec certains produits chimiques organiques, mais le degré d'élimination est inférieur à celui obtenu en utilisant le persulfate activé en raison du potentiel d'oxydation inférieur de l'anion persulfate [24].

a. Activation par la chaleur

Le persulfate forme deux radicaux sulfate par scission de la liaison peroxyde résultant de l'absorption d'énergie thermique. L'énergie d'activation de la réaction est de 119-129 kJ mol⁻¹, 134-139 kJ mol⁻¹, et 100-116 kJ mol⁻¹ dans des conditions neutres, basiques et acides respectivement [24].

b. Activation par la lumière UV

Le persulfate peut être également activé via la lumière UV par la scission homolytique de la liaison O-O, formant les radicaux sulfates selon la réaction 11 :



Avec l'activation UV, la longueur d'onde la plus couramment utilisée est de 254 nm [24].

c. Activation par les métaux

Le persulfate peut être activé par le transfert d'un électron en utilisant des métaux tels que l'argent, le cuivre, le fer, le zinc, le cobalt et le manganèse formant ainsi les radicaux sulfates.

- **Le fer**, le métal le plus utilisé, est un activateur efficace, relativement non toxique, respectueux de l'environnement et plus rentable que les autres métaux de transition. Le Fer ferreux réagit avec le persulfate pour former le radical sulfate avec une énergie d'activation de 50,23 kJ mol [25].

- **Le cuivre** est parmi les métaux de transition qui sont susceptibles de catalyser la réaction de décomposition de H₂O₂. C'est l'un des systèmes complexes employés pour la dégradation d'une large gamme de molécules organiques comprenant la lignine, les hydrocarbures aromatiques, le BTEX, les colorants synthétiques et les margines.

L'avantage principal de ce système est son efficacité dans un grand intervalle de pH, ce qui est important pour le traitement des margines (pH compris entre 4 et 5.5) [10].

VII. Traitement des eaux usées par les persulfates

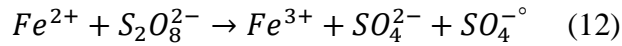
Des applications spécifiques dans le traitement des eaux usées, y compris les rejets industriels et les lixiviats de décharge ont été étudiées. Il a été démontré que le persulfate activé par la chaleur des micro-ondes à 85 °C élimine 79.4 % du COT du lixiviat de décharge mature en 30 min. Le système d'activation au persulfate a permis d'éliminer 62% de la demande chimique en oxygène du lixiviat de décharge. L'élimination de l'ibuprofène des solutions aqueuses à l'aide de persulfate activé par la chaleur suggère que ce procédé peut être capable de traiter de petits volumes d'effluents concentrés provenant d'hôpitaux ou de fabricants de produits pharmaceutiques [24].

- **Procédé Fenton et Fenton like pour le traitement des margines**

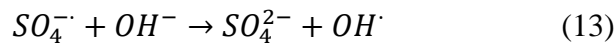
Au cours des dernières années, les procédés d'oxydation avancée à base de radicaux sulfates (SR-AOP) ont fait l'objet d'une attention considérable en raison de leur grande polyvalence et de leur efficacité en matière de désinfection et de décontamination [26].

L'ajout de peroxydisulfate de potassium dans le traitement de la margine est bénéfique pour la dégradation et la minéralisation car celui-ci produit des radicaux sulfate (SO_4^{2-}) qui sont des espèces oxydantes puissantes qui réagissent ensuite avec H_2O pour libérer les radicaux $OH\cdot$ qu'à leur tour sont responsables de la dégradation de la matière organique.

Fe²⁺/S₂O₈²⁻: Fe²⁺ est un métal de transition couramment utilisé pour l'activation chimique du persulfate [28] selon la réaction 12 :

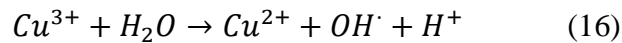
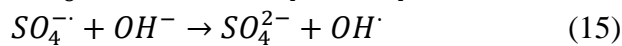
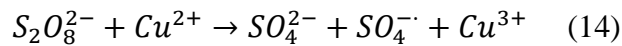


Le radical $OH\cdot$ peut également être produit en solution aqueuse et en présence de $SO_4^{\cdot-}$ [28] par:



Liang et al [25], ont suggéré que le $SO_4^{\cdot-}$ prédomine dans des conditions acides et le $OH\cdot$ dans des conditions de température élevée [28].

Cu²⁺/S₂O₈²⁻: Sulfure de cuivre CuS a été utilisé pour la dégradation photocatalytique des contaminants. Il a été prouvé qu'il possède une haute efficacité en tant que réactifs de type Fenton [29]. Ce système a indiqué que $S_2O_8^{2-}$ pourrait être activé par Cu^{2+} former le radical sulfate et l'ion Cu^{3+} (réactions 14-16). Ce dernier est instable, et conduit à la formation des radicaux hydroxyles [29].



Chapitre III

Plan d'expériences

Afin d'éviter le coût et la complexité de l'expérimentation aveugle, il fallait mettre en place une stratégie pour projeter, sélectionner ou établir le plus petit nombre d'expériences de tel sorte à obtenir les informations requises de la manière la plus efficace et la plus précise.

Pour cela, les plans d'expériences suggèrent une variation de plusieurs facteurs selon des règles d'organisation précises [10].

I. Définition

Un plan d'expérience consiste en une méthode de planification d'une suite d'essais afin de déterminer avec un minimum d'essais et un maximum de précision l'influence des différents facteurs de conception ou de traitement d'un produit.

Pour s'introduire à ces plans d'expériences, un vocabulaire bien précis doit être défini :

- **Facteur** : un facteur est une grandeur physique ou chimique, modifiable ou contrôlable pour l'expérimentateur [10]. La valeur donnée à un facteur pour réaliser une expérience est appelée niveau, le concept fait généralement varier le facteur entre deux niveaux : un niveau bas (-1) et un niveau haut (+1) [30].
- **Réponse** : une réponse est la grandeur physique observée dans l'étude d'un phénomène, la valeur d'une réponse ne peut être modifiée que de manière indirecte en variant les facteurs [30].
- **Variables codées** : comme les variables naturelles ne peuvent pas toutes être exprimées dans le même système d'unités, la comparaison de leurs effets est quasi-impossible. Pour cela elles sont transformées en variables codées sans dimensions.
- **Variables centrées réduits** : soit A, la variable naturelle dont le niveau bas (A₋), le niveau (A₊) correspond à la variable normée (-1) et (+1) respectivement.

La valeur centrale au milieu du domaine est :

$$A_0 = \frac{A_+ + A_-}{2}$$

On introduit également la notion de pas :

$$pas = \frac{A_+ - A_-}{2}$$

Le passage des variables d'origine A aux variables codées notées est donnée par :

$$X = \frac{A - A_0}{pas}$$

- **Domaine expérimentale** : le domaine expérimental présente la combinaison des niveaux de variation de chaque facteur, les informations provenant des résultats ne seront valables que dans ce domaine [30].
- **Matrice d'expérience** : est un objet mathématique qui représente l'ensemble des expériences à réaliser, toujours écrite sous forme codées, et constituée de N lignes (nombres d'expériences) et K colonnes (nombres de facteurs) [10].

- **Plan d'expérimentation** : c'est la traduction de la matrice d'expérience en une matrice avec des variables naturelles, directement utilisable par l'expérimentateur [10].
- **Méthodologie d'expérience** : les étapes à suivre sont les suivantes :
 - Définition de l'objectif ;
 - Choix des réponses expérimentales ;
 - Choix des facteurs et de leur domaine ;
 - Etablissement de la stratégie ;
 - ✓ Construction de la matrice d'expériences ;
 - ✓ Construction du plan d'expérimentation ;
 - ✓ Expérimentation ;
 - ✓ Calcul des estimations.
 - Interprétation des résultats.

II. Types des plans d'expériences

Quatre types de plans ont été caractérisés selon l'objectif souhaité :

- **Criblage des facteurs** : permet de déterminer rapidement parmi les facteurs influents ceux qui le sont réellement,
- **Recherche exploratoire** : Il s'agit du cas où nous ne connaissons presque rien sur le domaine. La MRE offre des techniques permettant de cadrer la démarche pour éviter de travailler de façon anarchique,
- **Etude quantitative des facteurs** : la méthodologie de la recherche expérimentale permet d'avoir les informations désirées avec un minimum d'essais. Elle fait aussi apparaître les interactions entre les facteurs qui sont complètement ignorées dans la stratégie classique [30],
- **Etude quantitative des réponses** : cette stratégie correspond à la modélisation du phénomène sous la forme d'une relation empirique qui permet de déterminer la valeur de la réponse en tout point du domaine expérimental sans qu'on soit obligé de faire l'expérience. Ainsi, l'expérimentateur peut accéder à la zone la plus intéressante du domaine [30].

III. Etude quantitative des facteurs

Dans cette étude on s'intéressera à l'effet des facteurs ainsi qu'à l'effet de leurs interactions sur la (les) réponse (s) choisie (s) car les facteurs ne sont pas indépendants.

Matrice factorielle complète 2^k

- **Matrice d'expérience** : traduit les niveaux à assigner à chaque facteur pour chacun des essais. Dans ce type de plan, chaque facteur prend deux niveaux (-1) et (+1). Le nombre d'expériences à réaliser est $N=2^k$ où k : est le nombre de facteurs. La matrice d'expérience est construite suivant l'algorithme de Yates comme suit :
 - toutes les colonnes commencent par (-1) ;
 - on alterne les (-1) et les (+1) toutes 2^{j-1} lignes pour la $j^{\text{ème}}$ colonne ;

-on ajoutera ensuite une ou plusieurs colonnes pour reporter les réponses [10].

- **Matrice des effets** : la matrice des effets sert à calculer les coefficients du modèle, et s'obtient en ajoutant à gauche de la matrice d'expérience une colonne ne contenant que des (+1) correspondant à la variable fictive X_0 , les autres colonnes qui correspondent aux interactions des différents facteurs s'obtiennent en effectuant le produit ligne à ligne des colonnes des facteurs correspondants (voir annexe 5).
- **Modèle polynomiale** : Pour déterminer les effets principaux des facteurs étudiés et des interactions entre ces facteurs, nous utiliserons un modèle polynomiale du premier degré a été utilisé comme suit :

$$Y = b_0 + \sum b_i X_i + \sum b_{ij} X_i X_j$$

Avec :

Y : Réponse mesurée,

X_i : Niveau du facteur i,

$X_i X_j$: le niveau de l'introduction entre les facteurs i et j,

b_0, b_i, b_{ij} : les coefficients du modèle calculés,

Dans ce modèle, les interactions d'ordre supérieur sont négligées.

- **Calcul des coefficients** : b_0 est la moyenne de toutes les réponses mesurées, Les b_i et les b_{ij} sont calculés comme suit :

Exemple :

$$b_1 = \frac{1}{N} (-y_1 + y_2 - y_3 + y_4 - y_5 + y_6 - y_7 + y_8 - y_9 + y_{10} - y_{11} + y_{12} - y_{13} + y_{14} - y_{15} + y_{16})$$

- **Analyse des résultats** : Les estimations des b_j et les écart-types sont calculées par Excel. Pour identifier les effets principaux et les interactions entre les facteurs, nous devons calculer l'écart-type, le t de Student pour chaque coefficient.

On introduit :

- Les résidus (e_i)** : l'écart entre les valeurs expérimentales et les valeurs théoriques calculées :

$$e_i = y_{exp} - y_{calc}$$

Y_{exp} : valeur expérimentale de la réponse

Y_{calc} : valeur calculée de la réponse par le modèle

- Estimateur (S^2)** : l'estimateur est donné par la relation :

$$S^2 = \frac{\sum e_i^2}{N - P}$$

Avec :

N : nombre d'expériences

P : nombre de constantes du modèle

c. **Variance (var)** : la variance est donnée par la relation :

$$\mathit{var}(b_i) = \sigma^2 = \frac{s^2}{N} \text{ avec } \sigma: \text{Ecart type}$$

d. **Ecart type (σ)** : est connu comme :

$$\sigma = \sqrt{\mathit{var}(b_i)}$$

Le t expérimental pour chaque coefficients est donné par :

$$t_{exp} = \frac{|b_i|}{\sigma}$$

Connaissant le nombre de degré de liberté (ddl), on calcule le t critique en utilisant la loi de Student pour un risque α de 5%.

