MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI, TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

THESE DE DOCTORAT

Spécialité: Chimie des matériaux

Présentée par

Mme IBOUKHOULEF Hamida Ep BEKDA

Sujet :

Traitement des margines des huileries d'olive par les procédés d'oxydation avancée basés sur le système Fenton-like (H_2O_2/Cu)

Devant le jury d'examen composé de :

Mr ELIAS Abdelhamid	Professeur	UMMTO	Président
Mr AMRANE Abdelatif	Professeur	ENSCR Université de Rennes I	Rapporteur
Mr KADI Hocine	Professeur	UMMTO	Co-rapporteur
Mme MATI Farida	Professeur	UMMTO	Examinatrice
Mr DIDI Mohamed Amine	Professeur	Université de Tlemcen	Examinateur
Mme ARRAR Jazia	MCA	Ecole Polytechnique d'Alger	Examinatrice
Mr MOUSSAOUI Ramdane	MCA	UMMTO	Invité

Soutenue le 29/01/2014

A tous ceux qui me sont chers

Remerciements

Le présent travail a été réalisé au laboratoire de chimie appliquée et de génie chimique (LCAGC) de l'université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou. Je ne sais pas si beaucoup de thésards ont été aussi gâtés que moi d'avoir deux personnes pour suivre leur travail, j'ai apprécié cette richesse.

Je tiens à remercier Mr Hocine Kadi, professeur à l'université de Tizi-Ouzou, pour sa disponibilité, son aide dans le choix du sujet et sa réalisation, de m'avoir fait découvrir le monde de la modélisation et pour l'attention quotidienne qu'il a porté à ce travail. C'est à la fois un privilège et une expérience exceptionnelle d'avoir bénéficier de ses conseils.

Qu'il me soit permis d'exprimer toute ma reconnaissance à Mr Abdelatif Amrane, professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes I (ENSCR), de m'avoir accueilli dans son groupe de recherche à l'ENSCR et de me donner la possibilité de découvrir et de travailler avec des appareils modernes, pour ses nombreux conseils et suggestions, pour son aide, sa gentillesse et sa disponibilité, qu'il trouve ici le témoignage de ma profonde gratitude.

Je remercie vivement Mr Abdelhamid ELIAS, professeur à l'université de Tizi- Ouzou, pour l'honneur qu'il me fait de présider ce jury.

Mes remerciements s'adressent également à Mme Farida MATI, Professeur à l'Université de Tizi-Ouzou, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Mr Mohamed Amine DIDI, Professeur à l'Université de Tlemcen, qu'il trouve ici le témoignage de mes vifs remerciements pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'apporter son jugement sur ce travail.

Je remercie Mme Jazia ARRAR, Maître de Conférences à l'École National Polytechnique (ENP) d'Alger, d'avoir acceptée d'examiner ce travail.

Ma gratitude va à Mr Ramdane MOUSSAOUI, Maître de Conférences à l'Université de Tizi-Ouzou, pour toute l'aide qu'il m'a apportée. Je suis très honorée qu'il ait accepté d'être membre invité de ce jury.

Bien que la thèse soit un travail individuel, elle n'aurait pu être menée à bien sans une équipe qui contribue au bon fonctionnement du laboratoire. Je remercie tous mes collègues du laboratoire de LCAGC pour leurs aides et leurs soutiens.

Je remercie chaleureusement sans les citer toutes les personnes qui, de prés ou de loin, m'ont soutenue et ont ainsi contribué à la concrétisation de ce travail.

Table de matières

Introduction générale 2

PARTIE A : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I : Généralités sur les margines

I.1.Introduction 6
I.2. Les margines 6
I.2.1. Caractérisation des margines 6
a. Caractéristique minérale 8
b. Caractéristique organique 8
c. Caractéristiques microbiologiques 8
I.2.2. Impact des margines d'olive sur l'environnement 9
I.2.3. Traitement des margines 9
a. Procédés physiques 11
Processus thermiques 11
Techniques membranaires 11
b. Procédés chimiques 12
Coagulation-floculation 12
Electrocoagulation 12
Adsorption 12
c. Procédés biologiques 13
Traitements aérobies 13
Traitement anaérobie 13
L'ozonation 14
Procédés électrochimiques 14
Procédés Fenton 15
*I.2.*4. Valorisation des margines 15

Chapitre II : Les procédés d'oxydation avancée

II.1.Introduction 18
II.2.Définitions 18
II.3.Réactivité 19

a. Réactivité du radical HO•.....19
b. Mécanisme de dégradation par les radicaux hydroxyles.....19
c. Les radicaux peroxyle ($ROO^{\cdot}$) et hydroperoxyle ($HO_2^{\cdot}$).....20
II.4. Principaux procédés d'oxydations avancées.....20
a. Les principaux POA non photochimiques.....21
Les procédés d'oxydation avancée en phase homogène.....21
Les procédés d'oxydation avancée de nature physique.....26
Les procédés d'oxydation avancés électrochimiques.....27
b. Les principaux POA photochimiques.....27
Photolyse du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2/UV):.....28
La photolyse de l'ozone (O_3 /UV):.....28
La photo-peroxonation (O_3/H_2O_2/UV).....28
La photo catalyse hétérogène:.....29
La réaction de photo-Fenton.....29
La sonophotocatalyse.....29

Chapitre III : La technologie des micro-ondes

III.1.Définition.....31
III.2.Equipement d'un four micro-ondes.....31
III.3. Principe du chauffage par four micro-ondes.....31
III.4.Interactions micro-ondes-matière.....32
III.5. Application de la technologie des micro-ondes en chimie.....33

Chapitre IV : La méthodologie de la recherche expérimentale

IV.1.Introduction.....36
IV.2.Généralités sur les plans d'expériences.....36
IV.3.Méthodologie expérimentale.....37
IV.4. Types de plans d'expériences.....38
IV.5. Etude quantitative des facteurs.....38
Références bibliographiques.....40

PARTIE B : EXPERIMENTATION ET RESULTATS

Chapitre V : Protocoles expérimentaux

V. 1. INTRODUCTION 52
V.2. MATERIELS ET METHODES 52
V.2.1. Les margines 52
V.2.2. Caractéristiques physico-chimiques des margines brutes 52
a. L'acidité (pH) 52
b. Les matières en suspension (MES) 52
c. Les matières sèches (MS) 52
d. Taux de cendres 53
e. Les matières volatiles (MV) 53
f. La demande chimique en oxygène (DCO) 53
g. Les composés phénoliques 54
h. Densité optique en UV (Coloration) 54
i. Spectroscopie infrarouge 55
j. Microscopie Electronique à Balayage couplée à une analyse EDX (MEB/EDX) 55
V.2.5. Protocole expérimental de l'oxydation des margines 56
a. Etude paramétrique 56
Effet du microonde 57
Effet du cuivre 57
Effet de la concentration en peroxyde d'hydrogène 57
b- Système conventionnel 57
c- Dégradation avec les ultrasons 58

Chapitre VI : Traitement des margines par les micro-ondes

VI.1. Caractérisations des margines 60
-Analyses MEB/EDX 61
VI.2. Résultats 64
VI.2.1.Dégradation des composés phénoliques sous micro-ondes 64
a. Effet des Micro-ondes 64
b. Effet du cuivre 66

c. Effet de la concentration en peroxyde d'hydrogène 68
VI.2.2. Décoloration des margines sous micro-ondes 70
a. Effet du Cu (II) 70
b. Effet de la concentration en H_2O_2 71
VI.2.3.Evolution du pH sous micro-ondes 72
VI.2.4. Demande chimique en oxygène (DCO) 73
a. Effet du cuivre 73
b. Effet du peroxyde d'hydrogène 74
VI.3. spectre infrarouge des margines brute et traitée 75
VI.5. Conclusion 76

Chapitre VII : Traitement des margines par les micro-ondes -Utilisation des plans d'expériences

VII.1. Méthodologie expérimentale 78
VII.2. Matrice d'expériences /plan d'expérimentation 79
VII.3. Interprétation des résultats 79
VII.3.1.Analyse préliminaire des résultats : 79
VII.3.2. Dégradation des composés phénoliques 81
a. Interaction cuivre - peroxyde d'hydrogène (X_1X_2) 83
b. Interaction cuivre - temps (X_1X_3) 83
c. Interaction peroxyde d'hydrogène - puissance (X_2X_4) 84
d. Interaction cuivre - peroxyde d'hydrogène - temps ($X_1X_2X_3$) 85
VII.3.3.Elimination de la couleur 86
a. Interaction X_1X_3 88
b. Interaction X_2X_3 89
c. Interaction X_1X_4 89
d. Interaction X_3X_4 90
e. Interaction $X_1X_3X_4$ 90
f. Interaction $X_1X_2X_4$ 92
VII.4. Spectre IRTF 92
VII.5. Conclusion 93

Chapitre VIII : Traitement des margines par le système conventionnel-Modélisation

VIII.1. Introduction 96
VIII.2. Analyse des résultats expérimentaux 96
VIII.3. Présentation des modèles mathématiques 97
VIII.4. Critères de comparaison 98
VIII.5.Résultats 99
VIII.5. Calcul de l'énergie d'activation 102
VIII.6.Conclusion 103

Chapitre IX : Traitement des margines par les ultrasons

IX.1. Introduction 105
IX.2. Résultats 105
IX.2.1. Dégradation des composés phénoliques 105
IX.2.2. Décoloration des margines 107
IX.3. Ordre cinétique de la dégradation 109
IX.4. Conclusion 111

Chapitre X : Etude technico-économique

X.1. Introduction 113
X.2.Hypothèses 113
X.3.Evaluation des dépenses 113
X.3.1. Coût des réactifs 113
X.3.2. Coûts énergétiques 113
X.4 Emissions de CO_2 115
X.6. Comparaison 116
X.5 Conclusion 117

Conclusion générale 119
Références bibliographiques 120
Annexes 124

Nomenclature

MES Matières en suspension

MS Matières sèches

MV Matières volatiles

DBO Demande biochimique en oxygène

DCO Demande chimique en oxygène

DO Densité optique

$HO^{\cdot}$ Radicaux hydroxyles

BHA Butyl hydroxy anisol

EDTA Ethylène diamine tetra acétate

ENH Electrode normale d'hydrogène

POA Procédés d'oxydation d'avancée

WAO Wet air oxidation

COT Carbone organique total

UF Ultrafiltration

US Radiations ultrasons

UV Rayonnement ultraviolet

γ Rayons gammas

KPa Kilo pascal

KHz Kilo Hertz

W Watt

P Puissance du microonde

MO Microonde

M Mole/L

Mn Minutes

MRE Méthodologie de la recherche expérimentale

ddl Degré de liberté

BTEX : Benzène, Toluène, Éthylbenzène et Xylènes

Introduction Générale

INTRODUCTION

L'olivier constitue la principale espèce fruitière cultivée en méditerranée. Sa faculté à croître et à produire dans diverses situations de culture ainsi que son adaptation aux conditions climatiques les plus critiques ont permis son développement.

L'accroissement de la production oléicole et l'introduction des techniques modernes pour l'extraction de l'huile ont placé l'olivier dans une position délicate de pollueur potentiel, phénomène qui a pris de l'ampleur avec l'avènement des systèmes continus de trituration à trois phases utilisant beaucoup d'eau. C'est pour cela que l'olive et l'huile qui en dérive, ne constituent qu'une part infime de la biomasse produite tout au long du processus oléicole. Les margines et les grignons d'olives représentent la masse restante considérée comme résidu de la trituration des olives qui engendre des problèmes environnementaux inquiétants.

En Algérie, les effluents liquides (margines) ne subissent en général aucun traitement et sont souvent déversés dans la nature. Il en résulte un impact négatif sur l'environnement qui se traduit par le colmatage des sols, la pollution des eaux superficielles et souterraines et le dégagement de mauvaises odeurs. Ces problèmes environnementaux sont attribués à la richesse de ces effluents en matière organique et en particulier en polyphénols.

Bien qu'il n'existe pas encore de solution parfaite permettant le traitement des margines, certains procédés semblent être plus efficaces que d'autres. Les choix opérés par les chercheurs dépendront ainsi des contraintes, du moment et des facteurs multiples et complexes d'ordres socio-économique et technique. Toutefois, les procédés de traitement envisageables pour l'élimination de la charge polluante des margines peuvent être classés physiques, chimiques et/ou biologiques. Cependant, chacune de ces méthodes présente des avantages et des inconvénients. La recherche de méthodes alternatives ou complémentaires de traitement a conduit à l'émergence vers de nouvelles technologies. Parmi ces technologies, les procédés dits d'oxydation avancée (POA) sont en plein essor.

L'oxydation des composés organiques est l'un des procédés récents ayant permis des avancées dans le traitement des eaux usées. Les POA sont basés sur la production et l'utilisation d'un oxydant très réactif, non sélectif, le radical hydroxyle (potentiel redox de 2,73 V/ENH). Son mode d'action se base sur la substitution d'atomes d'hydrogène, le transfert d'électrons ou d'addition électrophile. Les molécules organiques complexes sont soit transformées en sous produits d'oxydation plus avancées que les composés d'origine ou bien complètement minéralisées en CO_2 et H_2O.

Selon le mode de production de radicaux hydroxyles, les POA incluent une variété de types d'oxydation en phase homogène qu'en phase hétérogène. Pour la phase homogène, nous pouvons citer des systèmes comme: Fe(II)/H_2O_2 (réaction de Fenton), O_3/$OH^{\cdot}$ (ozonation), O_3/H_2O_2 (peroxonation), H_2O_2/UV (photolyse de H_2O_2), Fe(II)/H_2O_2/UV (photo-Fenton), Fe(III)/H_2O_2, Fe(III)/H_2O_2/UV et pour la phase hétérogène: TiO_2/UV, ZnO/UV,… etc. Par ailleurs il existe d'autres procédés d'oxydation avancée utilisant l'électricité comme l'électro-Fenton et la sonolyse.

Le réactif de Fenton H_2O_2/Fe(II) a fait l'objet de nombreuses études pour la dépollution de la matière organique dans plusieurs types d'eau usées : eaux de boissons, rejets industriels et agricoles, surfactants et des sols pollués. Ces applications sont limitées par la nécessité d'opérer à des pH acides. Pour pallier à ces problèmes, nous avons choisi le procédé de dégradation par le système H_2O_2/Cu(II). Ce dernier, à l'inverse du système H_2O_2/Fe(II), donne de bons résultats dans une large gamme de pH.