Nous considérons que :

Si $t_{exp} > t_{crit}$ l'effet est significatif

Si $t_{exp} < t_{crit}$ l'effet est non significatif.

- **Coefficient de détermination (R^2)**: modèle théorique est d'autant proche des réponses expérimentales lorsque le coefficient de détermination est proche de 1. Le coefficient est donné par :

$$R^2 = 1 - \frac{(y_{exp} - y_{calc})^2}{(y_{exp} - y_{moy})^2} \text{ avec}$$

Y_{exp} : Valeur expérimentale de la réponse,

Y_{calc} : Valeur calculée de la réponse,

Y_{moy} : Valeur moyenne de la réponse.

Partie expérimentale

Chapitre IV

Matériel et méthodes

Dans ce chapitre, on décrit le matériel utilisé et les méthodes suivies lors des procédés expérimentaux.

I. Matériels et produits

La liste des matériels et des produits utilisés durant ce travail est présentée dans le tableau I:

Tableau II : Matériel et produits utilisés

| Matériels | Produits |
|---|--|
| Béchers , Fioles de : 100, 250,1000ml, Creuset en porcelaine, Verre de montre, Spatule, Entonnoir, Pissette, Epruvettes Tubes à essais, Pipette à volumes variable, Pro-pipettes (0.5 ,1ml), Embouts de pipette, Tubes de 20ml, Kits à DCO, COT, indicateurs de pollution. | Peroxosulfate $S_2O_8^{2-}$ (0.05M ; 0.1M), Sulfate ferreux $FeSO_4$ (0.5M), Sulfate de cuivre $CuSO_4$ (0.5M), Solution saturée de carbonate de sodium Na_2CO_3 , Acide gallique $C_7H_6O_5$, Réactif de Folin-Ciocalteu, Eau distillée, Hydroxyde de sodium $NaOH$, Inhibiteur de nitrification. |

II. Méthodes expérimentales

1. Caractérisation de la margine

Dans une étude expérimentale d'un composé, c'est nécessaire de définir ses caractéristiques, afin de cerner sa nature et de pouvoir adapter au mieux nos expériences. Dans ce cas, cette étude portera sur les margines issues des huileries d'olive. Vu leurs compositions complexes, plusieurs analyses physico-chimiques ont été sélectionnés, à savoir : l'acidité (pH), la matière en suspension (MES), la matière sèche (MS), la matière volatiles (MV), le taux de cendre, la demande chimique en oxygène (DCO), les composés phénoliques et le carbone total (COT). Une analyse biochimique telle que : la demande biologique en oxygène (DBO5) ainsi que différents indicateurs de pollution comme les phénols, l'ammonium et les nitrates.

a. Acidité

Le pH ou le potentiel hydrogène permet d'évaluer la concentration de l'ion hydrogène dans une solution. Cette grandeur mesure le caractère acide ou basique d'une solution

aqueuse. Le pH des margines a été déterminé à l'aide d'un pH-mètre de paillasse HANNA INSTRUMENT.

La mesure de pH est faite pour deux échantillons de marge brute non diluée. Après l'étalonnage de pH-mètre, l'électrode de mesure est plongée dans un bécher contenant un volume de 20ml de marge ensuite la valeur est notée.

b. Conductivité

La conductivité électrique constitue un indice de salinité des différents produits organiques. La conductivité des margines étudiées a été déterminée à l'aide d'un conductimètre de marque METTLER TOLEDO SEVEN2GO PRO. La mesure de la conductivité est faite pour un échantillon de marge filtrée. Après avoir rincé la sonde du conductimètre, elle a été plongée dans un bécher contenant 20 à 30 ml de marge destinée pour l'analyse. La marge a été agitée afin que la concentration ionique entre électrodes soit identique à celle du liquide, ensuite la valeur de la conductivité et la température ont été enregistrées.

c. Turbidité

La turbidité désigne la teneur d'une eau en particules en suspension. la turbidité a été mesurée en unités de turbidité néphalométriques (NTU) à l'aide d'un turbidimètre. Cet instrument envoie un rayon lumineux (rayon incident) à travers un échantillon d'eau ensuite mesure l'intensité de la lumière dispersée à un angle de 90° par rapport au trajet de la lumière incidente. La turbidité est déterminée à l'aide d'un turbidimètre de marque HACH 2100 N. Après l'avoir étalonner avec de l'eau distillée et le rincer avec la marge, la cuve de mesure a été rempli avec l'échantillon, une lecture a été effectuée.

d. Matière en suspension (MES)

Les matières en suspension sont déterminées par centrifugation d'un volume de 20 ml de margines à 8000 tours/mn pendant 20 minutes. Le culot est mis dans une coupelle en porcelaine préalablement pesée puis séchée à l'étuve à 105°C pendant 24 heures. La différence entre le poids de l'échantillon séché et celui de la coupelle détermine le taux de MES. Il est exprimé en g/l. Dans le but de vérifier la reproductibilité, l'expérience est répétée 3 fois.

e. Matière sèche (MS)

La matière sèche représente le produit résultant de la déshydratation d'un composé solide ou liquide. A l'aide d'une balance, la masse du creuset vide est pesée m_0 . Par la suite 10 ml de marge est introduite, pesés l'ensemble puis l'ensemble est mit dans une étuve à 105°C pendant 24 h afin d'obtenir un poids constant. Après refroidissement, le creset est de nouveau pesé m_1 . La détermination de la matière sèche est donnée par la relation ci-dessous. Dans le but de vérifier la reproductibilité, l'expérience est répétée 3 fois.

$$MS = \frac{m_1 - m_0}{V} \cdot 1000$$

MS: matière sèche en g/l.

m_0 : masse du creuset vide en g.

m_1 : masse du creuset avec margines séchées à 105°C.

V: volume de la prise d'essai en ml (10ml).

f. Taux de cendre

Les cendres résultent de l'incinération d'un échantillon et se composent essentiellement de composés minéraux qui demeurent après l'incinération. La margine sèche obtenue est calcinée à 550°C dans un four à moufle de marque NABERTHERN pendant 4 heures. Après refroidissement, cette masse est pesée m_2 . La teneur en cendre, exprimée en g/l, est donnée par la formule suivante:

$$C = \frac{m_2 - m_0}{V} 1000$$

C: teneur en cendres (g/l).

m_0 : masse du creuset vide (g).

m_2 : masse de la matière sèche calcinée (g).

V: volume de la prise d'essai (ml).

g. Matière volatile (MV)

La matière volatile est déterminée en faisant la différence entre la matière sèche évaporée à 105°C et les résidus de cendres calcinées à 550°C pendant 4 heures. Il est exprimé en g/L.

h. Demande chimique en oxygène (DCO)

La demande chimique en oxygène (DCO) est la consommation en oxygène nécessaire pour l'oxydation des substances organiques d'un polluant. La DCO mesure la totalité des substances oxydables, ce qui inclut celles qui sont biodégradables. La DCO est exprimée en mg d'O₂/L.

Avec la méthode HACH (LCK 014 gamme haute 1000-10000mg/L O₂), nous avons utilisé des tubes avec des réactifs intégrés dont le principe consiste à oxyder la matière organique avec une solution de bichromate de potassium en présence d'acide sulfurique. Le protocole est le suivant:

- Homogénéiser les margines ;
- Prélever à l'aide d'une pipette 2 ml d'échantillon et l'introduire dans le tube ;
- Fermer hermétiquement le bouchon de tube et mélanger ;
- Porter les tubes dans un bloc chauffant **HACH LANGE LT200** réglé à 148°C pendant 2 heures ;
- Laisser refroidir dans le bloc au moins 30 minutes ;
- Lire le résultat sur un lecteur DCO du type **HACH DR 1900**.

i. Carbone organique total COT

Le carbone organique total correspond à la quantité totale de matière organique exprimée en carbone (mg/L) contenue dans une solution. Les teneurs en COT ont été mesurées grâce à un analyseur CA 16 SKALAR avec un système d'auto-échantillonneur équipé d'un injecteur manuel par la méthode carbone total (CT). Les échantillons acidifiés à 1% par de l'acide chlorhydrique sont soumis préalablement à un barbotage d'azote exempt de dioxyde de carbone et ce afin d'éliminer toute trace de CO₂ de la solution. Une cinquantaine de microlitres est ensuite prélevés automatiquement pour être analysés. Chaque mesure est effectuée 3 fois par l'appareil et le résultat retenu est la moyenne des deux meilleures valeurs obtenues. Les analyses ont été effectuées par étalonnage externe. Les calibrations ont été

effectués par des solutions standards d'hydrogénophosphate de potassium. Les résultats sont sauvegardés sur un PC relié à l'équipement et reportés sur le registre de paillasse.

j. Demande biochimique en oxygène (DBO₅)

La demande biochimique en oxygène est déterminée selon la méthode respirométrique (BD600) dans une enceinte thermostatée à 20°C à l'obscurité pendant 5 jours. La valeur de la prise d'essai (22.7 ml) est déterminée en fonction de la valeur de la DCO (voir Annexe 7). Le protocole est le suivant :

- Prélever 22.7ml de margine puis introduire dans un flacon brun ;
- Placer sur un flacon, un support en caoutchouc qui contient 1 à 2 pastilles de NaOH ;
- Injecter deux gouttes d'un inhibiteur de nitrification ;
- Mettre le bouchon sans le serrer sur le flacon puis le mettre dans le système respirométrique ;
- Après 5 jours, lire les résultats et les multiplier par le coefficient de conversion (100).

k. Dosage des nitrates

Le dosage des nitrates se fait avec la méthode de test en cuve (tube LCK 339) dont le protocole est le suivant :

- Verser 1ml de margine diluée 100 fois dans un tube ;
- Ajouter 0.2ml de **réactif A** ;
- Fermer le bouchon puis agiter et mettre le tube dans un bloc chauffant pendant 15minutes ;
- Faire la lecture sur un lecteur du type **HACH DR 1900** et multiplier la valeur obtenue par 100.

l. Dosage de l'ammonium

Le dosage de l'ion ammonium se fait avec la méthode de test en cuve (tube LCK 304) dont le protocole est le suivant :

- Verser 0.5ml de la margine diluée 100fois dans un tube ;
- Fermer le bouchon, bien agiter puis le mettre dans un bloc chauffant pendant 15min ;
- Faire la lecture sur un lecteur du type **HACH DR 1900** et multiplier la valeur obtenue par 100.

m. Dosage des phénols

Le dosage des phénols se fait avec la méthode de test en cuve (tube LCK 345) dont le protocole est le suivant :

- Prélever 2ml de la margine diluée 100fois et les mettre dans un tube ;
- Ajouter 0.2ml de **réactif A** ;
- Fermer le bouchon, bien agité et laisser reposer deux minutes ;
- Ajouter 0.2ml de **réactif B** et bien agiter ;
- Mettre le tube dans un bloc chauffant pendant deux minutes ;
- Faire la lecture sur un lecteur du type **HACH DR 1900** et multiplier la valeur par 100.

n. Teneur en polyphénols

Le dosage des composés phénoliques a été effectué à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible. Cette méthode utilise le réactif de Folin-Ciocalteu qui est un acide de couleur jaune constitué par un mélange de deux acides phosphotungstique ($H_3PW_{012}O_{40}$) et phosphomolybdique ($H_3PMO_{12}O_{40}$). 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. L'absorbance est mesurée à 751 nm.

Le spectrophotomètre utilisé est de type SHIMADZU UV- 1601PC. Le compartiment échantillon est doté de cellule en quartz de 1cm d'épaisseur. Le principe de cette méthode est le suivant :

- Prélèver 0.5 ml de l'échantillon qu'on mettra dans des tubes à essais ;
- Ajouter 10 ml d'eau distillée puis on agite pour homogénéiser ;
- Ajouter 0.5 ml de réactif de Folin-Ciocalteu ;
- Après 3 minutes, ajouter 1 ml d'une solution de carbonate de sodium saturée à 20% ;
- Laisser 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 l'échantillon 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 tracée avec l'acide gallique (**voir annexe N°1**).

III. Traitement de la margine par POA

Le procédé d'oxydation avancée, qui est simple dans son principe, fait intervenir un certain nombre de facteurs expérimentaux qui affectent la dégradation et favorisent la minéralisation. Dans ce travail, nous avons choisi la méthode de plan d'expériences afin d'enrichir les résultats expérimentaux. Cette méthodologie repose sur la mise en place d'une situation particulière qui comporte autant de ligne que d'expériences et autant de colonnes que de variables. On obtient ainsi une matrice représentant un tableau ou chaque point de la matrice d'expérience correspond à un point du plan d'expérimentation.

Le processus est alors représenté par un modèle empirique polynômial qui nous permettra d'écrire les réponses en fonction des facteurs indépendants choisis.

Comme les systèmes Fenton $H_2O_2/Fe(II)$ et $H_2O_2/Cu(II)$ ont été déjà utilisés dans le traitement de margines nous proposons de substituer H_2O_2 par $K_2S_2O_8$.

Les tests d'oxydation des margines ont été réalisés dans une cellule à double enveloppe de capacité de 500 ml, agité avec un barreau magnétique à une vitesse de 8000tr/mn. Grâce à une circulation d'eau, le système est maintenu à une température constante.

L'oxydation a été réalisée dans un intervalle de temps et de température bien précis. A un volume de 100 ml de margines, après avoir réglé la température, on ajoute 10 ml de peroxosulfate (oxydant) puis 10mL de catalyseur en déclenchant le chronomètre

A la fin de l'expérience, le suivi de la dégradation des margines a été fait par la détermination de l'abattement en composés phénoliques, en DCO, en COT et en DBO₅ donné par la formule :

$$Y(\%) = \frac{c_0 - c}{c_0} \times 100$$

Avec : C₀ : concentration initiale en g/l ;

C : concentration finale en g/l ;

Y : taux d'abattement en (%).

Chapitre V

Résultats et discussion

Dans ce chapitre, sont présentés les résultats de la caractérisation des margines utilisées et ceux de leur traitement par les procédés d'oxydation avancée en utilisant les systèmes Fenton like Fe(II)/ S₂O₈²⁻ et Cu(II)/ S₂O₈²⁻.

I. Caractérisation physico-chimique des margines

La caractérisation physico-chimique des margines a été effectuée par l'étude des paramètres suivants : le pH, la conductivité, la turbidité, la teneur en matière sèche, la teneur en cendre, la teneur en matière volatile, la teneur en matière en suspension, la teneur en indicateurs de pollution (ammonium, nitrates et phénols), la demande chimique en oxygène, la demande biologique en oxygène, le carbone organique total ainsi que la teneur en composés phénoliques. Les résultats obtenus ainsi que les valeurs limites des normes algériennes des effluents liquides industriels conçues dans **le décret exécutif n°06-141 du 19 avril 2006** [31], sont résumés dans le tableau III :

Tableau III : résultats de caractérisation et les valeurs limites des normes algériennes des effluents liquides industriels.

| Paramètre | Unité | Valeur | Valeurs limites des normes algériennes |
|---------------------------------|-----------------|---------|--|
| pH | - | 4.500 | 6.500-8.500 |
| Conductivité | mS/cm | 5.835 | |
| Turbidité | NTU | 195 | |
| Teneur en matière sèche | g/l | 26.980 | |
| Teneur en matière en suspension | g/l | 3.755 | 0.035 |
| Teneur en cendre | g/l | 4.525 | |
| Teneur en matière volatile | g/l | 22.455 | |
| Ammonium | mg/l | 5.900* | 0.500 |
| Nitrates | mg/l | 234* | 50 |
| Phénols | mg/l | 4.053* | 0.500 |
| DCO | g/l | 9.099 | 120 |
| DBO ₅ | g/l | 0.496 | 35 |
| COT | mg/l | 606.500 | |
| Composés phénoliques | Equ g d'AG/l | 3.130 | 0.300 |

* : marge diluée 100 fois,

La marge est un effluent acide (pH =4.5) en raison de la présence des acides organiques. La valeur enregistrée dans notre étude correspond à celle citée dans la littérature par plusieurs auteurs (4.5 à 6) [32].

La conductivité est liée à la concentration des substances dissoutes et à leur nature. Dans le cas des margines étudiées, la valeur est de l'ordre de 5.835 mS/cm. **Zghari et al** [33], ont trouvé une valeur d'environ 4.26 mS/cm. Ces valeurs reflètent la teneur élevée en sels présents dans ces effluents.

Les margines sont riches en matières en suspension (3.755 g/L), cette valeur est similaire à celle des margines marocaines reportée par **Elkacmi et al** [34], qui est de l'ordre de 3.59 g/L.

Les teneurs moyennes en matière sèche et volatile sont respectivement 26.980 g/L et 22.455 g/L, la matière volatile représente 83% de la matière sèche ce qui confirme la nature organique des margines.

La turbidité de la marge étudiée est très élevée et vaut 195 NTU, l'eau est donc fortement trouble cela est due aux particules en suspensions qui y sont présentes.

La teneur moyenne en matière organique, exprimée en DCO, est de l'ordre de 9.099 g/L, cette teneur est plutôt cohérente et équivalente à celles enregistrée par plusieurs auteurs, **Amaral et al** [6], ont trouvé que cette teneur est souvent comprise entre 7.45 et 68.48 g/L.

La concentration en composés phénoliques est de l'ordre de 3.130 g/L. Cette concentration est faible et proche des valeurs citées dans la bibliographie (3.15 g/L) [34].

En ce qui concerne les indicateurs de pollution les valeurs sont très élevées, la concentration en ammonium égal à 5.9 mg/L, sachant que les normes de l'UE autorisent 0.5 mg/l. La teneur en nitrates obtenue vaut 234 mg/L, une valeur très élevée par rapport à la norme qui est de 50mg/l. Les phénols également ont enregistré une valeur plus élevée que celle donnée par la norme.

La teneur en DBO₅ obtenue (0.496 g/L) est proche de l'intervalle des valeurs données par **Amaral et al** [6], (0.5-9.5 g/l) pour les margines.

De même la teneur en COT (606.5 mg/L) peut aussi être considérée normale, la marge est une eau usée, avec un atteint en COT de 1000 mg/L selon la norme **ISO 8245** [35].

La biodégradabilité de la marge étudiée est définie par le rapport :

$$\frac{DBO_{50}}{DCO_0} = \frac{0.496}{9.099} = 0.05$$

0.05 < 0.2 par conséquent cet effluent est considéré non-biodégradable ce qui signifie que la marge a besoin de traitement.

II. Méthodologie expérimentale

Afin de déterminer les effets principaux ainsi que les interactions entre les facteurs sur le taux d'abattement des composés phénoliques, de la DCO, du COT et de la DBO₅ des margines des huileries d'olive, un plan d'expérience a été utilisé. Cette méthode permet de créer un modèle statistiquement significatif d'un phénomène qui intègre les interactions entre les variables tout en optimisant le nombre d'essais. La méthodologie de la recherche expérimentale est particulièrement choisie et adaptée dans ce travail pour étudier l'influence

de différents facteurs en tenant compte de l'existence d'éventuelles interactions entre eux et d'élaborer un modèle descriptif ou prévisionnel, relatif au phénomène étudié (modélisation).

1. Facteurs

Les facteurs pouvant avoir une influence sur cette dégradation et qui sont :

- La concentration en oxydant (peroxosulfate),
- La nature du catalyseur,
- Le temps de traitement,
- La température.

Notons que ces facteurs sont les plus étudiés pour l'oxydation des margines ainsi que d'autre polluants en raison de leurs influences sur la formation de radicaux responsables de l'oxydation des composés organiques [36].

Rappelons que, la vitesse d'agitation et la dilution des margines n'influent pas sur la dégradation des margines [36]. Ces facteurs ne sont pas pris en considération et sont maintenus constants : la vitesse d'agitation est de 8000 tr/min et le facteur de dilution est de 10.

Pour réaliser ces expériences, un plan factoriel complet 2^k a été utilisé, où k est le nombre de facteurs. Comme le nombre de facteurs retenus est égal à $k=4$, le nombre d'expériences à réaliser serait donc de 16 expériences.

Les conditions expérimentales choisies pour réaliser cette étude quantitative à deux niveaux sont données dans le tableau IV :

Tableau IV : domaine expérimental des facteurs étudiés

| Facteur | Symbole | Niveau | |
|--------------------------------|---------|------------------|------------------|
| | | (-1) | (+1) |
| Concentration en oxydant (g/L) | X1 | 0.05 | 0.1 |
| Nature du catalyseur | X2 | Fe ²⁺ | Cu ²⁺ |
| Temps de traitement (min) | X3 | 5 | 20 |
| Température (°C) | X4 | 25 | 45 |

2. Réponses

Les réponses choisies pour cette étude sont :

- Y_1 : taux de dégradation en composés phénoliques,
- Y_2 : taux de dégradation en demande chimique en oxygène (DCO),
- Y_3 : taux de dégradation en carbone organique total (COT),
- Y_4 : taux de dégradation en demande biochimique en oxygène (DBO₅).

Le taux de dégradation est donné par la relation:

$$Y(\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100$$

Avec :

C_0 : concentration initiale en g/L,

C : concentration finale en g/L.

Le modèle mathématique postulé est comme suit :

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_4X_4 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{14}X_1X_4 + b_{23}X_2X_3 + b_{24}X_2X_4 + b_{34}X_3X_4$$

Avec : Y : réponse mesurée,

X_i : niveau du facteur i ,

b_0 : moyenne des réponses mesurées,

b_i : effet principal du facteur i ,

b_{ij} : effet de l'interaction entre les deux facteurs i et j .

On considère que les interactions d'ordre supérieur nulles sans risque.

3. Matrice d'expérience- plan d'expérimentation

La matrice d'expérience que nous allons utiliser en variables codées, sa traduction en variables naturelles ou réelles ainsi que les résultats obtenus sont présentés dans le tableau V. Ce tableau indique que 16 expériences seront effectuées. Toutes les combinaisons possibles entre les quatre facteurs ont été considérées. Le tableau V donne les valeurs codées et réelles correspondantes aux facteurs ainsi que les réponses.

Dans le domaine expérimental étudié, le taux d'abattement varie de 13.74 à 44.73% pour les polyphénols, de 52.34 à 62.39% pour la DCO, de 89.01 à 95.09% pour le COT et de 25 à 96.37% pour la DBO₅. Dans ces cas, ces grandes variations indiquent qu'un facteur au moins a une influence sur le taux d'abattement de ces réponses sur les margines.

4. Estimation des effets

Les effets principaux ainsi que les interactions du premier ordre sont calculés en utilisant la matrice du modèle ou la matrice des effets (voir annexe N° 5). Les interactions d'ordre supérieur sont négligées. Le calcul des coefficients du modèle (effets principaux et interactions) a été fait avec Excel.

L'analyse statistique permet de déterminer les facteurs qui régissent ces taux d'abattement ainsi que la signification de chaque effet. Pour chaque réponse, le tableau de l'analyse statistique comprend les coefficients du modèle, l'erreur standard, les valeurs du test t de Student et le niveau de confiance des facteurs.

Les estimations des effets b_i , les écart-types ainsi que le seuil de signification sont calculées par Excel. Les diagrammes des effets ont été tracés avec le logiciel Nemrodw.

Pour identifier les effets principaux et les interactions entre les facteurs, nous devons calculer l'écart-type, le t de Student et le seuil de signification (%) pour chaque coefficient [37] :

$$\text{Var}(b_i) = \frac{\text{var}(y)}{N} \rightarrow \sigma(b_i) = \sqrt{\frac{\text{var}(y)}{N}}$$

$$t_{\text{exp}} = \frac{|b_i|}{\sigma(b_i)}$$

$$\text{var}(y) = \frac{\sum e_i^2}{N - P}$$

Avec :

σ : l'écart-type, N : le nombre d'expériences, P : le nombre des constantes du modèle, e_i représente les résidus : il correspond à la différence entre la valeur expérimentale et la valeur calculée.

Connaissant t_{exp} et le nombre de degrés de liberté (ddl), on compare t_{exp} au t critique donné par la table de Student.