Tous les procédés d'oxydation avancée existant présentent l'inconvénient de nécessiter des temps de réactions longs. Pour réduire le temps, plusieurs méthodes ont été proposées et la dégradation assistée par micro-ondes semble constituer une alternative prometteuse et moins couteuse.

L'objectif de cette thèse est de montrer en premier lieu l'intérêt d'associer des radiations micro-ondes au système H_2O_2/Cu(II) pour la dégradation des composés phénoliques, de la couleur et de la DCO des margines. En second lieu, nous avons testé l'efficacité de ce procédé avec les ultrasons et dans le système conventionnel à plusieurs températures.

Ce travail se décompose en sept chapitres. Les quatre premiers correspondent à l'étude bibliographique. Ils traitent respectivement les margines, les procédés d'oxydation avancée, les micro-ondes et un aperçu sur la méthode de calcul utilisée (les plans d'expériences).

Le cinquième chapitre présente le matériel et les méthodes utilisés dans cette étude en intégrant la description des dispositifs et protocoles expérimentaux et les techniques analytiques.

La présentation des résultats est divisée en cinq chapitres. Le premier concerne l'élimination des composés phénoliques, la coloration ainsi que la DCO des margines par H_2O_2/Cu(II) sous micro-ondes.

Le deuxième chapitre, nous avons appliqué la méthodologie de la recherche expérimentale à nos résultats. Il y sera abordé la détermination de conditions optimales (présence du cuivre, dose de peroxyde d'hydrogène, puissance du micro-ondes et temps de radiation).

Le troisième chapitre évalue la faisabilité de cette technique de traitement sous ultrasons. Tandis que dans le quatrième chapitre, l'utilisation d'un système conventionnel à plusieurs températures nous a permis de modéliser nos résultats. A l'instar des résultats obtenus, une étude comparative sur les dépenses énergétiques entre les trois systèmes a été faite.

Partie A : Synthèse bibliographique

Chapitre I : Généralités sur les margines

Chapitre II : Les procédés d'oxydation avancée

Chapitre III : La technologie des micro-ondes

Chapitre IV : La méthodologie de la recherche expérimentale

Chapitre I : Généralités sur les margines

I.1.Introduction

La culture des oliviers fait partie de la tradition méditerranéenne. C'est un symbole de civilisation chez les méditerranéens et en même temps un délice nécessaire sur leurs tables. L'oléiculture occupe une place prépondérante dans l'économie nationale de ces pays.

Le développement du secteur oléicole a permis aux systèmes traditionnels de céder la place aux équipements modernes. Auparavant, l'extraction était effectuée de manière discontinue (lavage des olives, broyage mécanique, malaxage, extraction). De même, après le développement des appareils de centrifugation, la séparation de l'huile des eaux de végétation est devenue moins onéreuse (Figure I.1).

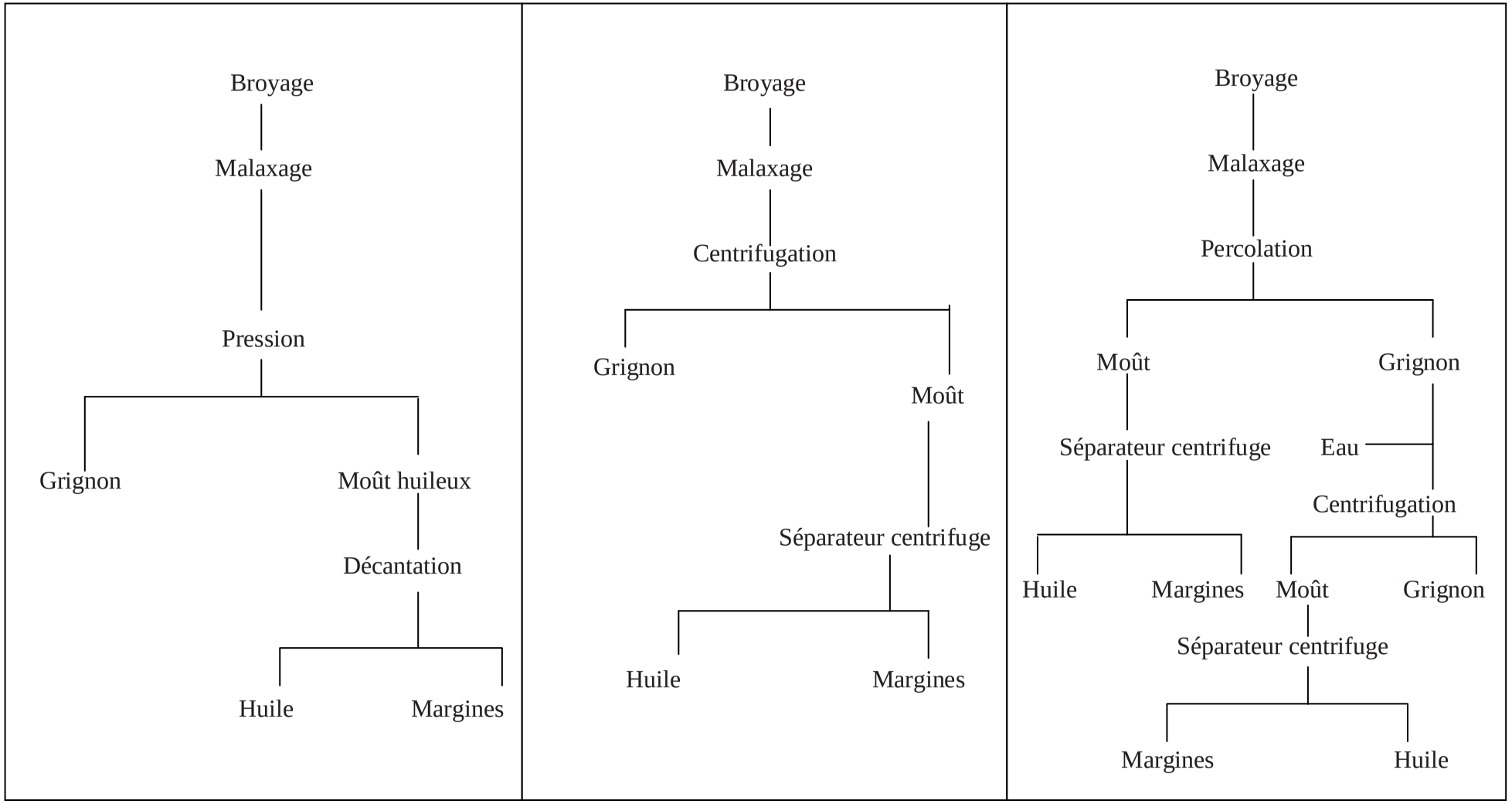
L'huile d'olive est très appréciée pour sa flaveur caractéristique, ses valeurs biologiques et nutritionnelles. Ces caractéristiques sont fortement liées à la qualité qui est, elle-même, influencée par plusieurs paramètres tels que la maturité des olives, la variété, les techniques culturales et le mode d'extraction.

I.2. Les margines

I.2.1. Caractérisation des margines

Parallèlement à la production d'huile d'olive, les pays producteurs rejettent dans la nature des eaux usées appelées margines. Ces dernières posent un vrai problème environnemental surtout dans le bassin méditerranéen. En effet, sur les 40 millions de m^3/an de margines générées dans le monde, les ¾ sont produites dans cette région [1].

Les margines est un liquide d'aspect trouble, de coloration brune-rougeâtre à noire. Leur odeur rappelle celle de l'huile d'olive, mais elle peut devenir gênante lors des phénomènes de rancissement ou de fermentation. Elles sont caractérisées par un pH acide (3-5) et une très grande conductivité électrique. Sa couleur noire est due à la présence des polyphénols [2]. Les margines peuvent être considérées comme un complexe chargé en matières organique et minérale. Les changements dans les caractéristiques des margines résultent du type du procédé d'extraction de l'huile, de la qualité, de la variété des olives et de la conduite des opérations d'extraction [3]. Les composés fondamentaux des margines sont l'eau (83-96%), les matières organiques (3.5-15%) et de sels minéraux (0.5-2%) [4].



(a) (b) (c)

Figure I.1: Diagramme d'extraction d'huile d'olive
(a) : pression, (b) : centrifugation à deux phases, (c) centrifugation à trois phases

a. Caractéristique minérale

Les margines contiennent des quantités significatives de sels minéraux [5], dont 80% sont solubles (phosphates et chlorures) et 20% insolubles (carbonates et silicates). Les éléments les plus représentatifs sont le potassium (47%), les phosphates (14%) et le sodium (7%) [6]. Ces valeurs montrent que les margines peuvent être utilisées comme fertilisants des terres agricoles.

b. Caractéristique organique

Les margines d'olive ont un pouvoir polluant très important avec une demande biologique en oxygène (DBO) de 12 à 63 g/L et une demande chimique en oxygène (DCO) de 80 - 200 g/L [7]. Ces valeurs sont 200 à 400 fois supérieures à celles des eaux municipales [7]. La matière organique des effluents d'huileries d'olive est constituée de glucides (13-53%), de protéines (8-16%), de composés phénoliques (2-15%), de lipides (1-14%), de polyalcools (3-10%) et d'acides organiques (3-10%) [8]. Cette composition résulte de la destruction des tissus de l'olive au cours de la trituration et de l'extraction de l'huile [7].

Les glucides sont essentiellement représentés par la cellulose et les pectines, ces dernières jouant un rôle important dans la texture des olives [9]. Récemment, de nombreux travaux ont montré que les margines sont très riches en sucres simples, en particulier : le raffinose, le saccharose, l'arabinose, le xylose, le mannose et le fructose [10].

La fraction azotée est principalement représentée par les protéines. Tous les acides aminés ont été identifiés dans les margines. Les plus abondants sont l'acide aspartique, l'acide glutamique et l'arginine. Les principaux acides organiques rencontrés sont les acides formique, oxalique, lactique, malique, oléique, palmitique et citrique [11].

Les composés phénoliques sont des substances organiques cycliques très variées. Selon Jail et al [12], leur solubilisation dans l'huile est inférieure à celle dans les eaux de végétation, ce qui explique leur concentration élevée dans les margines. Selon Céline et al [3], ces composés ont une structure variable. Ils proviennent de l'hydrolyse enzymatique des glucosides et des esters de la pulpe des olives au cours du processus de l'extraction. La variation de la quantité des composés phénoliques dans les margines dépend de la méthode de trituration des olives, la variété des olives, la durée de stockage des margines et du procédé d'extraction. On peut distinguer, trois familles principales : les familles de l'acide cinnamique, de l'acide benzoïque et de tyrosol (Annexe 2)..

c. Caractéristiques microbiologiques

Les études microbiologiques effectuées sur plusieurs échantillons de margines ont confirmé l'absence totale de micro-organismes pathogènes. Des analyses microbiologiques ont montré que les levures et les champignons sont capables de se développer mieux que les bactéries [13]. Ces micro-organismes supportent la salinité élevée et le pH acide caractéristique de ces effluents et résistent plus que les bactéries aux substances phénoliques. On y trouve *Phanerochaete chrysosporium* [14], *Pleurotus ostreatus* [15], *Lactobacillus plantarum* [16].

I.2.2. Impact des margines d'olive sur l'environnement

Les margines sont extrêmement chargées en matières organiques particulièrement en composés phénoliques qui exercent une activité polluante très élevée. D'ailleurs, Ranalli et al [5], rapporte qu'un mètre cube de margines provoque une pollution égale à celle de 1500 personnes en un jour. Le rejet de ces effluents dans les milieux aquatiques entraîne une diminution de la concentration en oxygène dissous. Les composés phénoliques s'oxydent facilement par l'oxygène du milieu, ce qui rend l'environnement irrespirable avec une asphyxie de toute vie aquatique [2]. Ce phénomène entraîne donc une dégradation de la qualité des eaux de surface en inhibant le développement des microorganismes spécialement les bactéries [17]. Par conséquent, la capacité d'autoépuration naturelle serait limitée.

L'épandage directe des margines sur le sol est à l'origine de nuisances diverses [18]. Leur pH acide, leur salinité élevée ainsi que leur abondance en composés phénoliques provoquent la destruction de la microflore du sol et induisent des effets toxiques aux cultures végétales (effets herbicides). Ceci entraîne la stérilisation du sol et le déséquilibre de la symbiose entre la microflore du sol et les plantes [17]. La figure I.2 résume les conséquences environnementales des rejets des margines dans le milieu naturel.

I.2.3. Traitement des margines

Bien qu'il n'existe pas encore de solution parfaite permettant le traitement des margines, certains procédés semblent être plus efficaces que d'autres. Les choix opérés par les chercheurs dépendront ainsi des contraintes, du moment et des facteurs multiples et complexes d'ordres socio-économique et technique. Toutefois, les procédés de traitement envisageables pour l'élimination de la charge polluante des margines peuvent être classés physique, chimique et biologique. Ils peuvent être utilisés seuls ou combinés.