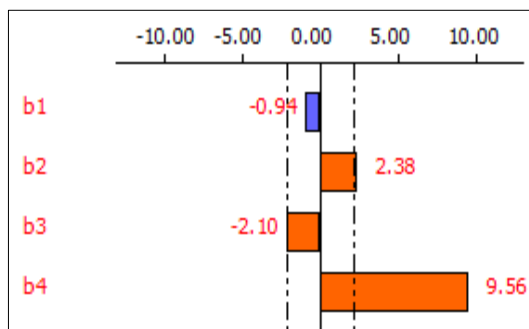


Figure (3)

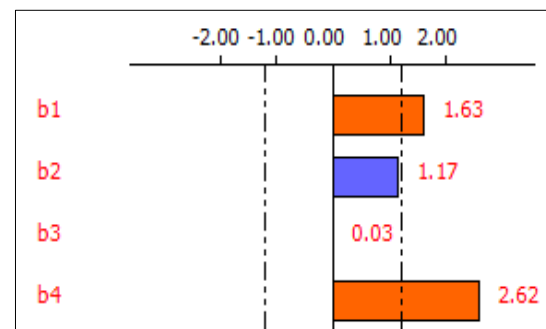


Figure (4)

Figure (3) : Etude graphique des effets de la réponse Y1 : taux d'abatement en polyphénols,

Figure (4) : Etude graphique des effets de la réponse Y2 : taux d'abatement en DCO,

a. Composés phénoliques :

L'analyse de la figure (3) nous permet de constater que le taux de dégradation des composés phénoliques dépend de la nature du catalyseur (X2), du temps de dégradation (X3) et de la température (X4).

Les valeurs prédites sont données par le modèle factoriel complet :

$$Y = 28.934X_0 - 0.939X_1 + 2.376X_2 - 2.097X_3 + 9.565X_4 + 0.140X_1X_2 + 1.418X_1X_3 + 0.659X_2X_3 + 1.997X_1X_4 + 1.298X_2X_4 + 1.937X_3X_4$$

Contrairement aux coefficients b1 et b3, les coefficients b2 et b4 sont positifs. Leurs influences est donc positive sur la dégradation des composés phénoliques. On remarque que le taux de dégradation augmente avec la température et lorsqu'on utilise le cuivre comme catalyseur, car il a été prouvé qu'il a une haute efficacité en tant que catalyseur dans les systèmes Fenton. Etant donné que les oxydants $S_2O_8^{2-}$ et H_2O_2 ont la liaison O-O, le cuivre a une bonne activité catalytique pour l'activation du persulfate (voir réaction 19-21) [38].

Les effets des interactions du premier ordre : [oxydant]-température(X_1X_4) et temps-température(X_3X_4) étaient également significatifs. Les combinaisons de ces facteurs influent positivement sur la réponse car les coefficients b14 et b34 sont positifs.

L'analyse statistique des résultats expérimentaux est donnée par le tableau VI. Pour un risque de 5%, la valeur de student t (0.05 ; 5) donné par la table de Student est égale à 2.57, cette valeur est inférieure à la valeur calculée pour le facteur température (X4). Cette valeur est proche des valeurs calculées pour les facteurs nature du catalyseur (X2) et temps (X3). Cependant, elle est supérieure à celle de la concentration en oxydant (X1). Par conséquent, les facteurs qui ont un effet significatif sur le taux d'abattement en polyphénols sont : la nature du catalyseur, le temps et la température.

Tableau VI : Analyse statistique du taux d'abattement en polyphénols ($\sigma = 0.85$)

| Nom | Bi | t.exp. | Signif. % |
|-----|--------|--------|------------|
| b0 | 28.934 | 33.67 | < 0.01 *** |
| b1 | -0.939 | -1.09 | 32.5 |
| b2 | 2.376 | 2.77 | 3.96 * |
| b3 | -2.097 | -2.44 | 5.9 |
| b4 | 9.565 | 11.13 | 0.0102 *** |

*Significatif au niveau de 95%, **Significatif au niveau de 99%, ***Significatif au niveau de 99,9%.

Par ailleurs, l'analyse des résidus indique un très bon accord entre les valeurs expérimentales et celles prédites par le modèle car le coefficient de corrélation est de $R^2 = 0.969$. Cette valeur R^2 signifie que le modèle est bon, indiquant ainsi une haute fiabilité du modèle dans la prévision de la dégradation des composés phénoliques. Ceci indique aussi que 96.9% des résultats prédit sont fiables et que le modèle décrit bien les résultats. La valeur de R^2 ajusté ($R_A^2 = 0.906$) consolide le résultat précédent et confirme que le modèle représentatif est bon.

La figure (7) représente le tracé des valeurs des réponses prédites, par le modèle, en fonction des valeurs expérimentales. Ce qui traduit que les points sont bien représentés autour de la droite de régression.

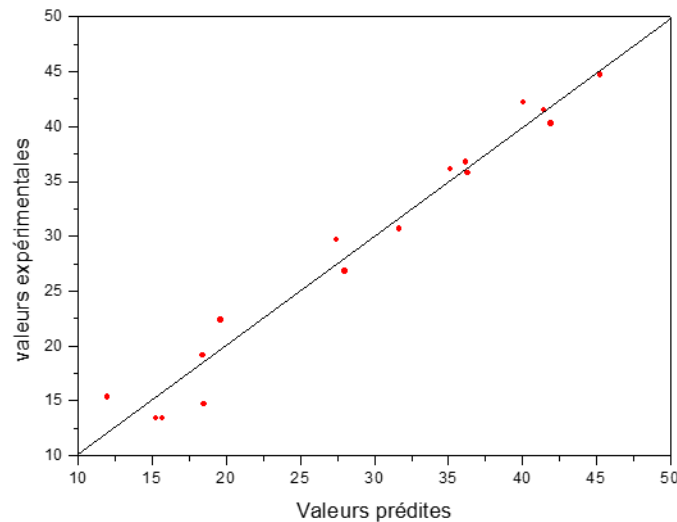


Figure (7) : Valeurs des réponses prédites par le modèle en fonction des valeurs expérimentales pour la réponse Y1 (en polyphénols).

Interprétation des interactions

Pour interpréter les interactions du premier ordre, on peut choisir l’une ou l’autre des deux représentations (A et B). La représentation (A) offre plus de lisibilité dans l’analyse des résultats. Dans la représentation (B) l’étude des lignes en pointillés détermine l’influence des interactions sur la relation entre les facteurs et la réponse, lorsque les lignes sont parallèles il n’existe pas d’interaction, dans le cas contraire, l’interaction existe [39].

1. Interaction [oxydant]-catalyseur(X_1X_2)

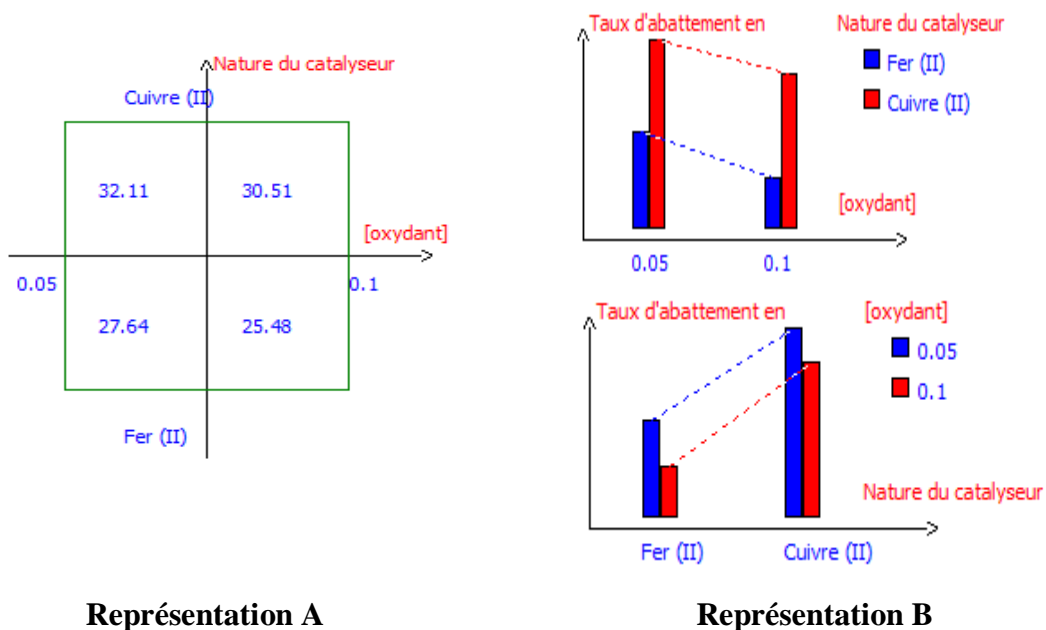
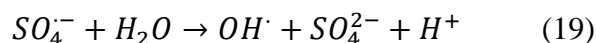
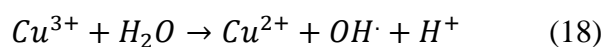
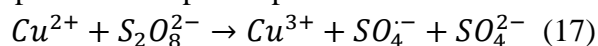


Figure (8) : Diagramme d’interaction X_1X_2

D'après la figure 8, cette interaction est considérée comme faible. En présence du fer comme catalyseur, la concentration en oxydant semble influencer faiblement sur la réponse. Par contre, en présence de cuivre, le taux d'abattement en composés phénoliques décroît avec l'augmentation de la dose de l'oxydant.

Une augmentation de $[S_2O_8^{2-}]$ de 0.05 à 0.1 g/L a réduit le taux de dégradation des polyphénols. Avec Cu^{2+} , les valeurs respectives du taux d'abattement sont passées de 32.11% à 30.51%, avec Fe^{2+} le taux d'abattement était de 27.64% et est passé à 25.48%. Par ailleurs, l'utilisation du cuivre comme catalyseur influe plus que le Fer sur la dégradation des composés phénoliques. La meilleure réduction de ces effluents a été trouvée pour $[S_2O_8^{2-}] = 0.05$ g/l en présence du cuivre (II), le taux d'abattement est de 32.11%.

La décomposition des composés organiques avec le peroxosulfate à température ambiante est faible mais peut être augmentée par l'utilisation de métaux de transitions, comme le Fe^{2+} et Cu^{2+} pour produire des radicaux sulfates actifs [40]. D'après **Yang Lei et al** [41] le persulfate est activé par le cuivre par un processus radicalaire :



2. Interaction [oxydant]-temps(X_1X_3)

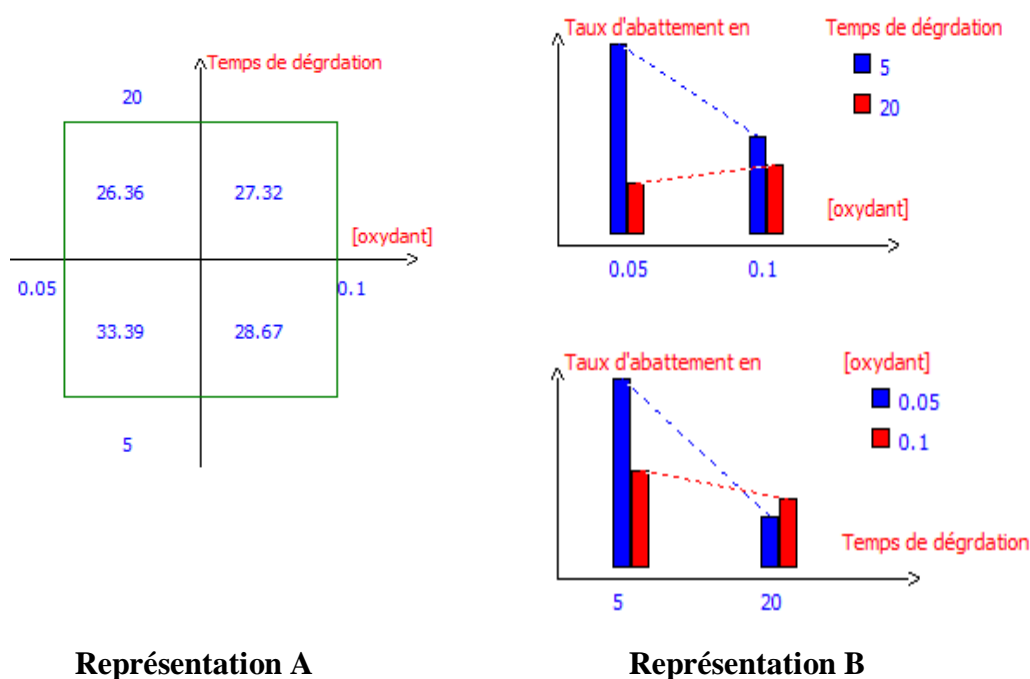
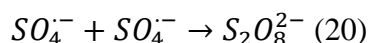


Figure (9) : Diagramme d'interaction $X_1 X_3$

L'effet négatif de la concentration en oxydant a été également prouvé par l'interaction X_1X_3 illustrée par la figure (9), qui montre également que cette interaction est forte. Le taux d'abattement en composés phénoliques n'a pas diminué en augmentant le temps pour les deux

concentrations, ce résultat s'expliquerait par le fait que ces réactions sont instantanées et rapides [42].

Selon [42], la diminution de la concentration du radical sulfate serait dû à la réaction biomoléculaire :



C'est pour cette raison que lorsque les concentrations en persulfate sont élevées, une inhibition de la dégradation se produit par une combinaison des radicaux actifs et formation des anions sulfates [42].

A partir de cette interaction, on conclut que la meilleure dégradation est donnée pour $[S_2O_8^{2-}] = 0.05 \text{ g/L}$ pour un temps égale à 5 min.

3. Interaction [oxydant]- température (X1X4)

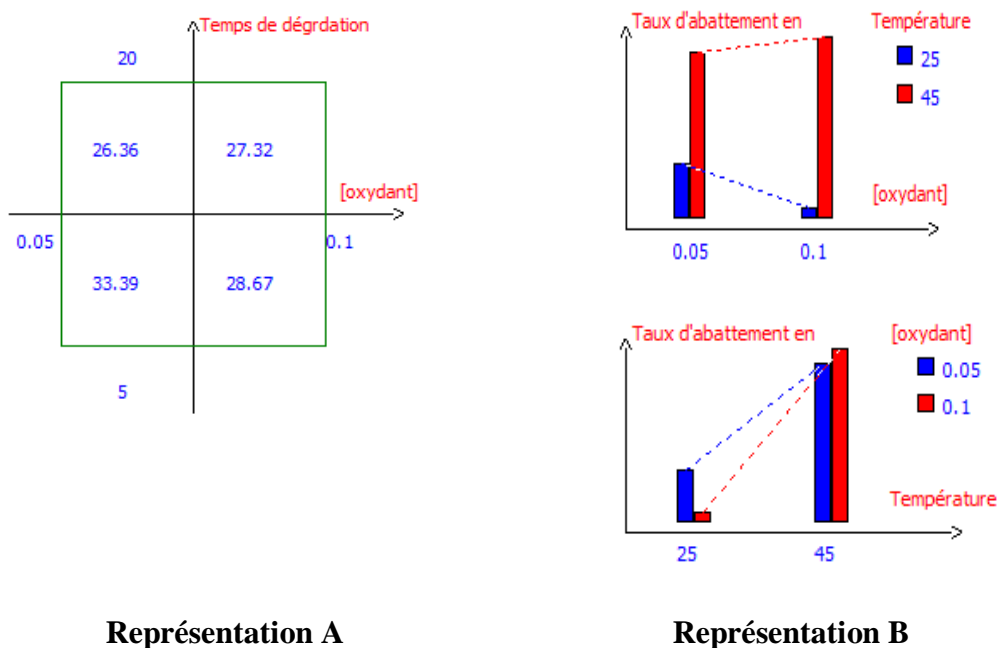
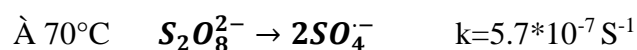
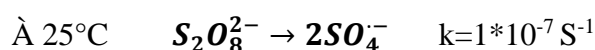


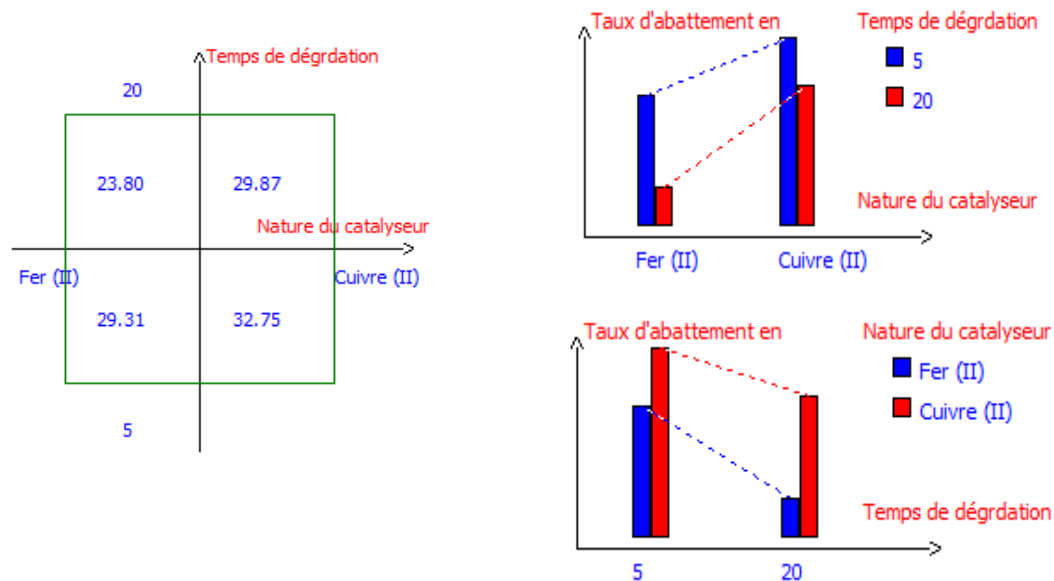
Figure (10) : Diagramme d'interaction X1X4

La figure (10) indique que quelle que soit la concentration en oxydant utilisée, l'augmentation de la température des margines au niveau supérieur a significativement augmenté le taux de dégradation. Selon [43], l'effet bénéfique de la température sur la réduction serait principalement attribué à l'activation thermique qui génère un excès de radicaux sulfates.



L'interaction est forte et la meilleure réduction a été trouvée pour une dose d'oxydant égale à 0.1g/l à une température de 45°C.

4. Interaction catalyseur-temps(X_2X_3)



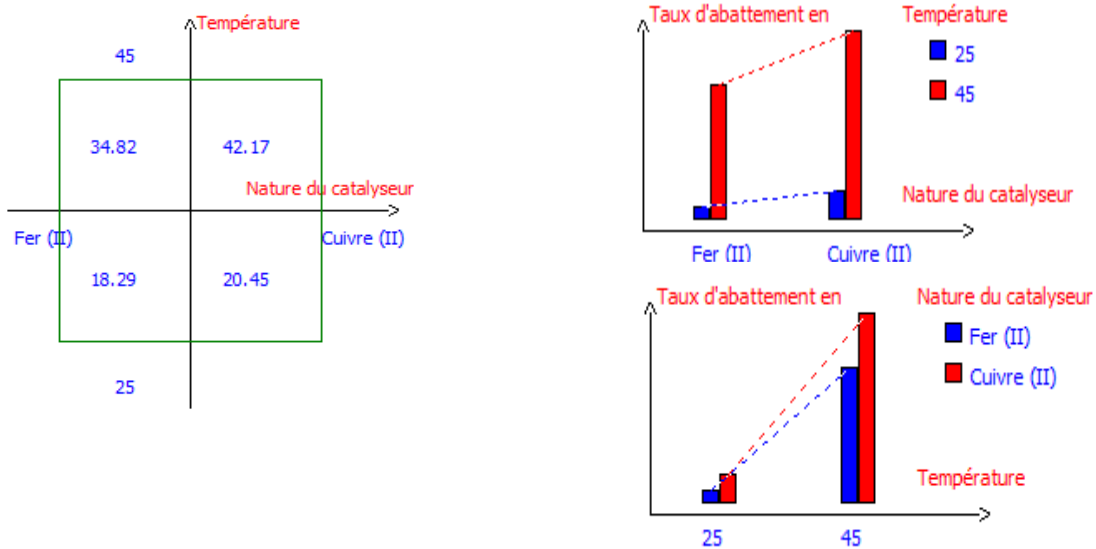
Représentation A

Représentation B

Figure (11) : Diagramme d'interaction X_2X_3

L'effet positif du cuivre a été également prouvé par l'interaction nature du catalyseur-temps donnée dans la figure 11(interaction faible). Comme précédemment (interaction X_1X_3), le taux d'abattement en composés phénoliques n'a pas augmenté avec le temps. A partir de cette interaction, la meilleure dégradation s'est avérée pour : Cuivre et un temps égale à cinq minutes.

5. Interaction catalyseur-température(X_2X_4)



Représentation A

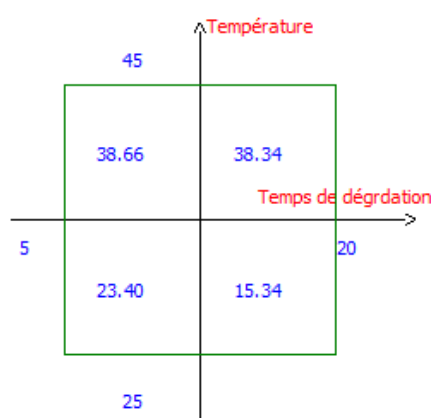
Représentation B

Figure (12) : Diagramme d'interaction X2X4

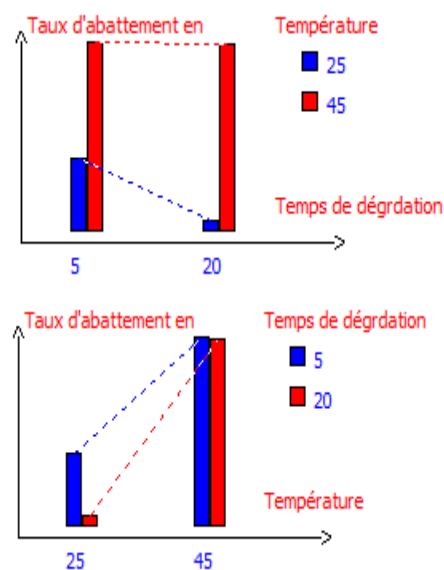
La figure (12) affirme l'effet positif de la température sur la dégradation des polyphénols. Une augmentation remarquable du taux d'abattement est observée lors du passage de la température de 25 à 45°C.

De plus, la figure (12) montre que le cuivre(II) à une meilleure influence sur cette dégradation que le Fer(II), **Gallard et al** [44], ont montré que la vitesse de décomposition de l'oxydant responsable de la génération des radicaux actifs dépend de la vitesse d'oxydation du catalyseur utilisé, à noter que la vitesse d'oxydation du cuivre à pH acide est beaucoup plus rapide que celle du fer. Le taux d'abattement optimal était égal à 42.17% en présence du cuivre à 45°C.

6. Interaction temps-température(X3X4)



Représentation A



Représentation B

Figure (13) : Diagramme d'interaction X3X4

La figure (13) montre une faible interaction qui met en évidence que, plus la température est élevée ($T = 45^{\circ}\text{C}$), le temps de dégradation semble avoir une faible influence sur la dégradation des substances phénoliques. Par contre, à une température ambiante ($T=25^{\circ}\text{C}$), le taux de dégradation diminue avec l'augmentation du temps, le taux d'abattement maximum est égal à 38.66% à 45°C pendant un temps de 5 minutes.

b. Demande chimique en oxygène :

Le diagramme des effets représenté dans la figure (4) indique qu'à l'exception du temps de dégradation (X3), tous les effets principaux à savoir: la concentration en oxydant (X1), la nature du catalyseur (X2) et la température (X4) ont un effet significatif sur la réduction de la DCO. Les interactions de premier ordre : [oxydant]-Température (X1X4),

nature de catalyseur-Température (X2X4), nature de catalyseur –Temps de dégradation (X2X3) étaient également significatifs

Tableau VII : Analyse statistique du taux d'abattement de la DCO ($\sigma = 0.467$)

| Nom | Coefficient | t.exp. | Signif. % |
|-----|-------------|--------|------------|
| b0 | 57.463 | 123.02 | < 0.01 *** |
| b1 | 1.629 | 3.49 | 1.75 * |
| b2 | 1.170 | 2.50 | 5.4 |
| b3 | 0.029 | 0.06 | 95.2 |
| b4 | 2.619 | 5.61 | 0.249 ** |

*Significatif au niveau de 95%, **Significatif au niveau de 99%, ***Significatif au niveau de 99,9%.