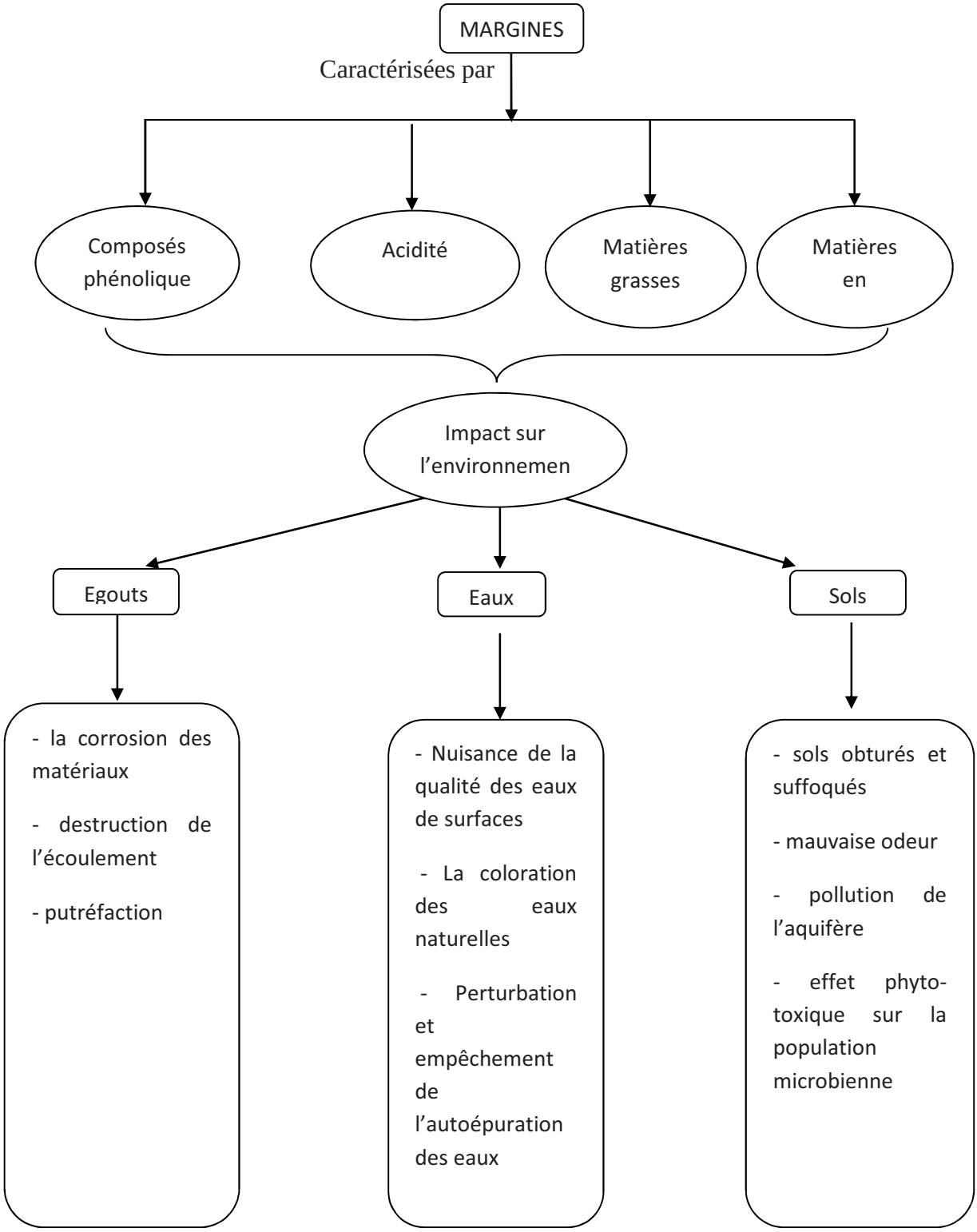


Figure I.2. Conséquences environnementales des rejets des margines.

a. Procédés physiques

Les procédés de traitement physique des margines sont des opérations de séparation des matières minérale et organique solubles et insolubles de la phase aqueuse.

- **Processus thermiques**

- Evaporation

L'évaporation naturelle est tributaire des conditions climatiques. En effet, elle dépend étroitement de la vitesse du vent, du degré d'ensoleillement et de l'humidité de l'air. Ce procédé consiste à stocker les margines dans des bassins de faibles profondeur (0.7 à 1.5 m). Elles sont ensuite séchées pendant plusieurs semaines selon les conditions climatiques. Cette méthode simple permet d'éviter le rejet des margines dans les égouts et dans les rivières [19]. Durant leur séjour dans les bassins d'évaporation, les margines subissent une autoépuration naturelle par une série de processus de fermentation aérobie et anaérobie. Les agents de cette biodégradation sont surtout des levures qui se trouvent à l'origine dans les olives [12]. La faible biodégradation notée est compensée par l'augmentation de la surface des bassins d'évaporation. Cette compensation est traduite par l'occupation de grandes surfaces de terrain qui sont relativement difficiles à aménager dans les zones peuplées. Ainsi, en essayant d'éviter une pollution hydrique, on risque d'entraîner une pollution atmosphérique.

- Evaporation forcée (incinération)

Ce procédé permet d'évaporer d'abord la phase aqueuse des margines et de brûler ensuite la matière organique. Les margines sont nébulisées à l'aide d'une buse spéciale, introduites dans un four où elles seront évaporées. Le résidu solide sera transformé en cendres. L'énergie nécessaire au système est obtenue par combustion de grignon [5].

- **Techniques membranaires**

Les margines peuvent être aussi traitées par des techniques membranaires. Ces processus se basent sur l'utilisation de membranes de filtration qui permettent la séparation des substances dissoutes selon la taille des particules et la charge électrique.

Récemment, Dhaouadi et Marrot [20], ont utilisé un bioréacteur équipé d'une membrane d'ultrafiltration pour le traitement des margines diluées. Ils ont proposé d'utiliser ce type de traitement au stade de prétraitement pour éliminer les composés phénoliques. Ces procédés permettent d'éliminer 94% de la DCO initiale [21]. En revanche, ils nécessitent un prétraitement, une demande énergétique élevée et un renouvellement permanent des membranes utilisées d'où le coût élevé du processus [22].

b. Procédés chimiques

Le traitement chimique des margines est réalisé afin de réduire l'intensité de la coloration et de la charge organique. Il peut être utilisé en tant que prétraitement ou traitement de finition après épuration biologique. Ces techniques sont basées généralement sur les phénomènes de coagulation-floculation ou d'adsorption.

- **Coagulation-floculation**

La coagulation est l'une des méthodes les plus efficaces pour éliminer les matières organiques en suspension. Elle consiste à traiter les margines avec des produits tensioactifs ou certains coagulants. Ce type de traitement reste le plus global et certainement le moins coûteux par rapport à la masse de matières éliminées [19].

Achak et al [23], ont obtenu des réductions de 41% et de 75% en polyphenols, en utilisant respectivement des sulfates d'aluminium et de la chaux comme coagulant. La coagulation par la chaux a donné une réduction de la DCO de l'ordre de 38% tandis qu'avec les sels d'aluminium l'abattement était de 43%. Ce processus peut être utilisé après traitement biologique pour éliminer les matières en suspension et les polluants résiduels. L'inconvénient majeur de ce traitement réside dans le fait qu'on a un simple transfert de la pollution de l'état soluble à l'état boueux [23].

- **Electrocoagulation**

Khoufi et al [2], ont étudié la faisabilité du traitement des margines par électrocoagulation en utilisant des électrodes en fer ou aluminium avec addition de H_2O_2 et de chlorure polyaluminium (PAC) comme coagulant. Ils ont trouvé, en utilisant cette méthode comme prétraitement, que les composés phénoliques des margines ont été polymérisés puis sédimentés. Le rapport DCO/DBO_5 a diminué de 3.4 jusqu'à 2.3. Ce traitement a permis d'éliminer, respectivement 73.8, 60.7% de composés phénoliques et de DCO après 3 jours. Israilides et al [24], ont investigué l'électrocoagulation des margines par l'utilisation d'une anode en Titane-Platine (Ti-Pt) ; ils ont enregistré une réduction de 93% de la DCO et 99.4% en composés phénoliques après 10 heures de traitement.

- **Adsorption**

L'adsorbant le plus communément utilisé pour éliminer les polluants organiques des eaux résiduaires est le charbon actif. Galiatsatou et al [25], ont effectué une étude où le taux d'élimination des composés phénoliques par adsorption sur charbon actif était de l'ordre de 73% après 8h de traitement. Le taux de réduction de la DCO ne dépassait pas 34% après 5h.

Cependant, cet adsorbant est non seulement une matière relativement cher, mais après saturation, le coût de régénération pour réutilisation est élevé. D'autant plus que l'adsorption sur charbon actif est généralement limitée pour l'élimination des substances non polaires [26]. Ainsi, d'autres adsorbants organiques et inorganiques de substitution ont été étudiés ces dernières années. Al-Malah et al [7], ont montré que le processus d'adsorption peut se faire sur des argiles activées (bentonite jordanienne). Les pourcentages d'élimination des polyphénols et de la DCO sont respectivement de l'ordre de 81% et 71% après 4 heures de traitement. La réalisation de ce procédé à grande échelle rencontre plusieurs difficultés, vu la quantité d'argile utilisée.

c. Procédés biologiques

La biodégradation pourrait être définie comme étant la décomposition de la matière par le biais d'un agent biologique en particulier par les micro-organismes. Ces derniers jouent un rôle très important dans le processus de dépollution et permettent la réduction de la toxicité des éléments polluants engendrés par l'activité naturelle ou humaine. La dégradation biologique, à l'opposé des procédés physico-chimiques, est considérée comme une méthode plus saine, efficace et moins coûteuse pour la réduction des polluants [27]. On distingue deux modes de traitement :

- **Traitements aérobies**

Très chargées en matière organique, les margines ne peuvent pas être traités directement par voie aérobie. Plusieurs auteurs ont recommandé de leur dilution avant le traitement [18] car l'efficacité de ces procédés est notée pour des DCO de l'ordre de 1g/l [6].

Il existe des microorganismes aérobies (bactéries et champignons) qui peuvent dégrader la totalité des composés poly aromatiques complexes de hauts poids moléculaires comme les lignines, les tanins et les polyphénols [19]. Mantzavinos et al [28], ont étudié l'effet du prétraitement aérobie utilisant différentes cultures avant la digestion anaérobie. Ils ont trouvé que la vitesse de dégradation anaérobie avec prétraitement aérobie est environ 2.5 à 4.5 plus grande que la dégradation anaérobie sans prétraitement. Ce prétraitement aérobie a permis de réduire la DCO et la concentration des polyphénols respectivement d'environ : 63 à 75% et 65 à 95% pour les différentes cultures utilisées. Dans une autre étude, Fountoulakis et al [29], ont trouvé que le prétraitement aérobie par *Pleurotus Ostreatus* est capable d'améliorer les performances de la digestion anaérobie qui le suit.

- **Traitement anaérobie**

La fermentation anaérobie des margines a pour but la production du méthane. Cependant, les bactéries méthanogènes sont sensibles aux composés phénoliques existants dans les margines.

Donc un prétraitement aérobie pour réduire le taux de ces composés aromatiques semble nécessaire.

Le prétraitement des margines par *Aspergillus Niger* a réduit sa toxicité ; d'ailleurs la production de méthane était deux fois supérieure que celle obtenue avec les margines non traitée [30].

Dans le même but, des expériences ont montré que l'utilisation de *Chrysosporium Phanerochaete* pour la décoloration des margines avant le traitement anaérobie diminue le taux de DCO de 105 à 85 g/l [31]. Sayadi et al [1], ont montré que *P. Chrysosporium* est un meilleur dégradeur des margines. *P. Chrysosporium* attaque les composés phénoliques de haut poids moléculaire, inhibiteur de la lignine peroxydase (Lip), l'enzyme clé dans la décoloration et la diminution de la DCO des margines. Tandis que la culture de *P. Chrysosporium* était complètement inhibée dans les margines non diluée. Ergüder et al [32], ont montré que le traitement d'un litre de margine permet de produire 57.1 litre de méthane.

d. Traitement par les procédés d'oxydation avancée

- **L'ozonation**

L'ozone est certes un oxydant puissant, mais il n'est pas capable d'oxyder complètement la charge organique des margines. Andreozzi et al [33], ont montré que les taux de réduction de la DCO durant l'ozonation, même dans les conditions les plus favorables, ne dépassent pas 20 à 30%. Néanmoins, l'ozonation peut être utilisée comme un prétraitement. Dans une étude comparative, Cañizares et al [34], ont trouvé que l'ozonation des margines à pH alcalin n'a pas permis d'atteindre une minéralisation complète de la charge organique. Une concentration résiduelle de l'ordre de 30% en carbone organique demeure à la fin du processus. Benitez et al [35], ont montré que ce procédé peut être amélioré par l'utilisation des radiations UV permettant une réduction de la DCO de 5 à 10% et l'élimination des phénols totaux à 97.5%.

- **Procédés électrochimiques**

Des études ont été menées sur la possibilité de prétraitement des margines avant de procéder à un traitement biologique. Différents types d'anode ont été utilisés pour le traitement des margines comme : Titane-Tantale- Platine-Iridium (Ti-Ta-Pt-Ir) [36, 37], Titane-Platine (Ti-Pt) [24], des électrodes spéciales parallèles d'aluminium [38], une anode plate parallèle à base du mélange d'oxydes de Titane et Ruthénium [39]. Cañizares et al [34], ont étudié l'oxydation par une anode en diamant. Une minéralisation complète de la DCO et COT a été atteinte.

- **Procédés Fenton**

Le procédé Fenton est un procédé convenable au traitement des effluents quelque soit la nature des contaminants. C'est un système économique, caractérisé par sa simplicité et la possibilité d'utiliser des réacteurs agités. En utilisant ce procédé pour traiter les margines, Rivas et al [40], ont montré que, pour un excès de peroxyde d'hydrogène, le maximum de réduction de la DCO et du carbone total après 24h, était respectivement, de 70 et 55%. Dans un autre travail, Cañizares et al [34], en traitant des margines brutes, ont mis en évidence que pour une concentration donnée en fer (II), l'élimination de la DCO et de COT croît avec l'augmentation de la concentration de H_2O_2. Le meilleur taux d'élimination de la DCO est de 70% pour une concentration en H_2O_2 supérieure à 25 Kg/m^3. Toujours dans le même cadre, le traitement combiné: Fenton-Electrochimique (électrode en diamant) a permis une minéralisation complète de la charge organique.

*I.2.*4. Valorisation des margines

Compte tenu de leur pourcentage en matière organique et de leur composition chimique, les margines seules ne peuvent constituer un produit de valeur intéressante. Enrichies, mélangées à d'autres résidus agricoles, concentrées, séchées et/ou purifiées, elles peuvent être valorisées et employées pour la production de certains composants de valeur.

Des études de plus en plus nombreuses ont été conduites par plusieurs chercheurs avec la vision de développer différentes applications de valorisation des margines en vue de limiter leur effet polluant.

- Utilisation des margines comme fertilisant :

De nombreux travaux ont été publiés concernant les effets de l'épandage des margines sur des sols cultivés de céréales ou d'autres cultures annuelles. Des expérimentations agronomiques menées avec des doses d'apport conforme aux règles de fertilisation, ont toutes montré l'effet favorable des margines sur la fertilité des sols, car d'une part, elles ne contiennent pas de métaux lourds et de microorganismes pathogènes, et d'autre part, elles sont riches en éléments minéraux nutritifs (K, N, P). En plus, comme elles sont constituées de matière organique, elles représentent un excellent substrat pour le développement de la microflore qui permet d'améliorer les propriétés physico-chimiques du sol [18].

Di Giovacchino et al [41], ont fait une étude dont le but était de contribuer à la connaissance des effets de l'épandage des margines pendant une longue période sur des sols complantés de maïs (plus de 10 ans) et de vigne (plus de 5 ans). Les résultats obtenus ont montré que pour les deux sols la productivité a augmentée. L'emploi des margines à des doses élevées a permis

d'obtenir une biomasse totale supérieure de 30 à 40% que celle obtenue sur des parcelles témoins.

L'utilisation des margines comme fertilisant n'est pas sans inconvénients, ils génèrent une acidité et une salinité élevées, accumulation des lipides et des acides organiques [18].

- Utilisation des margines en compostage :

Le compostage est l'une des techniques de recyclage des margines. Ces dernières sont adsorbées sur un substrat solide avant d'être utilisé comme un compost [18]. Donc, ce compost s'obtient principalement par une dégradation aérobie-anaérobie de substance organique des résidus solides (margines + résidus agricoles). Un temps de contact long permettra d'avoir de bons rendement (fixation de résidus agricoles dans les margines).

- Récupération de quelques composants

Il s'agit en particulier de la récupération des composés aromatiques, phénoliques et des solutions de glucides [42]. Les phénols et les substances antioxydantes sont des composés évaluables qui peuvent être utilisés en industries pharmaceutique et cosmétique [18]. Briante et al [43], ont proposé l'utilisation d'un bioréacteur pour la production des antioxydants d'une pureté élevée qui sont ensuite convertis en composés pharmacologiques actifs. Turano et al [44], ont mis au point un système intégré de centrifugation-ultrafiltration qui permet la réduction de la pollution et la séparation sélective de quelques produits utilisables (lipides, sucres et polyphénols).

L'extraction liquide-liquide a été utilisée pour obtenir des extraits de biophénols. D'après la procédure utilisée, 1 litre de margines permet d'obtenir un extrait contenant 1,2 gramme d'hydroxytyrosol et environ 0.4 gramme de flavonoïdes, qui peuvent être fractionné en produisant 1 gramme d'hydroxytyrosol purifié. Les composés aromatiques peuvent être aussi obtenus par distillation sous vide et les arômes sont récupérés par extraction par solvants [42].

Les extraits phénoliques obtenus ont été comparés aux antioxydants de synthèse, les plus connus tel que le BHA à partir des essais de résistance à l'oxydation. Il a été constaté que l'extrait de margine protège l'oxydation des huiles de manière plus efficace que l'addition du BHA. D'autre part, le coût de production de ces extraits est inférieur à celui des antioxydants de synthèse.

Chapitre II : Les procédés d'oxydation avancée

II.1.Introduction

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. Les POA ont été proposés pour réduire la DCO, la toxicité et l'amélioration de la biodégradabilité des effluents par la modification de la structure des molécules organiques. Ces méthodes reposent sur la formation d'entités chimiques très réactives qui vont décomposer les molécules les plus récalcitrantes en molécules biologiquement dégradables ou en composés minéraux tels que CO_2 et H_2O. Dans cette partie bibliographique, nous allons présenter les principaux procédés d'oxydation avancée qui ont été appliqués pour la dépollution de plusieurs eaux usées industrielles et aux margines.

II.2.Définitions

Les procédés d'oxydation avancée ont été définis en 1987 par Glaze [45] comme «des procédés de traitement des eaux à des température et pression ambiantes », dont lesquels les composés organiques thermodynamiquement instables sont éliminés [46]. Ces procédés sont des méthodes efficaces pour atteindre un haut degré d'oxydation faisant appel à des intermédiaires radicalaires, particulièrement les radicaux hydroxyles $HO^{\cdot}$ [47].

Le développement des POA pour le traitement des eaux contaminées par des matières organiques est une tentative de tirer avantage de la non sélectivité et de la rapidité des réactions des $HO^{\cdot}$. Le principe commun de ces procédés est de générer directement dans le milieu (in situ) des entités appelées radiaux libres qui sont des intermédiaires radicalaires très réactifs. Ces entités sont [45]:

- Le radical hydroxyle $HO^{\cdot}$ le plus réactif,
- L'ion radical superoxyle $O_2^{\cdot -}$: assez réactif,
- L'ion ozonide $O_3^{\cdot -}$: peu réactif,
- Le radical hydroperoxyde $HO_2^{\cdot}$: inerte,
- Le radical $HO_3^{\cdot}$: inerte.

Les radicaux hydroxyles ont été choisis parmi l'ensemble des oxydants les plus puissants susceptibles d'être appliqués à la dépollution des eaux, car ils répondent à un ensemble de critères d'exigence:

- Ils sont efficaces pour éliminer les composés organiques résistants et les composés inorganiques [48],

- Ils sont capables de minéraliser complètement les contaminants organiques en CO_2, H_2O et sels [49],
- Ils produisent des sous produits peu dangereux et n'induisent pas de pollution secondaire [50],
- Ils ont une vitesse réactionnelle très rapide et sont non sélectifs aux polluants [51],
- Ils peuvent être utilisés comme un prétraitement des eaux usées ou comme un traitement principal [52],
- Ils sont simples à manipuler et ne présentent ni toxicité, ni corrosion pour les équipements.

II.3.Réactivité

a. Réactivité du radical HO•

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•-. Ce dernier réagit plus lentement que $HO^{\cdot}$. [28]

Il est à noter que de nombreux paramètres autres que la densité électronique des molécules sont à prendre en compte pour l'étude de la réactivité: on peut citer la force des liaisons C-H, la stabilité du radical naissant, les facteurs statistiques (nombre de positions d'attaque possibles) ainsi que les effets stériques. Par exemple, dans le cas des alcanes, la réactivité est directement liée à la stabilité du radical formé: tertiaire > secondaire > primaire.

Dans le cas des composés aromatiques, il est plus difficile de prévoir la réactivité. En effet, $HO^{\cdot}$ peut réagir préférentiellement avec les substituants et les facteurs statistiques sont très importants.

b. Mécanisme de dégradation par les radicaux hydroxyles

Les réactions du radical $HO^{\cdot}$ avec les composés organiques se font selon trois mécanismes principaux et mènent principalement à la formation de radicaux carbo-centrés [53]:

- Abstraction d'atome d'hydrogène : c'est la formation d'un radical organique et d'une molécule d'eau par abstraction d'atome d'hydrogène sur des chaînes hydrocarbonées saturées.

$$HO^{\cdot} + RH \rightarrow R^{\cdot} + H_2O \qquad (II.1)$$

- Addition électrophile : les radicaux hydroxyles attaquent les régions de forte densité électronique et s'additionnent sur les liaisons insaturées des composés aromatiques (alcènes et alkyles) en formant des radicaux libres.

$$HO^{\cdot} + R'RC = CR''R''' \rightarrow R'R(HO)C - C^{\cdot}R''R''' \qquad (II.2)$$

- Transfert électronique: ce mécanisme n'a d'intérêt que lorsque l'abstraction d'hydrogène et l'addition électrophile sont inhibées par de multiples substitutions d'halogène ou un

encombrement stérique. Donc, il y a formation des ions de très grande valence ou formation d'un atome ou radical libre.

$$RX + HO^{\cdot} \rightarrow RX^{\cdot +} + HO^{-} \quad (II.3)$$

RX : halogène, RH composé hydrocarboné, $R^{\cdot}$ radical carbo-centré

- Interaction radicalaire : le radical $HO^{\cdot}$ réagit avec un autre radical par combinaison afin de former un produit stable.

$$R^{\cdot} + HO^{\cdot} \rightarrow ROH \quad (II.4)$$

c. Les radicaux peroxyle ($ROO^{\cdot}$) et hydroperoxyle ($HO_2^{\cdot}$)

Les radicaux carbo-centrés $R^{\cdot}$, libérés lors des premières étapes de l'oxydation par le radical hydroxyle, réagissent ensuite rapidement et de manière irréversible avec l'oxygène moléculaire dissous.

Les radicaux hydroperoxyle $HO_2^{\cdot}$, peroxyle $ROO^{\cdot}$ et oxyle $RO^{\cdot}$ sont ainsi formés (Eq. II-5 et II-6), amorçant une séquence de réactions d'oxydation en chaîne. La minéralisation complète du polluant en dioxyde de carbone, eau et acides inorganiques si le composé organique contient des hétéroatomes est ainsi possible.

$$R^{\cdot} + O_2 \rightarrow\rightarrow R(-H^{+}) + HO_2^{\cdot} \quad (II.5)$$

$$R^{\cdot} + O_2 \rightarrow ROO^{\cdot} \rightarrow\rightarrow RO^{\cdot} \quad (II.6)$$

Les radicaux peroxyles $ROO^{\cdot}$ ne sont pas très réactifs vis-à-vis des autres composés organiques. Cependant, leurs décompositions contribuent à la dégradation oxydative des contaminants en permettant la formation de $O^{\bullet -}$ ou $HO\bullet_2$.

La décomposition de $ROO^{\cdot}$ est notamment favorisée en présence d'un groupement amine ou hydroxyle ou encore lorsque l'aromatisation est possible [53,54]. Ils peuvent aussi se recombiner en tetroxydes qui se décomposent eux-mêmes en alcool, cétones, aldéhydes, O_2 et H_2O_2. En comparaison avec $HO^{\cdot}$, ils sont beaucoup moins réactifs en ce qui concerne l'arrachement d'hydrogène ou encore l'addition sur des doubles liaisons.

II.4. Principaux procédés d'oxydations avancées

Les POA offrent différentes possibilités pour la formation des radicaux hydroxyles: l'activation peut être de nature catalytique, électrochimique et/ou photochimique. Le Tableau II.1 présente une classification facile des POA en distinguant les procédés photochimiques des autres.

Tableau II.1.: Différents procédés d'oxydation avancée

Procédés photochimiques	Procédés non photochimiques
UV/ H_2O_2	Peroxonation (O_3/ H_2O_2)
UV/ H_2O_2/O_3	Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2)
Photo-Fenton	Sonochimie
Photo-catalyse hétérogène	Radiolyse
Sono-photo-catalyse	Electro-Fenton
Photolyse de l'eau (UV/H_2O)	Oxydation électrochimique

a. Les principaux POA non photochimiques

Parmi les procédés d'oxydation non photochimiques cités dans le Tableau II.1, nous pouvons distinguer différentes classes de procédés: les procédés d'oxydation en phase homogène (peroxonation, réaction de Fenton), les procédés physiques et les procédés électrochimiques (électro-Fenton et oxydation électrochimique).

- **Les procédés d'oxydation avancée en phase homogène**

- L'ozonation (O_3)

L'ozone peut être utilisé dans les applications de désinfection, désodorisation et traitement des eaux polluées, l'ozone est utilisé aussi pour la décoloration, la déphénolisation et la transformation des composés non biodégradables en molécules biodégradables.

L'ozone se décompose rapidement en dioxygène et oxygène atomique (équation II.7). L'atome d'oxygène réagit avec l'eau pour former des radicaux hydroxyles (équation II.8). En phase aqueuse, l'oxygène se recombine pour produire du peroxyde d'hydrogène (II.9).

$$O_3 \rightarrow O + O_2 \qquad (II.7)$$

$$O + H_2O_{(g)} \rightarrow 2HO^{\cdot} \qquad (II.8)$$

$$O + H_2O_{(l)} \rightarrow H_2O_2 \qquad (II.9)$$

On peut concevoir l'ozonation comme une étape de prétraitement avant le traitement biologique [55]. Ce procédé a été appliqué pour l'élimination des composés phénoliques des margines [56], l'oxydation les acides aminés [39] et des colorants [57] et la dégradation des pesticides [59].

Heredia et al [55], ont utilisé ce procédé pour le traitement des margines, ils ont montré qu'a une température égale à 30°C et un pH de 13.6 et une pression de 5 KPa pour O_3, l'abattement de la DCO, des composés phénoliques et de la coloration des margines est de 55%, 84% et 71% respectivement après 3 heures de réaction.

Benitez et al [58], ont utilisé des margines trois fois diluées, la dégradation des composés phénoliques était totale tandis que l'abattement de la DCO était de 22% en 8 heures de réaction à une température de 20°C sous une pression de 1.73 KPa pour l'ozone.

Notons que la minéralisation totale n'est pas atteinte, malgré le pouvoir oxydant élevé de l'ozone. La généralisation de cette technique est limitée d'une part par les coûts que nécessite sa mise en œuvre et d'autre part la faible solubilité de cet oxydant dans l'eau [55].

- ***la peroxonation (O_3/H_2O_2) :***

Le principe de ce procédé repose sur le couplage entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène afin de produire des radicaux hydroxyles. Ce procédé est plus efficace que l'ozonation seule car le H_2O_2 a pour but d'accélérer la décomposition de l'ozone dans l'eau et produire ainsi beaucoup plus de radicaux hydroxyles [60] selon l'équation (II.10).

$$O_3 + H_2O_2 \rightarrow HO^{\cdot} + HO_2^{\cdot} + O_2 \qquad (II.10)$$

L'application de ce procédé par Lee [61] sur des eaux polluées a 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%.

Ce système est affecté par les mêmes contraintes que l'ozonation à savoir la faible solubilité de O_3 et dépend de nombreux paramètres tels que le pH, la température, le type de polluant et les réactions parasites consommant les $HO^{\cdot}$ [60].

- ***Oxydation par voie humide***

L'oxydation en phase aqueuse par l'oxygène moléculaire à température et pression élevées (250-320 °C et 50-150 atm) répond aux problèmes posés par les déchets organiques aqueux toxiques non traitables par les procédés conventionnels. Connue sous le nom de "Wet Air Oxidation", cette technique consiste à favoriser le contact de l'oxygène avec la solution aqueuse, dans des conditions de température et de pression de manière à ce que les composés organiques soient convertis en dioxyde de carbone et eau. Ce procédé est principalement appliqué le plus souvent à des eaux provenant des procédés de fabrication chimique ou des boues obtenues lors des épurations biologiques. Appliqué aux traitements des margines, Rivas et al [40], ont obtenu une réduction de 50% en DCO à 180°C sous une pression de 7 MPa après 6 heures de traitement

en utilisant le peroxyde d'hydrogène et l'oxyde de cuivre (CuO). L'association de ce procédé avec une réaction de Fenton a conduit à une décoloration complète des margines et un abattement de 77% de la DCO après une heure de traitement à 200°C [62].