Tenant compte de ces résultats, on remarque que l'analyse des résidus donne un bon accord entre les valeurs expérimentales et les valeurs prédites données par le modèle factoriel complet :

$$Y = 57.463X_0 + 1.629X_1 + 1.170X_2 + 0.029X_3 + 2.619X_4 - 0.631X_1X_2 + 0.649X_1X_3 + 1.086X_2X_3 - 1.674X_1X_4 - 1.446X_2X_4 + 0.192X_3X_4$$

Le coefficient de corrélation $R^2=0.941$, signifie que 94.1% des résultats de prédictions sont bons et que le modèle décrit bien la dégradation. La valeur de R^2 ajusté renforce les résultats précédents et confirme que le modèle donné pour l'abattement de la DCO est bon.

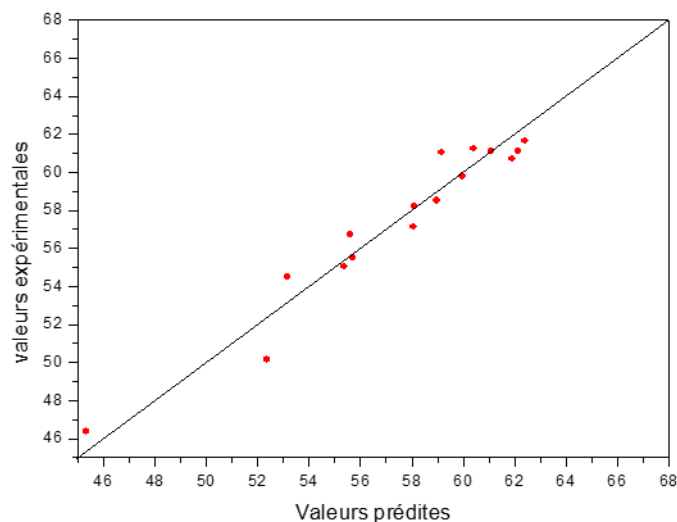
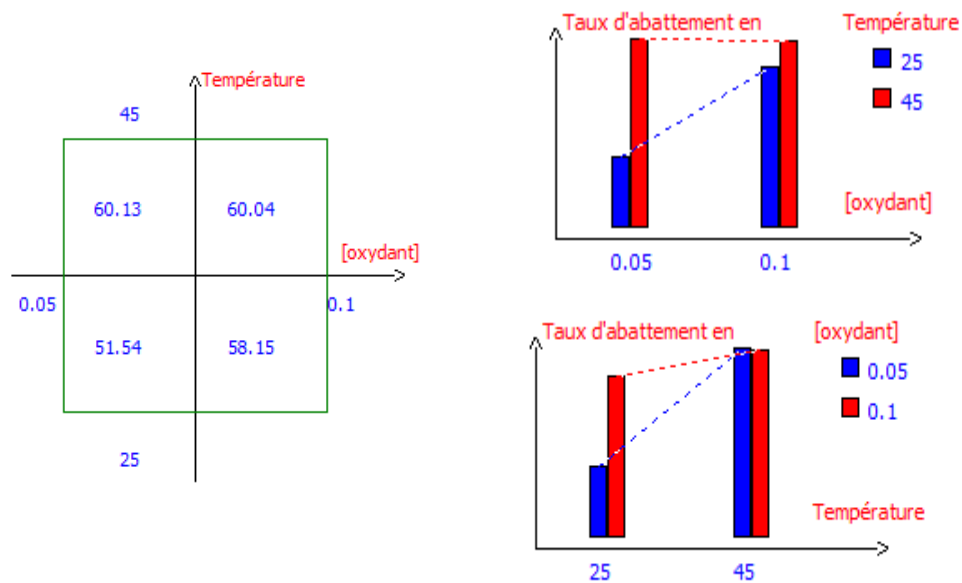


Figure (14) : Valeurs des réponses prédites par le modèle en fonction des valeurs expérimentales pour la réponse Y2 (DCO).

La figure (14) donne les valeurs des réponses prédites, par le modèle, en fonction des valeurs expérimentales. Cette figure montre que les points se rapprochent de la première bissectrice.

1. Interaction [oxydant]- température(X_1X_4)



Représentation A

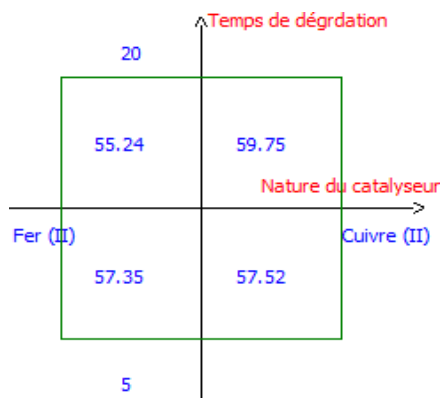
Représentation B

Figure (15) : Diagramme de l'interaction X_1X_4

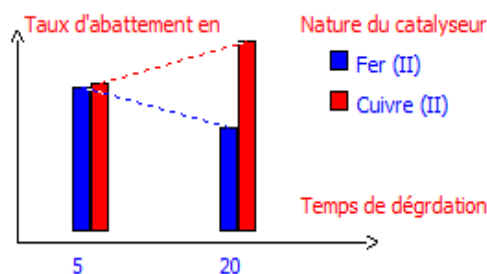
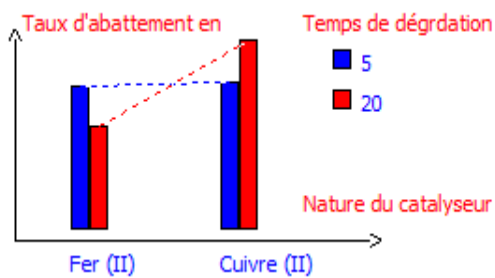
La figure (15) représente le diagramme de l'interaction (X_1X_4). Une forte interaction entre les facteurs concentration en oxydant et température ont été remarqué. L'augmentation de la concentration en oxydant a permis une meilleure réduction de la DCO.

Quelque soit la valeur de la concentration en oxydant, la température influe positivement sur l'élimination de la DCO grâce à l'activation thermique déjà mentionnée dans la dégradation des polyphénols (interaction X_1X_4). Or, selon **JieyangYang et al** [45], une température élevée favorise la décomposition de persulfate, ce qui entraîne une vitesse de réaction plus élevée, cela conduit à la formation de plus de radicaux libres responsables de la dégradation. La meilleure réduction a été trouvée pour une concentration en oxydant de 0.05 g/L à 45°C.

2. Interaction catalyseur-temps(X₂X₃)



Représentation A

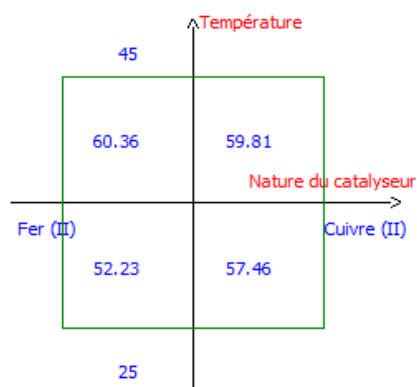


Représentation B

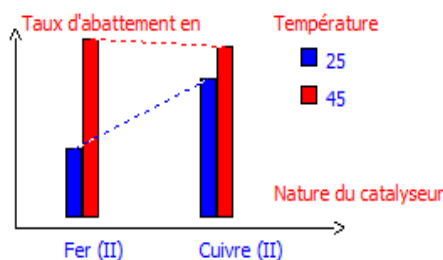
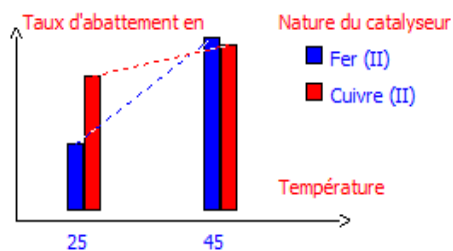
Figure (16) : Diagramme de l'interaction X₂ X₃

La figure (16) affiche le diagramme d'une forte interaction qui est l'interaction (X₂X₃). Comme pour la dégradation des polyphénols, les ions cuivriques (Cu²⁺) ont été encore une fois plus efficaces dans le cas de la réduction de la DCO. On constate aussi que l'élimination de la DCO augmente au cours du temps. Selon **Karama jardak** [46], et al, ce phénomène serait dû au fait qu'en augmentant la durée du traitement, des radicaux (S₂O₈²⁻) seront davantage générés.

3. Interaction catalyseur-température(X₂X₄)



Représentation A



Représentation B

Figure (17) : Diagramme de l'interaction X₂X₄

Comme nous pouvons l'apercevoir sur la figure (17), à température élevée seulement, l'utilisation du fer comme catalyseur a enregistré un taux d'abattement en DCO légèrement plus grand que le Cuivre, mais étant donné que l'effet positif du cuivre a été prouvé dans toutes les interactions précédentes on pourra dans ce cas ignorer cette faible différence ($\Delta\text{DCO} = 0.55\%$).

En effet, réduire la température à 25°C entraîne une augmentation de l'abattement en DCO lors de l'utilisation du cuivre.

Comme convenu, l'augmentation de la température favorise la diminution de la DCO des margines. Le taux de dégradation optimal a été trouvé en présence du cuivre, à une température de 45°C .

c. Carbone organique total (COT) :

Les valeurs des coefficients montrent que mis à part la température (X_4), qui influe positivement sur le taux d'abattement, tout les autres coefficients (concentration de l'oxydant, nature du catalyseur, temps de dégradation) ne sont pas influents.

Le facteur de détermination R^2 de cette réponse est de 0.64, cette valeur est inférieure à la valeur exigée dans la bibliographie ($R^2 > 0.90$) [37]. Faute de temps, nous n'avons pas pu refaire ces expériences.

d. Demande biochimique en oxygène (DBO5) :

L'étude graphique de la réponse Y_4 concernant la demande biochimique en oxygène a donné des résultats négatifs pour tous les coefficients. On peut considérer les facteurs correspondants non-influents sur le taux d'abattement de la DBO_5 .

Suite à une erreur de manipulation, ce dosage délicat n'a pas pu être réussi. La valeur du coefficient de détermination ($R^2 = 0.76$) est mauvaise.

Conclusion générale

Ce travail a pour objectif d'évaluer le degré de pollution de la margine et proposer une méthode efficace de traitement pour remédier à cette pollution. L'analyse physico-chimique de la margine, indique que les normes algériennes définissent les limites des rejets d'effluents liquides industriels et qui sont largement dépassées pour de nombreux paramètres et par conséquent, le traitement de ces eaux s'impose.

La première partie de ce travail s'est focalisé sur la caractérisation des margines. Celle-ci a révélé que l'effluent est acide. De plus, ces margines renferment des quantités de matière organique exprimée en termes de DCO ainsi que des composées phénoliques.

Dans la deuxième partie, ce travail concerne le traitement des margines par les procédés d'oxydation avancée, nous avons utilisé un plan factoriel complet pour étudier les effets de 4 variables (la concentration en oxydant, la nature du catalyseur, le temps et la température) sur 4 réponses choisies : l'abattement en polyphénols, en DCO, en COT et en DBO₅.

On constate que, pour les trois premières réponses, la température est un facteur important dans cette dégradation. L'utilisation du cuivre(II) comme catalyseur donne de meilleurs résultats que le fer(III).

Contrairement à nos attentes, le temps n'a pas beaucoup d'influence sur les réponses choisies car les POA demandent des heures de traitement (une légère amélioration pour l'abattement des polyphénols).

La concentration en oxydant influe de manière significative sur la réduction de la DCO des margines, ce qui s'expliquerait par le fait que nos réactions sont rapides.

Le travail entrepris au cours de cette étude sur le traitement des margines a permis d'identifier le meilleur procédé de traitement ainsi que les facteurs influents et l'approche statistique à base de plan d'expérience qui a mené à une dégradation de la charge polluante.