- Réaction de Fenton/Fenton-like

Le traitement par le réactif de Fenton/Fenton-like est une technique qui consiste à initier des réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène par des sels métalliques (en particulier les métaux de transition) en vue de générer des espèces radicalaires ($HO^{\cdot}$, $HO_2^{\cdot}$) très réactives vis-à-vis les polluants organiques.

La formation des radicaux hydroxyles, responsable de l'oxydation de différentes molécules organiques, sont formés selon la réaction ci-dessous :

$$M^{n+} + H_2O_2 \rightarrow M^{(n+1)} + HO^- + HO^{\cdot} \qquad (II.11)$$

Dans cette équation, n est le degré d'oxydation du métal (M). Les métaux susceptibles de favoriser la décomposition radicalaire du peroxyde d'hydrogène sont le fer (Fe), le chrome Cr(VI), le titane (Ti), le cuivre (Cu), le manganèse (Mn), le cobalt (Co) et l'aluminium (Al). Les catalyseurs les plus utilisés après le fer sont le cuivre et l'aluminium [63].

Plusieurs travaux ont montré que la combinaison de H_2O_2 et de Fe^{2+} appelée «réactif de Fenton», constitue un moyen efficace dans l'oxydation d'une grande variété de substrats organiques notamment les alcools [64], les colorants [65], les phénols [66], les pesticides [49] et les composés aromatiques polycycliques [55].

Rivas et al [40], ont montré qu'a une température égale à 50°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.

En utilisant ce système sur des margines décantées à 25°C, Kallel et al [66], ont obtenu une réduction de 92%, 100% en DCO et composés phénoliques, respectivement à pH 2 après une heure de traitement. Lucas et al [67], ont obtenu 70% de réduction en DCO en une heure de temps à pH 3.5 et à 30°C.

Les réactions de Fenton au milieu acide conduisent à la formation de l'ion ferrique et le radical hydroxyle [47, 68] selon:

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^- + HO^{\cdot} \qquad (II.12)$$

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \leftrightarrow Fe-OOH^+ + H^+ \leftrightarrow Fe^{2+} + HOO^{\cdot} + H^+ \qquad (II.13)$$

$$Fe^{3+} + HOO^{\cdot} \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + O_2 \qquad (II.14)$$

Les radicaux hydroxyles réagissent à nouveau avec H_2O_2 selon :

$$HO^{\cdot} + H_2O_2 \rightarrow HO_2^{\cdot} + H_2O \quad (II.15)$$

Les radicaux hydroxyles attaquent les composés organiques et des réactions en chaine auront lieu jusqu'à épuisement du milieu en réactifs.

$$RH + HO^{\cdot} \rightarrow H_2O + R^{\cdot} \quad (II.16)$$

$$R^{\cdot} + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + R^{+} \quad (II.17)$$

$$R^{+} + H_2O \rightarrow ROH + H^{+} \quad (II.18)$$

$$R^{\cdot} + O_2 \rightarrow ROO^{\cdot} \quad (II.19)$$

$$R^{\cdot} + H_2O_2 \rightarrow ROH + HO^{\cdot} \quad (II.20)$$

$$ROO^{\cdot} + R'H \rightarrow ROOH + R'^{\cdot} \quad (II.21)$$

Dans les procédés Fenton-like, les catalyseurs d'oxydation sont principalement les métaux et les sels des métaux des groupes VII et VIII [69]. Parmi les catalyseurs, le cuivre a été employé avec succès. Il a été utilisé pour le traitement des composés récalcitrants, comme les colorants [70], l'EDTA [71] ou dérivés de phénol [72]. Dans notre travail, le cuivre est utilisé comme catalyseur pour activer la formation de radicaux hydroxyles à partir de H_2O_2.

- Peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène H_2O_2, appelé aussi eau oxygénée, est le premier de la série des peroxydes avec une liaison O-O faible entre deux groupements symétriques de même électronégativité, il est aussi une source potentielle de radicaux $HO^{\cdot}$ [73].

Malgré son pouvoir oxydant élevé il réagit très lentement. Son utilisation seule n'est pas intéressante dans le traitement des effluents contenant des concentrations élevées en composés organiques [73]. Son activation peut se faire selon les voies suivantes:

- Activation par O_3 et /ou UV: l'utilisation des radiations UV seul, de l'ozone seul ou combinés (UV/H_2O_2), (O_3/H_2O_2), ($O_3/H_2O_2/UV$) peuvent catalyser la décomposition de peroxyde d'hydrogène.
- activation par catalyseur métallique: l'utilisation du catalyseur peut catalyser la réaction de l'oxydation des composés organiques [74]. De nombreux travaux sont publiés dans la littérature sur la décomposition catalytique du peroxyde d'hydrogène, ils montrent que beaucoup d'éléments peuvent catalyser cette décomposition.

Le peroxyde d'hydrogène peut réagir directement ou après sa première ionisation ou dissociation en radical libre $HO^{\cdot}$. En oxydation forte, le peroxyde d'hydrogène réagit comme un réducteur en présence d'autres oxydants plus puissants (chlore, permanganate de potassium, dichromate de potassium). C'est pour cela, lors de la mesure de la DCO d'un échantillon, la présence d'une quantité de peroxyde d'hydrogène fausse le calcul de cette dernière [75]. Il existe différentes méthodes d'élimination du peroxyde d'hydrogène résiduel dans l'échantillon à analyser avant la mesure de la DCO. Parmi elles:

-L'augmentation de la température et du pH: La vitesse de décomposition de H_2O_2 en O_2 et H_2O augmente avec l'augmentation du pH et de la température. Pour des échantillons contenant des centaines de mg/l de H_2O_2, il est possible d'élever le pH jusqu'à un intervalle de 10-11, et la température supérieure à 50°C [65,76].

-Neutralisation chimique: elle se fait en utilisant de bisulfite (ou sulfite) qui réagit rapidement avec de H_2O_2 résiduel. Mais une quantité grande de ces produits a des impacts sur la méthode d'analyse [49; 64].

- Utilisation des enzymes qui se fait par l'ajout d'une quantité de catalase.

- Sulfate de cuivre

Un catalyseur est une espèce qui accélère une réaction sans modifier l'état final prévu par la thermodynamique et sans apparaître dans l'équation globale. Il permet d'obtenir des degrés d'oxydation importants à des températures et des pressions nettement plus basses. Ce qui permettra de réduire le coût du procédé [69].

Bien que les processus catalytiques avec le système Fe(II)/H_2O_2, appelés procédés Fenton, ont réussi à éliminer les composés phénoliques dans les margines, ce traitement montre une dégradation optimale dans seulement une gamme étroite de pH acide (2 à 3.5) [40]. C'est pour cela que plusieurs travaux sont initiés pour trouver d'autres catalyseurs.

Le cuivre est parmi les métaux de transition qui sont susceptibles de catalyser la réaction de décomposition de peroxyde d'hydrogène [74]. C'est l'un des systèmes complexes employés pour la dégradation d'une large gamme de molécules organiques comprenant la lignine [77], les hydrocarbures aromatiques et le BTEX [78, 79, 80], les colorants synthétiques [81, 82] et les margines [83]. L'avantage principal de ce système est son efficacité dans un grand intervalle de pH, qui est particulièrement important pour le traitement des margines (pH compris entre 4 et 5.5).

L'ajout du cuivre se fait avec différents phases homogène et hétérogène. En phase homogène, le cuivre peut être ajouté sous forme Cu(II) [83]. En phase hétérogène, le cuivre peut être supporté sur des résines ou sous forme Cu/PILC ou sous forme de CuO, $CuAl_2O_3$, $CuOZnO/Al_2O_3$ [84].

- **Les procédés d'oxydation avancée de nature physique**

- La sonochimie :

L'utilisation des ultrasons pour activer les réactions chimiques est de plus en plus étudiée, Lorsque les ondes acoustiques se propagent dans le milieu aqueux, elles vont transmettre aux molécules d'eau des mouvements vibratoires. Ces molécules vont osciller de part et d'autre de leurs positions d'équilibre. La propagation des ultrasons dans un liquide est accompagnée de la formation de bulles de cavitation. Ces bulles peuvent s'élargir soudainement puis disparaître violemment en relâchant une grande quantité d'énergie qui peut être exploitée pour favoriser une transformation chimique.

L'application des radiations ultrasons (US) dans le traitement des eaux usées est émergée comme une nouvelle technologie d'oxydation avancée pour la dégradation d'une grande variété de substances organiques, comme les composés aromatiques, les colorants et les composés phénoliques [47, 85]. Pour augmenter l'efficacité de la décomposition et pour réduire le temps nécessaire pour l'élimination des polluants, plusieurs auteurs ont étudié la combinaison des rayons US avec d'autres oxydants comme O_3 et H_2O_2 [85]. Svitelska et al [86], ont obtenu en présence du peroxyde à 0.05M, une fréquence de 20 kHz et une puissance maximale de 250W, une réduction de 94 et 77% en composés phénoliques et en COT à un pH 12 et à 50°C.

- La radiolyse :

L'utilisation des radiations gamma pour éliminer la charge organique des eaux polluées est parmi les technologies innovantes des procédés d'oxydation avancée. L'utilisation des radiations gamma avec O_3 ou H_2O_2, séparément ou en combinaison double ou triple, améliore la dégradation. Pour le cas du système O_3/γ, les réactions produisant les radicaux hydroxyles sont produites par un rayonnement de forte énergie (rayon γ) exposé aux solutions à traiter. La rupture résulte de l'excitation électronique de la molécule d'eau (H_2O) ou du phénomène d'ionisation. Les composés organiques sont oxydés selon les réactions suivantes [87] :

$$O_3 + H_2O \xrightarrow{\gamma} HO_3^+ + HO^- \qquad (II.22)$$

$$HO_3^+ + HO^- \xrightarrow{\gamma} 2HO_2^{\cdot} \qquad (II.23)$$

$$HO_2^{\cdot} + O_3 \xrightarrow{\gamma} HO^{\cdot} + 2O_2 \qquad (II.24)$$

$$RH + HO^{\cdot} \rightarrow R^{\cdot} + H_2O \qquad (II.25)$$

➢ **Les procédés d'oxydation avancés électrochimiques**

Dans le domaine environnemental, les procédés électrochimiques représentent une alternative intéressante aux techniques classiques d'épuration des eaux polluées. Dans ce sens différents types d'électrodes ont été élaborées. Dans un premier cas, l'électrode est active et participe de façon directe à l'oxydation du produit organique. Dans l'autre cas, l'électrode est inerte et participe à l'oxydation par l'intermédiaire des radicaux hydroxyles formés pendant l'électrolyse de l'eau. Le procédé électro-fenton utilisant le deuxième type d'électrode est le plus étudié. Il est basé sur la production continue du peroxyde d'hydrogène par la réduction de l'oxygène sur une cathode de mercure [88] selon l'équation :

$$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2 \qquad (II.26)$$

Dans le but d'augmenter le pouvoir oxydant de H_2O_2, une quantité des ions Fe^{2+} ou Fe^{3+} est ajoutée à la solution. Le radical hydroxyle peut être alors généré dans le milieu par la réaction de Fenton

$$Fe^{2+} + H_2O_2 + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + H_2O + HO^{\cdot} \qquad (II.27)$$

En résumé, les procédés électrochimiques d'oxydation avancée permettent donc de réduire les quantités nécessaires en réactifs chimiques en produisant les oxydants directement dans le milieu par électrochimie.

b. Les principaux POA photochimiques

La photochimie peut être définie comme la discipline qui traite l'interaction rayonnement–substrat. Chaque composé organique possède un spectre d'absorption qui lui est spécifique, avec une longueur d'onde maximale. Cette dernière associée au rayonnement incident correspond à une énergie qui permettrait aux molécules d'accumuler de l'énergie sous forme électronique. Une irradiation de la molécule conduit au passage d'un électron d'une orbitale occupée (HOMO: Higher Occupied Molecular Orbital) vers une orbitale la plus basse inoccupée (LUMO: Lower Unoccupied Molecular Orbital). Cette molécule électroniquement excitée subirait entre autre une transformation chimique.

Les procédés d'oxydation avancés photochimiques permettent la production continue et efficace de radicaux hydroxyles généralement par la photolyse d'un solvant (H_2O) et/ou d'un additif (H_2O_2, O_3) ou bien par l'excitation d'un semi-conducteur.

➢ **Photolyse du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2/UV):**

Sous irradiation Ultraviolette, le peroxyde d'hydrogène se photolyse pour conduire à la formation des radicaux hydroxyles selon l'équation (II.28). Ce réactif est extrêmement instable lorsqu'il est concentré. Sa décomposition en eau et en oxygène est fortement exothermique. La production des radicaux hydroxyles est affectée par les conditions de milieu tels que la température, le pH, la concentration en H_2O_2 et la présence de consommateurs de radicaux [67].

$$H_2O_2 \xrightarrow{h\upsilon} 2HO^{\cdot} \qquad (II.28)$$

$$H_2O_2 + HO^{\cdot} \rightarrow H_2O + HO_2^{\cdot} \qquad (II.29)$$

➢ **La photolyse de l'ozone (O_3 /UV):**

Des 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 irradier l'ozone sous UV à 254 nm. L'objectif recherché dans tous les cas consiste à produire d'avantage des radicaux hydroxyles lesquels sont moins sélectifs.

L'ozone absorbe les photons et se décompose en O_2 et oxygène moléculaire. En solution aqueuse, ce procédé conduit à la formation des radicaux hydroxyles selon l'équation (II.30). Outre son prix élevé, ce procédé reste limité. Il est pratiquement inefficace lorsque la turbidité des eaux à traiter est élevée [89, 6].

$$O_3 + H_2O \xrightarrow{h\upsilon} 2\,HO^{\cdot} + O_2 \qquad (II.30)$$

➢ **La photo-peroxonation (O_3/H_2O_2/UV)**

Dans ce système, l'irradiation à 254 nm permet à la fois la photolyse de H_2O_2 et de l'ozone [90]. H_2O_2 et la lumière UV sont utilisés pour activer l'ozone dans des eaux à pH neutre, faisant de l'ozonation un procédé d'oxydation avancée.

Dans le système O_3/H_2O_2/UV, l'ozone absorbe les radiations UV et produit du peroxyde d'hydrogène qui forme des radicaux hydroxyles par photolyse de H_2O_2.

L'ajout de H_2O_2 accélère la décomposition de l'ozone O_3, en milieu aqueux, en radicaux $HO^{\cdot}$. Par conséquent, la réaction globale d'oxydation est le résultat d'un effet synergique dû à l'ensemble des réactions: ozonation, photo décomposition directe et décomposition radicalaire [90]. Ce dernier aspect est d'autant plus prononcé que la concentration en H_2O_2 est élevée, mais ce procédé reste lui aussi limité par la faible solubilité de O_3.

- **La photo catalyse hétérogène:**

Cette technique compte parmi les procédés étudiés ces dernières années. Son application à grande échelle n'a cessé 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: TiO_2, ZnO, CeO_2, $BaTiO_3$, CdS, ZnS, etc. [91]. Le TiO_2 est le plus étudié, car il présente une stabilité photochimique et une activité photocatalytique dans un large domaine de pH. Il a permis la dégradation d'une large gamme de molécules organiques notamment des colorants [92].

- **La réaction de photo-Fenton**

Le procédé photo-Fenton s'appuie sur la réaction de Fenton entre H_2O_2 (agent oxydant) et Fe^{2+}(catalyseur) couplée à l'irradiation UV/Visible. L'irradiation UV/Visible augmente considérablement la vitesse de formation des radicaux $HO^{\cdot}$ par réaction de Fenton d'une part, et par la réduction du fer ferrique d'autre part. On peut également mentionner la photolyse de l'eau oxygénée.

- **La sonophotocatalyse**

Dans ce cas, la photocatalyse et la sonochimie sont employées synergiquement dans le but d'accélérer la formation des radicaux hydroxyles [93].

D'un point de vue général, les POA sont très prometteurs à cause de leur domaine d'application pour le traitement des eaux industrielles (pharmaceutiques, textiles, agro-alimentaires…) [94, 95]. Il est en particulier très intéressant d'utiliser ces procédés pour le traitement des eaux contenant un taux limité de matière organique (< 5 g/L) afin d'éviter une consommation excessive de réactifs qui serait trop onéreuse [33]. Les coûts à prendre en compte pour le développement à l'échelle industrielle de tels procédés sont tant liés à la concentration qu'à la nature des polluants, au débit, au réacteur ainsi qu'à la consommation électrique nécessaire au fonctionnement des lampes dans le cas POA photochimiques. Peu de données sont disponibles dans la littérature sur les coûts des POA mais les résultats publiés indiquent généralement que le coût total est comparable aux procédés de traitement des eaux déjà communément utilisés à grande échelle.

Chapitre III : La technologie des micro-ondes

III.1.Définition

Les micro-ondes sont des ondes électromagnétiques qui se propagent dans le vide à la vitesse de la lumière. Elles sont caractérisées par une fréquence comprise entre 300 MHz et 300 GHz. Les longueurs d'ondes associées s'étalent de 1millimétre à 100 centimètre. Sur le spectre électromagnétique, elles sont situées entre les radiofréquences et les infrarouges. La fréquence la plus utilisée est de 2450 MHz (2.45 GHz) correspondant à la fréquence de la majorité des magnétrons des fours micro-ondes de cuisine ayant une puissance de 600 à 1000 W [96].

III.2.Equipement d'un four micro-ondes

Le réacteur micro-ondes est constitué d'un magnétron, d'un guide d'onde et d'une cavité. Les fours microondes actuels sont classés en deux catégories :

a. Réacteurs multimodes : c'est le cas des fours microondes domestiques. La répartition du champ électrique sous forme d'énergie provient de la réflexion des ondes électromagnétique sur les parois métallique de la cavité. Les fours dotés d'un disque tournant permettent une meilleure homogénéité du chauffage. Ce type de fours est utilisé pour des synthèses organiques à l'échelle du laboratoire. Ils ne peuvent pas être utilisés pour les études cinétiques où des appareils spécifiques très couteux sont recommandés.

b. **Réacteur monomodes** : les ondes sont centralisées à l'aide d'un guide d'onde. La distribution du champ électrique est homogène dans les produits à chauffer. Ce type de fours microondes est utilisé à faible puissance (30 à 300W), ainsi que la stabilité thermique est préservée et les rendements sont plus élevés.

III.3. Principe du chauffage par four micro-ondes

Le transfert de chaleur sous micro-ondes est complètement inverse par rapport au chauffage conventionnel. Par exemple, le transfert de chaleur nécessaire à une extraction solide-liquide traditionnelle est obtenu en général par conduction à partir d'une paroi chaude, convection dans le milieu d'extraction. Il s'agit plus souvent d'une convection forcée par agitation, puis conduction dans la matrice solide, la chaleur pénètre lentement dans le produit à chauffer. Il s'établit dans celui-ci un gradient de température, avec la température la plus basse au fond du produit.

Sous chauffage micro-onde, le volume traité devient lui-même source d'énergie. La chaleur se dégage de l'intérieur vers l'extérieur du récipient. La paroi externe du réacteur est plus froide que le milieu du réacteur. C'est un mode de chauffage instantané en volume et non en surface.

Les phénomènes thermiques de conduction et de convection n'ont qu'un rôle secondaire d'équilibrage de la température. Des surchauffes locales peuvent également se produire.

III.4.Interactions micro-ondes-matière

Le mécanisme du chauffage microonde repose sur le fait que les molécules polaires telles que l'eau, possèdent une partie chargée positivement et l'autre partie négativement. Ces molécules forment donc des dipôles électriques.

En l'absence du champ électrique, l'orientation de ces dipôles est plus ou moins au hasard à cause de l'agitation thermique du milieu. En présence de champ électrique, les dipôles s'orientent dans le sens du champ électrique. Plus le champ électrique est intense, moins l'agitation thermique qui tend à désorganiser l'alignement a de l'importance. Dans un champ électrique alternatif, l'orientation de chaque dipôle change avec alternance du sens du champ électrique.

Sous MO, l'énergie électrique est convertie en énergie cinétique par la rotation des dipôles. L'énergie cinétique est transformée partiellement en chaleur: l'alignement des dipôles par rapport au champ électrique est contrarié par les forces d'interactions entre molécules (les forces de liaison par pont hydrogène et les forces de liaisons de Van der Waals). Ces forces peuvent être assimilées à des forces de frottement internes qui existent dans les contacts solide-solide. Elles s'opposent ainsi à la libre rotation des molécules. De la friction produite, naît le dégagement de chaleur. Les fréquences micro-ondes étant imposées, l'échauffement d'un produit avec une efficacité maximale est exceptionnel. Dans ce cas, une grande partie des molécules soumises à l'action du champ micro-ondes ne tourne pas avec le changement alternatif du champ mais frissonne comme le montre la figure III.1.

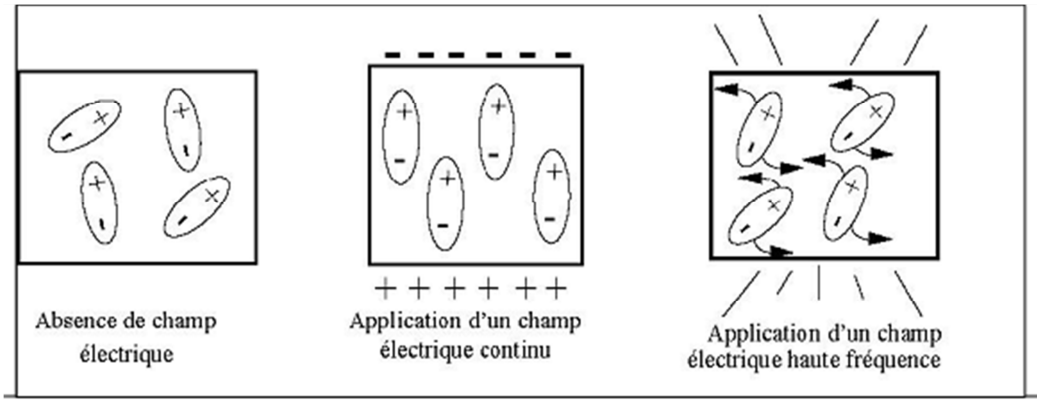


Figure III.1: Frissonnement des dipôles soumis à une irradiation microonde

III.5. Application de la technologie des micro-ondes en chimie

La technologie micro-ondes est une technique mature qui trouve une large application dans les domaines de la science des matériaux [97], les télécommunications, technologies de l'information [97]. Elle est aussi utilisée dans diverses applications environnementales, y compris les procédés d'extraction [98], la décontamination des sols [97], l'assainissement des déchets dangereux et radioactifs [97] la désulfuration du charbon, [96], le traitement des boues [99], la catalyse chimique [97] et la synthèse organique [100].

En outre, comme rapporté dans la littérature [97, 101, 102], la technique micro-onde peut être couplée avec les procédés d'oxydation avancée [103, 104, 105]. Le principal avantage de cette combinaison est la stimulation de la production de radicaux libres oxydants et la rapide polarisation des molécules polluantes [106]. Cette combinaison conduit à une obtention d'une température de réaction désirée en un délai plus court par rapport à la méthode d'oxydation thermique ou catalytique traditionnel [101, 107]. Ce qui favorise la dégradation rapide des polluants. Les deux oxydants les plus utilisés sont le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et le persulfate ($S_2O_8^{2-}$) [97].

Le mécanisme de la polarisation est responsable de l'amélioration de la dégradation des polluants dans les systèmes MO/H_2O_2. Ce mécanisme augmente la température rapidement par rapport aux méthodes conventionnelles de chauffage, ce qui provoque la décomposition de H_2O_2 en augmentant la concentration en radicaux hydroxyles comme représenté sur l'équation III.1 [108].

$$H_2O_2 \rightarrow 2HO^{\cdot} \qquad \text{(III. 1)}$$

$$H_2O_2 + HO^{\cdot} \rightarrow HO_2^{\cdot} + H_2O \qquad \text{(III. 2)}$$

$$HO^{\cdot} + HO_2^{\cdot} \rightarrow H_2O + O_2 \qquad \text{(III. 3)}$$

Par la suite, l'hydroxyle généré dans le système subit une réaction avec des composés organiques à traiter et les produits intermédiaires obtenus (chapitre II). En conséquence, une rapide et meilleure dégradation sont observées [109]. D'autre part, H_2O_2 peut agir comme désactivateur à des concentrations élevées, comme indiqué dans les équations (III. 2) et (III. 3), par conséquent, une faible concentration serait meilleure pour des traitements sous microonde.

L'étude de la dégradation de 1,5-naphtalène disulfonicacide (NDS) et vert de malachite (VM) par le système MO/H_2O_2 a montré que les doses plus élevées de H_2O_2 n'ont pas d'effet sur leurs dégradations [110].

Gramboni et al [109], ont montré que le couplage des micro-ondes avec les procédés Fenton améliore le taux de dégradation des composés réfractaires des eaux polluées, par exemple, 95% de dégradation a été atteinte en environ 4 minutes sous microonde avec le processus photo-Fenton alors que seulement 86% de la dégradation a été observée après 5h pour le même processus sans microonde.

Cigdem et al [108], ont montré que le traitement des boues par le système microonde/H_2O_2 conduit à un abattement de la DCO et de composés organiques de 24 et 37% respectivement. Ils ont démontré aussi qu'au delà d'une température supérieure à 80°C, tout le peroxyde d'hydrogène se décompose en oxygène (O_2) et eau (H_2O).

La technique des micro-ondes combinée avec les procédés Fenton est considérée comme une technologie prometteuse pour la réduction la concentration des eaux polluées.

Chapitre IV : La méthodologie de la recherche expérimentale

IV.1.Introduction

L'approche des plans d'expérience est un outil robuste pour la compréhension et l'optimisation des paramètres expérimentaux. Elle permet une étude rationnelle de leurs influences sur les réponses choisies avec une diminution considérable du nombre d'essais. Les plans d'expériences permettent d'étudier un très grand nombre de facteurs, de détecter d'éventuelles interactions et de modéliser précisément les résultats obtenus.

Au cours de ces dernières années, avec le progrès des logiciels, la méthode des plans d'expérience a connu un essor spectaculaire et est aujourd'hui un outil indispensable à l'amélioration de plusieurs procédés. Cependant, cette méthodologie est basée sur des règles mathématiques strictes qui exigent une démarche rigoureuse de la part de l'expérimentateur. Une terminologie adaptée et précise doit être utilisée dans l'organisation des essais et dans la modélisation des résultats. La démarche de la méthodologie expérimentale est la suivante [111] :

- Définir la problématique
- Choisir les facteurs et les réponses
- Ecrire la matrice d'expérience
- Le choix du modèle et la détermination de ces coefficients.

IV.2.Généralités sur les plans d'expériences

Les plans d'expériences ont un vocabulaire et une terminologie qu'il est nécessaire de définir [108].

a. Facteur

Un facteur est une grandeur physique ou chimique, modifiable ou contrôlable par l'expérimentateur, censée avoir une influence sur les réponses considérées. Lorsqu'un facteur varie on dit qu'il change de niveau. La connaissance de l'ensemble de tous les niveaux utilisés par chaque facteur est nécessaire pour la réalisation des expériences. On fait souvent varier un facteur étudié entre un niveau bas (-1) et niveau haut (+1).

b. Réponse

On appelle réponse la grandeur physique étudiée dans l'examen d'un phénomène. Cette étude peut se traduire par plusieurs réponses (rendement, abattement..). La valeur d'une réponse ne peut être modifiée que de manière indirecte en faisant varier les facteurs.

c. Domaine expérimental

Il présente l'espace dans lequel peuvent varier les facteurs. Les informations tirées des résultats expérimentaux ne seront valables que dans ce domaine.

d. variables codées :

Les variables naturelles sont des valeurs algébriques qui sont définis pour quantifier les différents facteurs. Généralement, elles ne sont pas exprimées dans le même système d'unités, ce qui rend difficile la comparaison de leurs effets. Pour cela, dans les plans d'expériences, toutes les variables naturelles sont transformées en valeurs codées sans dimension.

e. Matrice d'expérience

Une matrice d'expérience est un objet mathématique qui représente l'ensemble des expériences à réaliser. Elle est toujours écrite sous forme codée. Elle est constituée de N lignes correspondants au nombre d'expérience et k colonnes correspondant au nombre de variables. Dans une matrice donnée, un élément Xij correspond au niveau de l'ième expérience et de la $j^{ème}$ variable.

f. Plan d'expérimentation

Un plan d'expérimentation correspond à la «traduction» de la matrice d'expériences en une matrice directement utilisable par l'expérimentateur car les variables seront exprimées en variables naturelles. Le plan d'expérimentation doit faire l'objet d'une analyse minutieuse pour voir si toutes les expériences sont réalisables et si elles ne présentent aucun risque.