L'analyse des interactions entre les facteurs nous a permis de retenir les modèles factoriels complets d'abattement en polyphénols et en DCO respectivement :

$$Y = 28.934X_0 - 0.939X_1 + 2.376X_2 - 2.097X_3 + 9.565X_4 + 0.140X_1X_2 + 1.418X_1X_3 + 0.659X_2X_3 + 1.997X_1X_4 + 1.298X_2X_4 + 1.937X_3X_4$$

$$Y = 57.463X_0 + 1.629X_1 + 1.170X_2 + 0.029X_3 + 2.619X_4 - 0.631X_1X_2 + 0.649X_1X_3 + 1.086X_2X_3 - 1.674X_1X_4 - 1.446X_2X_4 + 0.192X_3X_4$$

Références bibliographiques

1. Zenjari B., El Hajjouji H., Ait Baddi G., Bailly J.-R., Revel J.-C., Nejmeddine A., Hafidi.M. Eliminating toxic compounds by composting olive millwastewater–straw mixtures. *Journal of Hazardous Materials*. 2006,138, 433–437.
2. Leger.Claude L, Kadiri-Hassani.N, Descomps.B. Decreased Superoxide Anion Production in Cultured Human Promonocyte Cells (THP-1) Due to Polyphenol Mixtures from Olive Oil Processing Wastewaters. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2000 ,48(10), 5061–5067.
3. Hamdi.M. Valorisation et épuration des effluents des huileries d'olives : l'utilité de la microbiologie industrielle olivae. 1993, 46, 20-24.
4. El-Abassi.A, Kiai.H, Hafidi.A. Phenolic profile and antioxidant activities of olive mill wastewater. *Food chemistry*.2012,132,406-412.
5. Zaier.H, Chmingui.W, Rajhi.H, Bouzidi. Roussos.S, Rhouma.A. Caractérisation physico-chimique et microbiologique des margines de différentes régions de la Tunisie (Nord, Sahel, Sud).*Journal of new sciences, Agriculture and Biotechnology*. 2017, 48(2) ,2888-2897.
6. Amaral.C, Lucas.M.S, Coutinho.J, Crespi.A.L, Do Rosário Anjos.M, & Pais.C. Microbiological and physicochemical characterization of olive mill wastewaters from a continuous olive mill in Northeastern Portugal. *Bioresource Technology*,2008, 99(15), 7215–7223.
7. Esmail.A, Abed.H, Firdaous.M, Chahboun.N, Mennane.Z, Berny.E, Ouhssine.M. Étude physico-chimique et microbiologique des margines de trois régions du Maroc. *Journal of Materials and Environmental Science*.2014,5(1),121-126.
8. Ranalli.G , Alfano.G , Bahammi.M , Belli.C , Lustrato.G. Identification des solutions éco-compatibles et économiquement soutenables pour la valorisation des résidus de l'huile d'olive et la réduction de l'impact environnemental dans les régions de Fès, Meknès et Marrakech. *Gestion des sous-produits de la filière oléicole au Maroc*,2003.
9. Aggoun.M, Arhab.A, Caractérisation de la composition en micro constituants des margines issues de la production oléicole et utilisabilité comme complément dans la ration chez la vache laitière. Thèse de doctorat ,université frères Mentouri, constantine,2016.
10. Iboukhoulef.H, Traitement des margines des huileries d'olive par les procédés d'oxydation avancée basés sur le système Fenton-like (H₂O₂/Cu). Thèse de doctorat, université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, 2014.

11. Galiatstou.P, Metaxas.M, Arapoglou.D, Kasselouri-Rigopoulou.V; Treatment of olive mill waste water with activated carbons from agricultural by-products. *Waste Management*.2002, 22, 803-812.
12. Martin.A, Borja.R, Garcia.I, Fiestas.J.A. Kinetics of methane production from olive mill wastewater. *Process Biochemistry*.1991, 26(2), 101–107.
13. Zaviska.F, Drogui.P, Mercier.G, Blais.JF. Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels :Application à la dégradation des polluants réfractaires. *Revue des sciences de l'eau*, 2009, 22(4), 535-564.
14. Goel.R.K, J.R.V. Flora.J.Ferry . Mechanisms for naphthalene removal during electrolytic aeration. *Journal of Water Research*. 2003, 37, 891-901.
15. Rivas.F.J, Beltràn.F.J, Gimeno.O, Frades.J. Treatment of olive oil mill wastewater by Fenton's reagent. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2001,49,1873-1880.
16. Lee.E, Lee.H, Kim.Y.K, Sohn.K, Lee.K. Hydrogen peroxide interference in chemical oxygen demand during ozone based advanced oxidation of anaerobically digested livestock wastewater. *International Journal environmental Science and Technology*. 2011,8,381-388.
17. Bani Salamah K Walid, Shanak.B, Al-Shannag.M, Al-anber.Z, Al-hasan.M. Treatment of olive mill wastewater by combined advanced oxidation and biodegradation. *Separation and Purification Technology*. 2009,70,141-146.
18. Ltaief.A.H, Pastrana Martinez.L.M, Ammar.S, Gadri.A, Faria.J.L, Silva.A.M. Mined pyrite and chalcopyrite as catalysts for spontaneous acidic pH adjustment in Fenton and LED photo-Fenton-like process. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 2018,93,1137-1146.
19. H.Iboukhoulefa, R. Douani, A.Amrane, A.Chaouchia,A. Elias. Heterogeneous Fenton like degradation of olive Mill wastewater using ozone in the presence of BiFeO₃ photocatalyst. *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry*,2019,383,112012.
20. Elkacmi.R, Bennajah.M. Advanced oxidation technologies for the treatment and detoxification of olive mill wastewater: a general review. *Journal of Water Reuse and Desalination*,2019. doi: 10.2166/wrd.2019.033

21. Berlan J., F. Trabelsi, H. Delmas, A. Wilhelm et M. Pettrignani. Oxidative degradation of phenol in aqueous media using ultrasound. *ultrason sonochem*, 1994, 1, 97-102.
22. Sivagami.K, Nand.D.A, Divyapriya.G, Nambi.I. Treatment of petroleum oil spill sludge using the combined ultrasound and Fenton oxidation process, *ultrasonics sonochemistry*, 2018, 51, 340-349.
23. Uran-Duque.L, Saldarriaga-Molina.J.C, Ainhoa.R.C. Advanced oxidation processes based on sulfate radicals for wastewater treatment : research trends. *water*. 2021, 13, 2445.
24. Laura.W, Matzek.K, Carter.E. persulfate activé pour la dégradation chimique organique : examen. *Chémosphère*, 2016, 151, 178-188.
25. Liang.C, Lee. IL, Hsu.IY, Liang.CP, Lin.YL. oxydation de persulfate detrichloréthylène avec et sans activation par le Fer en milieu poreux. *chémosphère*, 2008, 70, 426-435.
26. Giannakis.S, Lin.K.A, Ghanbari.F. A review of the recent advances on the treatment of industrial wastewaters by sulfate radical-based Advanced Oxidation Processes (SR-AOPs). *Chemical Engineering Journal*, 2020. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127083>
27. Liang.C, Wang.Z.S, Bruell.C. J. Influence of pH on persulfate oxidation of TCE at ambient temperatures. *Chemosphere* 2007, 66, 106-113.
28. Avetta.P, Pensato.A, Minella.M, Malandrino.M, Maurino.V, Minero.C, Hanna.K, Vione.D. Activation of persulfate by irradiated magnetite: Implications for the degradation of phenol under heterogeneous photo Fenton-like conditions. *Journal of Environmental Science and Technology*. 2014. DOI: 10.1021/es503741d
29. Peng.J, Lu.X, Jiang.X, Zhang.Y, Chen.Q, Lai.B, Yao.G. Degradation of atrazine by persulfate activation with copper sulfide (CuS): Kinetics study, degradation pathways and mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 2018. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.038>
30. Boudissa.F. Influence des radiations micro-ondes sur l'extraction de l'huile de grignon d'olive imprégné de margines. Thèse de Magister, université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, 2012.
31. Décret exécutif n°06-141 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels. *Journal officiel de la république algérienne*, n°26, 19 avril 2006, 4-10.

32. Chatzisyneon.E, Xekoukoulotakis. N. P, Diamadopoulos.E, Katsaounis.A, Mantzavinos.D. Boron-doped diamond anodic treatment of olive mill wastewaters:statistical analysis, kinetic modeling and biodegradability. *Journal of Water Research*. 2009, 43 (16), 3999–4009.
33. Zghari.B, Benyoucef.F, Boukir.A. Impact environnemental des magines sur les eaux d'oued Oussefrou : caractérisation physico-chimique et évaluation par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CPG-SM). *American Journal of Innovative Research and Applied Sciences*.2018, 7(4),276-291.
34. Elkacmi.R, Kamil.N, Bennajah.M. Separation and purification of high purity products from three different olive mill wastewater samples. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2017, 5 (1),829–837.
35. ISO 8245 :1999(fr) qualité de l'eau-lignes directrices pour le dosage du carbone organique total COT et du carbone organique dissous COD
36. Iboukhoulef.H, Kadi.H, Moussaoui.R. Homogenous Photo-Fenton Catalytic Oxidation of Olive Mill Wastewater Using Plackett and Burman's Design, materials research and applications. *Materials horizons : From nature to nanomaterials*. Springer,singapore. Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou,2021.
37. Goupy.J. les plans d'expériences. *Revue MODULAD*,2006,34,74-116.
38. Peng.J, Lu.X, Jiang.X, Zhang.Y, Chen.Q, Lai.B, Yao.G, Degradation of atrazine by persulfate activation with copper sulfide (CuS): Kinetics study, degradation pathways and mechanism, *Chemical Engineering Journal* (2018). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.038>
39. González-Rodríguez.M.L , Barros.L.B , Palma.J , González-Rodríguez.L, Rabasco.A.M . Application of statistical experimental design to study the formulation variables influencing the coating process of lidocaine liposomes . 2007.
40. Soltani.T, Tayyebi.A, Lee.B.K. Quick and enhanced degradation of bisphenol A by activation of potassium peroxydisulfate to $\text{SO}_4^{\cdot-}$ with Mn-doped BiFeO_3 nanoparticles as a heterogeneous Fenton-like catalyst. *Applied Surface Science* ,2018. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.02.063>
41. Lei.Y, Chen.C.S, Tu.Y.J, Huang.Y.H, Zhang.H. Heterogeneous degradation of organic pollutants by persulfate activated by $\text{CuO-Fe}_3\text{O}_4$: mechanism, stability, effects of pH and bicarbonate ions. *Journal of Environmental Science and Technology*. 2015. DOI: 10.1021/acs.est.5b00623

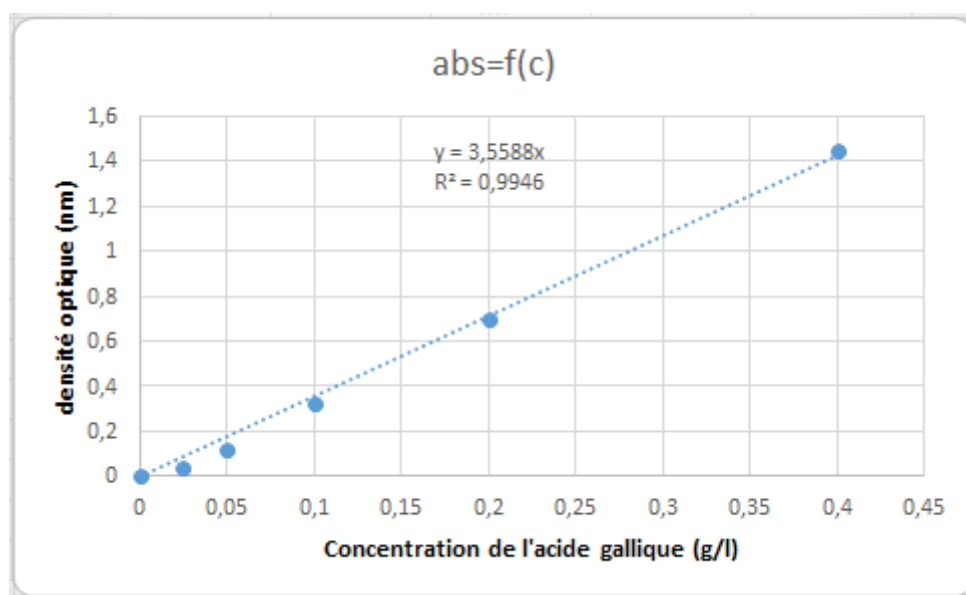
42. Esmail.L. Étude de la dégradation de la sulfaclozine par les radicaux OH^\cdot et $\text{SO}_4^{\cdot-}$ et évaluation de l'influence des principaux constituants des eaux sur ces dégradations. Ingénierie de l'environnement. Thèse doctorat Université de Lyon, 2016.
43. Bekkouche.S, Merouani.S, Hamdaoui.O, Bouhelassa.M. Efficient photocatalytic degradation of Safranin O by integrating solar-UV/TiO₂/Persulfate treatment: Implication of sulfate radical in the oxidation process and effect of various water matrix components. *Journal of Photochemistry and Photobiology*,2017. Doi:10.1016
44. Gallard.H, De Laat.J, Legube.B. Étude comparative de la vitesse de décomposition de H₂O₂ et de l'atrazine par les systèmes Fe(III)/H₂O₂, Cu(II)/H₂O₂ et Fe(III)/Cu(II)/H₂O₂. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*.1999, 12(4), 713–728.
45. Yaoping.G, Zequan.Z, Youcai.Z, Zhanggen.H, Yan.C, Jieyang.Yang.Catalytic oxidation of aqueous organic contaminants by persulfate activated with sulfur-doped hierarchically porous carbon derived from thiophene, *Applied Catalysis B: Environmental*. 2018,220,634-644.
46. Karama.J. Développement d'un procédé d'oxydation électrocatalytique pour la dégradation de l'éthylène glycol. Thèse de doctorat :Université du Québec Institut National de la Recherche Scientifique Centre Eau Terre Environnement,2015.