IV.3.Méthodologie expérimentale

La démarche à respecter est la suivante :

- Définition de l'objectif.
- Choix des réponses expérimentales.
- Choix des facteurs et du domaine expérimental d'intérêt.
- Etablissement de la stratégie expérimentale.
- Construction de la matrice d'expériences.
- Construction du plan d'expérimentation.
- Expérimentation.
- Calcul des estimations des informations recherchées.
- Interprétation des résultats.

IV.4. Types de plans d'expériences

Selon l'objectif recherché, on peu distinguer trois types de plans d'expériences, les plans de criblage, de modélisation et des mélanges [113].

- Les plans de criblage dont l'objectif est de repérer les facteurs les plus influents sur une réponse donnée avec un minimum d'essais.

- Les plans de modélisation dont l'objectif est de trouver la relation mathématique qui lie les réponses aux facteurs. Les plans factoriels complets et fractionnaires ainsi que les plans pour surfaces de réponses font partie de cette famille.

Ces deux premiers types de plans sont définis comme des plans conventionnels. Ils concernent les plans dont les facteurs sont indépendants.

-les plans de mélange dont l'objectif est le même que la deuxième famille mais les facteurs ne sont pas indépendants. Il faut prendre en compte pour la construction de ces plans le fait que leurs sommes ou leurs rapports doit être égale à une constante.

IV.5. Etude quantitative des facteurs

a. Matrices factorielles complètes 2^k

Dans ces plans, les facteurs ne peuvent prendre que deux niveaux distincts correspondants à (-1) et (+1) en variables codées. Le nombre d'expériences à réaliser est $N= 2^k$.

L'algorithme de Yates permet de construire ces matrices d'expériences

- Toutes les colonnes commencent par (-1).

- On alterne les (-1) et les (+1) toutes 2^{j-1} ème lignes pour la j colonnes.

On ajoutera ensuite une colonne ou plusieurs colonnes pour reporter les résultats expérimentaux (réponses notées Yi).

- Modèle polynomiale et estimation des effets

Pour déterminer les effets principaux des facteurs et les interactions entre les facteurs, nous utiliserons un modèle polynomiale du premier degré :

$$Y = b_0 + \sum b_i X_i + \sum b_{ij} X_i X_j \quad (IV.1)$$

Y représente la réponse mesurée

X_i est le niveau du facteur attribué au facteur i

X_{ij} représente le niveau de l'interaction entre les facteurs i et j

b_o, b_i et b_{ij} sont les coefficients du modèle calculés en utilisant les résultats expérimentaux.

Exemple

Nous traitons à titre d'exemple, un plan d'expérience à deux facteurs 2^2 dont le nombre d'expériences à réaliser est N=4. Le modèle postulé est le suivant :

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_{12}X_1X_2 \qquad (IV.2)$$

Où

X_1 et X_2 représentent respectivement les niveaux des facteurs 1 et 2,

X_1X_2 celui de l'interaction entre ces deux facteurs,

b_0 la moyenne des réponses mesurées,

b_1 l'effet principal du facteur 1,

b_2 l'effet principal du facteur 2,

b_{12} l'effet de l'interaction entre les facteurs 1 et 2.

Les interactions significatives seront représentées sous forme de diagrammes appelés « diagramme d'interaction » et chaque valeur du diagramme correspond à la moyenne calculée sur toutes les expériences réalisées avec X_i et X_j fixes.

[1]-Sayadi S., Allouche N., Jaoua M., Aloui F., Detrimental effects of high molecular-mass polyphenols on olive mill wastewater biotreatment. Process Biochemistry 35, 2000, 725–735.

[2]-Khoufi S., Feki F., Sayadi S., Detoxification of olive mill wastewater by electrocoagulation and sedimentation processes. Journal of Hazardous Materials 142, 2007, 58-67.

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

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

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

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

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

[8]- Fiestas Ros de Ursinos J.A. & Borja-Padilla R. Biomethanization. International biodereriorarion & Biodegradation, 1996, 145-153.

[9]- Obied H., Allen M., Bedgood D., Prenzler P., Robards K., Stockmann R. Bioactivity and analysis of biophenols recovered from olive mill waste. Journal of agrical Food Chemistry, 53, 2005, 823-837.

[10]- Fezzani B., Ben Cheikh R. Extention of the biodegradation odel N0.1 (ADM1) to include phenolic compounds biodegradation process for the simulation of anaerobic co-digestion of olive mill wastes at thermophilic temperature. Journal of Hazardous Materials, 162, 2009, 1563-1570.

[11]- C.S. Parinos, C.D. Stalikas, Th. S. Giannopoulos, G.A. Pilidis, Chemical and physicochemical profile of wastewaters produced from the different stages of Spanish style green olives processing, Journal of Hazardous Materials, 145, 2007, 339-343.

[12]- Jail A., Boukhoubza F., Nejmeddine A., Sayadi S., Hassani L. Co-treatment of olive-mill and urban wastewaters by experimental stabilization ponds. Journal of Hazardous Materials 176, 2010, 893-900.

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

[14]- Ahmadi M., Vahabzadeh F. , Bonakdarpour B. , Mehranian M., Empirical modeling of olive oil mill waste water treatment using loofa immobilized Phanerochaete chrysosporium, Process Biochemistry 41,2006, 1148-1154.

[15]- Aggelis G. Iconomou D. Christou M.,Phenolic removal in a model olive oil mill waste water using Pleurotus ostreatus in bioreactor cultures and biological evaluation of the process, Water research, 37, 2003, 3897-3904.

[16]- Faten Kachouri, Moktar Hamdi, Enhancement of polyphenols in olive oil by contact with fermented olive mill waste water by *Lactobacillus plantarum*, Process Biochemistry 39, 2004, 841–845.

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

[18]- A. Yaakoubi, a. Chahlaoui, m. Rahmani, m. Elyachioui et y. Oulhote, Effet de l'épandage des margines sur la microflore du sol, agrosolutions, septembre, 20, 2009, 20-25.

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

[20]- Dhaouadi H., Marrot B., 2008. Olive mill wastewater treatment in a membrane bioreactor: process feasibility and performances. Chemical engineering journal, 145, 2008, 225-231.

[21]- Drouiche M., LeMignot V., Lounici H., Belhocine D., Grib H., Pauss A., Mameri N., A compact process for the treatment of olive mill wastewater by combining of UF and UV/ H_2O_2 techniques. Desalination 169, 2004, 81-88.

[22]- O. Yahiaoui, H. Lounici, N. Abdi, N. Drouiche, N. Ghaffour, A. Pauss, N. Mameri, Treatment of olive mill waste water by the combination of ultrafiltration and bipolar electrochemical reactor processes. Chemical Engineering and Processing 50, 2011, 37-41.

[23]- M. Achak, N. Ouazzani, A. Yaacoubi, L. Mandi, Modern olive mill effluent characterization and their treatment by coagulation-floculation using lime and alumunium sulfate. Revue des sciences de l'eau 21, 2008, 53-67.

[24]- Israilides C.J., Vlyssides A.G., Mourafeti V.N., Karvouni G., Olive oil wastewater treatment with the use of an electrolysis system. Bioresource Technology , 61, 1997, 163-170.

[25]- Galiatsatou P., Metaxas M., Arapoglou D., Kasselouri-Rigopoulou V., Treatment of olive mill waste water with activated carbons from agricultural by-products. Waste Management 22, 2002, 803-812.

[26]- Diamadopoulos E., Samaras P., Sakellaropoulos G.P. The effect of actived carbon properties on the adsorption of toxic substances. Wat. Sci. Tech., 25, 1992, 153-160.

[27]- Hamdi M. Valorisation et épuration des effluents des huileries d'olive: l'utilité de la microbiologie industrielle. Olivae. 46, 1993, 20-24.

[28]- Mantzavinos D., Kalogerakis N., Treatment of olive mill effluent: Part I. Organic matter degradation by chemical and biological processes. Environment International 31, 2005, 289-295.

[29]- Fountoulakis M.S., Dokianakis S.N., Kornaros M.E., Aggelis G.G., Lyberatos G., Removal of phenolics in olive mill wastewaters using the White-Rot Fungus Pleurotus Ostreatus. Water Res 36, 2002, 35-44.

[30]- Hamdi M, Garcia JL. Comparison between anaerobic filter and anaerobic contact process for fermented olive mill waste-waters. Bioprocess Technology; 38, 1991, 23–29.

[31]- N. Gharsallah, M. Labat, F. Aloui, S. Sayadi. The effect of *Phanerochaete chrysosporium* pretreatment of olive mill waste waters on anaerobic digestion. Resources, Conservation and Recycling, 27, 1999, 187–192.

[32]- Ergüder T.H., Güven E., Demirer G.N., Anaerobic treatment of olive mill wastes in batch reactors. Process Biochemistry 36, 2000, 243-248.

[33]- Roberto Andreozzi, Vincenzo Caprio, Amedeo Insola, Raffaele Marotta, Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, Catalysis Today 53, 1999, 51–59.

[34]- Cañizares P., Lobato J., Paz R., Rodrigo M.A., Sáez C., Advanced oxidation processes for the treatment of olive oil mills wastewater. Chemosphere 67, 2007, 832–838.

[35]- Benitez F.J., Beltrán-Heredia J., Torregrosa J., Acero L.J., Treatment of wastewaters from olive oil mills by UV radiation and by combined ozone-UV radiation. Toxicological and Environmental Chemistry 61, 1996, 173-185.

[36]- Giannes A., Diamadopoulos E., Ninolakis M., Electrochemical treatment of olive oil mill wastewater using a Ti/Ta/Pt/Ir electrode. In Vegelpohl A (Ed). Third international conference on oxidation technologies for water and wastewater treatment. CUTEC Publication, Goslar, 2003, 147-152.

[37]- Gotsi M., Kalogerakisa N., Psillakisa E., Samarasb P., Mantzavinosa D., Electrochemical oxidation of olive oil mill wastewater. Water Research 39, 2005, 4177–4187.

[38]- Adhoum N., Monser L., Decolourization and removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by electrocoagulation. Chem. Eng. Process 43, 2004, 1281-1287.

[39]- Panizza M., Cerisola G., Olive mill wastewater treatment by anodic oxidation with parallel plate electrodes. Water research 40, 2006, 1179 – 1184.

[40]- Rivas F.J., Beltrán F.J., Gimeno O., Frades J., Treatment of olive oil mill wastewater by Fenton's reagent. J.Agric. Food Chem 49, 2001, 1873-1880.

[41]- Di Giovacchino L., Basti C., Costantitni N., Surricchio G., Ferrante M., Lombardi D., Effets de l'épandage des eaux de végétation des olives sur des sols complantés de maïs et de vigne. Science et technique, OLIVÆ/N° 91, 2002, 37-43.

[42]- A. Nefzaoui. Contribution à la rentabilité de l'oléiculture par la valorisation optimale des sous produits. *Revue Olivae*, 19, 1987, 17-28.

[43]- Briante R., Patumi M., Febbraio F., Nucci R., Production of highly purified hydroxytyrosol from Olea Europaea leaf extract biotransformed by hyperthermophilic -glycosidase. Journal of Biotechnology 111, 2004, 67-77.

[44]- Turano E., Curcio S., De Paola M.G., Calabrò V., Iorio G., An integrated centrifugation-ultrafiltration system in the treatment of olive mill wastewater. Journal of Membrane Science 209, 2002, 519- 531.

[45]- Zhou H., Smith D.W., 2001. Advanced technologies in water and wastewater treatment. Can. J. Civ. Eng, 28, 2001, 49-66.

[46]- Pera-Titus M., García -Molina V., Baños M.A., Giménez J., Esplugas S., Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. Appl. Catal. B: Environ 47, 2004, 219-256.

[47]- C. Benatti, C. Regina G. Tavares, T. A. Guedes, Optimization of Fenton's oxidation of chemical laboratory wastewaters using the response surface methodology, Journal of Environmental Management 80,2006, 66–74.

[48]- Mokrini A., Oussi D., Esplugas S., Oxidation of aromatic compounds with UV radiation/ozone/hydrogen peroxide. Water Science and Technology 35, 1997, 95-102.

[49]- Badawy M.I., Ghaly M.Y., Gad-Allah T.A., Advanced oxidation processes for the removal of organophosphorus pesticides from wastewater. Desalination 194, 2006, 166-175.

[50]- Esplugas S., Giménez J., Contreras S., Pascual E., Miguel Rodríguez., Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. Water Research 36, 2002, 1034–1042.

[51]- Chen S., Sun D., Chung J.S., Treatment of pesticide wastewater by moving-bed biofilm reactor combined with Fenton-coagulation pre-treatment. Journal of Hazardous Materials 144, 2007, 577-784.

[52]- Balcioglu I.A., Arslan I., Sacan M.T., 2001. Homogenous and heterogenous advanced oxidation of two commercial reactive dyes. Environmental Technology 22, 2001, 813-822.

[53]- C.Von Sonntag, H.P. Schuchmann, Peroxyl radicals in aqueous solution. In Peroxyl radicals, ed., J. Wiley and Sons, New York, 1997, 173-234.

[54]- C. Von Sonntag, H.P. Scuchmann, Elucidation of peroxyl radicals reactions in aqueous solution with radiation chemistry technology, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 30, 1991, 1229-1253.

[55]- J. De Heredia, J. Torregrosa, J.R. Dominguez, J.A. Peres, kinetics of the reaction between ozone and phenolic acids present in agro-industrial wastewaters, Wat. Res. 35, 2001, 1077-1085.