Annexes

Annexe 1 : Courbe d'étalonnage de l'acide gallique

Préparation de solution mère à base d'acide gallique $C_1=400\text{mg/L}$

- Dans un verre de montre, peser 0,4 g d'acide gallique, puis verser dans une fiole jaugée de 1 000 ml,
- Rincer le verre de montre avec de l'eau distillée,
- Agiter bien puis remplir jusqu'au trait de jauge,
- En diluant la solution mère, préparer les solutions filles dont les concentrations : $C_2=200\text{mg/l}$; $C_3=100\text{mg/l}$; $C_4=50\text{mg/l}$; $C_5=25\text{mg/l}$.
- Dans des tubes à essais verser 0.5ml des solutions précédentes,
- Ajouter 10 ml d'eau distillée puis agiter pour homogénéiser,
- Ajouter 0.5 ml de réactif de Folin-Ciocalteu,
- Après 3 mn, ajouter 1 ml d'une solution de carbonate de sodium saturée à 20%,
- Laisser incuber pendant une demi-heure à température ambiante et à l'abri de la lumière,
- Lire des absorbances avec un spectrophotomètre UV à 751 nm



Courbe d'étalonnage de l'acide gallique

Annexe 2 : Préparation de carbonate de sodium saturée

Dans un verre de montre peser 20 g de Na_2CO_3 les verser dans une fiole de 200ml puis remplir avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

Annexe 3 : Solution de peroxosulfate

- (0.05M) : Dans une fiole de 250ml verser 3.38g de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, rempirla avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge puis agiter la solution.

- (0.1M) : Dans une fiole de 250ml verser 6.76mg de $K_2S_2O_8$, remplir jusqu'au trait de jauge puis agiter la solution.

Annexe 4 : Préparation des catalyseurs

- Fe^{2+} : dans une fiole de 250ml verser 0.125g de sel ($FeSO_4 \cdot 5H_2O$) remplir jusqu'au trait de jauge puis agiter bien la solution
- Même procédé pour Cu^{2+} .

Annexe 5 : Matrice des effets

| N essai | Facteurs | | | | | Interactions | | | | | | Réponses | | | |
|------------|----------|-------|-------|-------|-------|--------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|--------|--------|--------|
| | X_0 | X_1 | X_2 | X_3 | X_4 | X_1X_2 | X_1X_3 | X_1X_4 | X_2X_3 | X_2X_4 | X_3X_4 | Y_1 | Y_2 | Y_3 | Y_4 |
| 1 | +1 | -1 | -1 | -1 | -1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | 29.271 | 52.346 | 92.658 | 85.887 |
| 2 | +1 | +1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | +1 | +1 | +1 | 14.696 | 55.589 | 92.403 | 79.032 |
| 3 | +1 | -1 | +1 | -1 | -1 | -1 | +1 | +1 | -1 | -1 | +1 | 26.837 | 53.149 | 89.050 | 79.234 |
| 4 | +1 | +1 | +1 | -1 | -1 | +1 | -1 | -1 | -1 | -1 | +1 | 22.364 | 58.941 | 89.191 | 86.895 |
| 5 | +1 | -1 | -1 | +1 | -1 | +1 | -1 | +1 | -1 | +1 | -1 | 13.419 | 45.313 | 89.239 | 81.048 |
| 6 | +1 | +1 | -1 | +1 | -1 | -1 | +1 | -1 | -1 | +1 | -1 | 15.335 | 55.665 | 89.031 | 70.363 |
| 7 | +1 | -1 | +1 | +1 | -1 | -1 | -1 | +1 | +1 | -1 | -1 | 19.169 | 55.358 | 93.611 | 70.968 |
| 8 | +1 | +1 | +1 | +1 | -1 | +1 | +1 | -1 | +1 | -1 | -1 | 13.419 | 62.391 | 91.452 | 30.645 |
| 9 | +1 | -1 | -1 | -1 | +1 | +1 | +1 | -1 | +1 | -1 | -1 | 36.741 | 62.391 | 95.096 | 96.371 |
| 10 | +1 | +1 | -1 | -1 | +1 | -1 | -1 | +1 | +1 | -1 | -1 | 36.102 | 61.073 | 93.043 | 80.242 |
| 11 | +1 | -1 | +1 | -1 | +1 | -1 | +1 | -1 | -1 | +1 | -1 | 40.256 | 59.930 | 95.132 | 25 |
| 12 | +1 | +1 | +1 | -1 | +1 | +1 | -1 | +1 | -1 | +1 | -1 | 41.534 | 58.050 | 93.380 | 69.758 |
| 13 | +1 | -1 | -1 | +1 | +1 | +1 | -1 | -1 | -1 | -1 | +1 | 30.671 | 58.083 | 93.734 | 62.903 |
| 14 | +1 | +1 | -1 | +1 | +1 | -1 | +1 | +1 | -1 | -1 | +1 | 35.783 | 61.886 | 94.310 | 66.734 |
| 15 | +1 | -1 | +1 | +1 | +1 | -1 | -1 | -1 | +1 | +1 | +1 | 42.173 | 62.106 | 92.919 | 66.734 |
| 16 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | 44.728 | 59.138 | 93.008 | 81.855 |

Annexe 6 : Appareils de mesure :

1. Mesure de la turbidité: appareil de type Hach 2100N



2. **Conductivité** : appareil de type METTLER TOLEDO SEVEN2GO PRO



3. **Acidité** : l'aide d'un pH-mètre HANNA INSTRUMENT.



4. **Demande biochimique en oxygène** : la méthode respirométrique (BD600)



Annexe 7 : Valeur de volume de prise d'essai pour DBO₅ en fonction de DCO

| Marge de DCO (mg/l) | Volume de prise d'essai (ml) | Coefficient de conversion |
|---------------------|------------------------------|---------------------------|
| 0-40 | 432 | 1 |
| 0-80 | 365 | 2 |
| 0-200 | 250 | 5 |
| 0-400 | 164 | 10 |
| 0-800 | 97 | 20 |
| 0-2000 | 43.5 | 50 |
| 0-4000 et plus | 22.7 | 100 |

Abstract

In this study, the application of Fenton's like system ($S_2O_8^{2-}/Cu^{2+}$) and ($S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}$) for the removal of phenolic compounds, COD, TOC and BOD from olive mill wastewater are carried out.

The effect of various independent factors, namely, oxidant dose, type of catalyst, time and temperature were evaluated by factorial design for experiments, the coded value are respectively X_1, X_2, X_3 and X_4 .

Results showed that the type of catalyst (X_2) and the temperature (X_4) had significant effect on phenolic compound and COD removal. In this case, very high value of regression coefficient ($R^2 > 0.9$) indicates excellent evaluation of experimental data.

Keywords: margin, advanced oxidation processes, factorial design, treatment.

Résumé

Dans cette étude, l'application du système Fenton like ($S_2O_8^{2-}/Cu^{2+}$) et ($S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}$) pour l'élimination des composés phénoliques, de la DCO, du COT et de la DBO des margines a été effectué. L'effet des différents facteurs indépendants, à savoir : la dose d'oxydant, le type de catalyseur, le temps et la température ont été évalués par un plan factoriel complet 2^4 , les valeurs codées sont respectivement X_1, X_2, X_3 et X_4 .

Les résultats ont montré que le type de catalyseur et la température ont un effet significatif sur l'élimination des composés phénoliques et de la DCO. Dans ce cas, la valeur élevée du coefficient de régression ($R^2 > 0.9$) indique une excellente évaluation des données expérimentales.

Mots clés : margine, procédés d'oxydation avancée, plan factoriel, traitement.

Tableau V : Valeurs codées et réelles correspondantes des facteurs ainsi que les réponses

| Exp N° | Valeurs codées | | | | Valeurs réelles | | | | Y ₁ (%) | Y ₂ (%) | Y ₃ (%) | Y ₄ (%) |
|-----------|----------------|----|----|----|-----------------|------------------|----|----|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | X1 | X2 | X3 | X4 | [ox] | catalyseur | T | T | | | | |
| 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 0.05 | Fe ²⁺ | 5 | 25 | 29.271 | 52.346 | 92.658 | 85.887 |
| 2 | 1 | -1 | -1 | -1 | 0.1 | Fe ²⁺ | 5 | 25 | 14.696 | 55.589 | 92.403 | 79.032 |
| 3 | -1 | 1 | -1 | -1 | 0.05 | Cu ²⁺ | 5 | 25 | 26.837 | 53.149 | 89.050 | 79.234 |
| 4 | 1 | 1 | -1 | -1 | 0.1 | Cu ²⁺ | 5 | 25 | 22.364 | 58.941 | 89.191 | 86.895 |
| 5 | -1 | -1 | 1 | -1 | 0.05 | Fe ²⁺ | 20 | 25 | 13.419 | 45.313 | 89.239 | 81.048 |
| 6 | 1 | -1 | 1 | -1 | 0.1 | Fe ²⁺ | 20 | 25 | 15.335 | 55.665 | 89.031 | 70.363 |
| 7 | -1 | 1 | 1 | -1 | 0.05 | Cu ²⁺ | 20 | 25 | 19.169 | 55.358 | 93.611 | 70.968 |
| 8 | 1 | 1 | 1 | -1 | 0.1 | Cu ²⁺ | 20 | 25 | 13.419 | 62.391 | 91.452 | 30.645 |
| 9 | -1 | -1 | -1 | 1 | 0.05 | Fe ²⁺ | 5 | 45 | 36.741 | 62.391 | 95.096 | 96.371 |
| 10 | 1 | -1 | -1 | 1 | 0.1 | Fe ²⁺ | 5 | 45 | 36.102 | 61.073 | 93.043 | 80.242 |
| 11 | -1 | 1 | -1 | 1 | 0.05 | Cu ²⁺ | 5 | 45 | 40.256 | 59.930 | 95.132 | 25.000 |
| 12 | 1 | 1 | -1 | 1 | 0.1 | Cu ²⁺ | 5 | 45 | 41.534 | 58.050 | 93.380 | 69.758 |
| 13 | -1 | -1 | 1 | 1 | 0.05 | Fe ²⁺ | 20 | 45 | 30.671 | 58.083 | 93.734 | 62.903 |
| 14 | 1 | -1 | 1 | 1 | 0.1 | Fe ²⁺ | 20 | 45 | 35.783 | 61.886 | 94.310 | 66.734 |
| 15 | -1 | 1 | 1 | 1 | 0.05 | Cu ²⁺ | 20 | 45 | 42.173 | 62.106 | 92.919 | 66.734 |
| 16 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0.1 | Cu ²⁺ | 20 | 45 | 44.728 | 59.138 | 93.008 | 81.855 |

Tableau V : Valeurs codées et réelles correspondantes des facteurs ainsi que les réponses