[56]- A.M. Amat, A. Arques ,H. Beneyto ,A. Garcia, M. A. Miranda, S. Segui, Ozonisation coupled with biological degradation for treatment of phenolic pollutants: a mechanistically based study, Chemosphere 53, 2003,79-86.

[57]- Roques H. Fondements théoriques du traitement chimique des eaux. Technique et Documentation-Lavoisier Vol 2, Paris, 1990, 715-758.

[58]- F.J.Benitez,J.L.Acero,F.J.Real,F.J.Rubioanda.I.Leal, The role of hydroxyl radicals for the decomposition of p-Hydroxyphenylacetic acid in aqueous solutions, Wat. Res. 35, 2001, 1338-1343.

[59]- Ormad M.P., Mosteo R., Ibarz C., Ovelleiro J.L., 2006. Multivariate approach to the photo-Fenton process applied t the degradation of winery wastewaters. Applied Catalysis B: environmental 66, 2006, 58-63.

[60]- R.Hernandez, M.Zappi, J.Colucci, R.Jones, Comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water, Journal of Hazardous Materials 92, 2002, 33-50.

[61]- E. Lee; H. Lee; Y. K. Kim; K. Sohn;, K. Lee, Hydrogen peroxide interference in chemical oxygen demand during ozone based advanced oxidation of anaerobically digested livestock wastewater, Int. J. Environ. Sci. Tech., 8, 2011, 381-388.

[62]- M. Chakchouk, E. Puech-costes, J.N. Foussard, H. Debellefontaine, Wet air oxidation of organic pollutants using molecular oxygen: determination of the operating parameters for the optimum promoting effect of hydrogen peroxide and ferrous salts, Revue des sciences de l'eau, 7, 1994, 405-425.

[63]- F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier, J. Blais, Advanced oxidation processes for waters and wastewters treatment : application to degradation of refractory polluants, journal of water science, 22, 2009, 535-564.

[64]- P. Kajitvichyanukul, M.Lu, C. Liao, W. Wirojanagud, T. Koottatep, Degradation and detoxification of formaline wastewater by advanced oxidation processes, Journal of Hazardous Materials B135, 2006, 337–343.

[65]- I. Gulkaya, G. A. Surucu , Filiz B. Dilek Importance of H_2O_2 /Fe^{2+}ratio in Fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater, Journal of Hazardous Materials B136, 2006, 763–769.

[66]- M. Kallel ,C. Belaid ,T. Mechichi ,M. Ksibi ,B. Elleuch, Removal of organic load and phenolic compounds from olive mill wastewater by Fenton oxidation with zero-valent iron, Chemical Engineering Journal 150, 2009, 391-395.

[67]- M. S. Lucas, José A. Peres Removal of COD from olive mill wastewater by Fenton's reagent: Kinetic study Journal of Hazardous Materials 168, 2009, 1253-1259.

[68]- C. Catrinescu, C. Teodosiu, M. Macoveanu, J. Miehe-Brendle, R. Le Dred, Clatalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe-exchanged pillared beidellite, Water Research, 37, 2003, 1154-1160.

[69]- M. Falcon, B. Peyrille, P. Reilhac, J.N. Foussard et H. Debellefontaine, wet oxidation of organic aqueous pollutants by hydrogen peroxid with WPO. Investigation of new catalysts, revue des sciences de l'eau, 6, 1993, 411-426.

[70]- Bali U and Karagozoglu B, Performance comparison of fenton process, ferric coagulation and Cu(II)/pyridine/H_2O_2 system for decolorization of Remazol-Turquoise Blue G-133. *Dyes Pigment.* 74, 2007, 73-80.

[71]- Ghiselli G, Jardim WF, Litter MI and Mansilla HD, Destruction of EDTA using Fenton and photo-Fenton-like reactions under UV-A irradiation. *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.* 167, 2004; 59-67.

[72]-Kim JK, Martinez F and Metcalfe IS, The beneficial role of use of ultrasound in heterogeneous Fenton-like system over supported copper catalysts for degradation of p-chlorophenol. *Catal. Today* 124, 2007, 224-231.

[73]-E. Neyens, J. Baeyens, A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique, J. Hazard. Mater. 98, 2003, 33-50.

[74]- Gallard H, de Laat J and Legube B, Comparative study of the rate of decomposition of H_2O_2 and of atrazine by Fe(III)/H_2O_2, Cu(II)/H_2O_2 and Fe(III)/Cu(II)/H_2O_2. *Rev. Sci. Eau* 12, 1999, 713-728.

[75]-Brisset J.L., Roussy J., Pétrier C., Gondrexon N., Evstratov A., 2002. Coordinateur Eugen Hnatuic, Procédés électriques de mesure et de traitements des polluants. Tec et Doc, pp : 159-217.

[76]-Bautista P, Mohedano AF, Gilarranz MA, Casas JA and Rodriguez JJ, Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment. *J. Hazard. Mater.* 143, 2007, 128-134.

[77]-Watanabe T., Koller K., Messner K.: Copper-dependent depolymerization of lignin in the presence of fungal metabolite, pyridine. J.Biotechnol. 62, 1998, 221-230.

[78]-Gabriel J., Shah V., Nesmk., Baldrian P., Nerud F.: Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by the copper(II)/hydrogen peroxide system. Folia Microbiol. 45, 2000, 573-575.

[79]-Gabriel J., Baldrian P., Verma P., Cajthaml T., Merhautová V., Eichlerová I., Stoytchev I., Trnka T., Stopka P., Nerud F.: Degradation of BTEX and PAHs by Co(II) and Cu(II)-based radical-generating systems. Appl.Catal.B:Environ. 51, 2004, 159-164.

[80]-Baldrian P., Cajthaml T., Merhautová V., Gabriel J., Nerud F., Stopka P., Hrubý M., Bene M.J.: Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by hydrogen peroxide catalyzed by heterogeneous polymeric metal chelates. Appl.Catal.B:Environ 59, 2005, 267-274.

[81]-Nerud F., Baldrian P., Gabriel J., Ogbeifun D.: Decolorization of synthetic dyes by the Fenton reagent and the Cu/pyridine/H_2O_2 system. Chemosphere 47, 2001, 957-961.

[82]-Shah V., Verma P., Stopka P., Gabriel J., Baldrian P., Nerud F.: Decolorization of dyes with copper (II)/organic acid/hydrogen peroxide systems. Appl.Catal.B:Environ. 46, 2003, 275-280.

[83]-P. Baldrian , G.I. Zervakis , V. Merhautová , S. Ntougias , C. Ehaliotis , F. Nerud , The Use of Hydroxyl-Radical-Generating Systems for the Treatment of Olive Mill Wastewaters, Folia Microbiol. 51, 2006, 337-341.

[84]-J.K.Kim ,F.Martinez ,I.S.Metcalfe, The beneficial role of use of ultrasound in heterogeneous Fenton-like system over supported copper catalysts for degradation of p-chlorophenol, Catalysis Today 124, 2007, 224-231.

[85]-Molina R., Martínez F., Melero J.A., Bremner D.H., Chakinala A.G., 2006. Mineralization of phenol by a heterogeneous ultrasound/Fe-SBA-15/H2O2 process: Multivariate study by factorial design of experiments. Applied Catalysis B: Environmental 66,198-207.

[86]-M. Svitelska, G. Gallios, A. Zouboulis, Sonochemical decomposition of natural polyphenolic compound (condensed tannin), Chemosphere, 56, 2004, 981-987.

[87]-Perkowski J., Kos L., Decoloration of model dyehouse wastewater with advanced oxidation processes. Fibres and textiles eastem Europe 11, 2003, 67-71.

[88]-Gotsi M., Kalogerakisa N., Psillakisa E., Samarasb P., Mantzavinosa D., Electrochemical oxidation of olive oil mill wastewater. Water Research 39, 2005, 4177–4187.

[89]-R. Sauleda, E. Brillas, Mineralization of aniline and 4-chlorophenol in acidic solution by ozonation catalyzed with Fe^{2+} and UVA light, Appl. Catal. B: Environ. 29, 2001, 135-145.

[90]-F. Benitez, J. Acero, F. Real, Degradation of carbofuran by using ozone, UV radiation and advanced oxidation processes, Journal of Hazardous Materials B89, 2002, 51–65.

[91]-C. Karunakaran, P. Anilkumar, Semiconductor-catalyzed solar photooxidation of iodide ion J. Molecular Catal. A: Chem. 265, 2007, 153-158.

[92]-Y. Bessekhouad, D. Robert, J.V. Weber, Synthesis of photocatalytic TiO_2 nanoparticles: optimization of the preparation conditions, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 157, 2003, 47-53.

[93]-C.G. Joseph, G.L. Puma, A. Bono, K..D. Krishnaiah, Sonophotocatalysis in advanced oxidation process: A short review, Ultrasonics Sonochemistry, 16, 2009, 583-589.

[94]-S. Parsons, Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment, (Ed.) IWA, London, 2004.

[95]-F. Luck, M. Djafer, N. Karpel Vel Leitner, B. Gombert, B. Legube, Destsruction of pollutants in industrial rinse waters by advanced oxidation processes, Wat. Sci. Technol., 35, 1997, 287-292.

[96]-Foo Keng Yuen, B.H. Hameed, Recent developments in the preparation and regeneration of activated carbons by microwaves, advances in colloid and interface science 149, 2009, 19-27.

[97]-Neelancherry Remya, Jih-Gaw Lin, Current status of microwave application in wastewater treatment. A review, Chemical Engineering Journal, 166, 2011, 797-813.

[98]-Fatiha Amarni, Hocine Kadi, Kinetics study of microwave-assisted solvent extraction of oil from olive cake using hexane Comparison with the conventional extraction, Innovative Food Science and Emerging Technologies, 11, 2010, 322-327

[99]-QiangYu, Hengyi Lei, Guangwei Yu, XinFeng, Zhaoxu Li, Zhicheng Wu, Influence of microwave irradiation on sludge dewaterability, Chemical Engineering Journal 155, 2009, 88-93.

[100]-G.Usha Rani , Sumit Mishra , Gautam Sen ,Usha Jha, Polyacrylamide grafted Agar:Synthesis and applications of Conventional and Microwave assisted technique, Carbohydrate Polymers, 90, 2012, 784-791.

[101]-Yu Yang, Peng Wang, Yuan Liu, Species distribution of ferric hydrolysates in microwave enhanced Fenton-like Process and possible mechanism, Journal of Hazardous Materials 178, 2010,293-297.

[102]-Xiaoyi Bi ,Peng Wang ,Chunyan Jiao ,Hailei Cao, Degradation of remazol golden yellow dye wastewater in microwave enhanced ClO_2 catalytic oxidation process, Journal of Hazardous Materials 168, 2009, 895-900.

[103]-Zhihui A, Peng Y and Xiaohua L, Degradation of 4-Chlorophenol by microwave irradiation enhanced advanced oxidation processes. Chemosphere 60, 2005, 824-827.

[104]-Liu ZH, Tao CY, Du J, Sun DG and Li BZ, Microwave-assisted Fenton-like decolorization of methyl orange solution using chromium compounds. Journal of Chongqing University (English Edition) **7**, 2008, 165-170.

[105]-Liu ZH, Du J, Tang J-J, Li Z-Q and Tao C-Y, Microwave assisted Cu^{2+} /H_2O_2 system for COD removal in landfill leachate. Journal of the Central South University of Technology 14, 2007, 396-398.

[106]-Feifang Zhang ,Ayfer Yediler, Xinmiao Liang, Decomposition pathways and reaction intermediate formation of th epurfied, hydrolyzed azo reactive dyeC.I. Reactive Red 120 during ozonation, Chemosphere, 67, 2007, 712-717.

[107]-Chih-Ju Jou, Degradation of pentachlorophenol with zero-valence iron coupled with microwave energy, Journal of Hazardous Materials 152, 2008, 699–702.

[108]-Cigdem Eskicioglu, Audrey Prorot, Juan Marin, Ronald L. Droste, Kevin J.Kennedy, Synergetic pretreatment of sewage sludge by microwave irradiation in presence of H_2O_2 for enhanced anaerobic digestion, water research 42, 2008, 4674–4682.

[109]-Caio F.Gromboni, MarcosY.Kamogawa, Antonio Gilberto Ferreira, Joaquim A.Nobrega, Ana Rita A.Nogueira, Microwave-assisted photo-Fenton decomposition of chlorfenvinphos and cypermethrin in residual water, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 185, 2007, 32–37.

[110]-Runping Han ,Yu Wang, Qing Sun, Lulu Wang, Jiyun Song, Xiaotian He,Chanchan Dou, Malachite green adsorption onto natural zeolite and reuse by microwave irradiation, Journal of Hazardous Materials 175, 2010, 1056-1061.

[111]-Goupy Jacques “ introduction aux plans d’expériences” Dunod- paris.2001, 303.

[112]-Goupy Jacques «Plans d’expériences pour surfaces de réponse ». Dunod. Paris. 1999, 409.

[113]- Goupy Jacques, Les plans d’experiences, Revue modulad, 34, 2006, pp74-116.

Partie B : Expérimentation

Chapitre V : Protocoles expérimentaux

Chapitre VI : traitement des margines par le système H_2O_2/Cu(II) sous micro-ondes

Chapitre VII : traitement des margines par le système H_2O_2/Cu(II) sous micro-ondes, utilisation des plans d'expériences

Chapitre VIII : traitement des margines par le système H_2O_2/Cu(II) par la méthode conventionnelle

Chapitre IX: traitement des margines par le système H_2O_2/Cu(II) sous ultrasons

Chapitre X : Etude technico-économique

Chapitre V : Protocoles expérimentaux

V. 1. INTRODUCTION

Les huileries représentent l'activité industrielle la plus dominante en Kabylie. Ainsi, avant d'entamer toute étude de traitement ou de valorisation, il nous a apparu intéressant de déterminer la quantité et la qualité de la charge polluante engendrée par les margines des huileries d'olive.

V.2. MATERIELS ET METHODES

V.2.1. Les margines

Les margines utilisées sont prélevées d'une huilerie à chaine continue sise à Tizi-Ouzou en décembre 2009. Elles sont homogénéisées puis stockées dans des récipients en plastique à 4°C jusqu'à leurs utilisation. Avant tout traitement, elles sont décantées et filtrées. Pour toute l'étude, les produits chimiques sont de qualité analytique.

V.2.2. Caractéristiques physico-chimiques des margines brutes

La caractérisation physico-chimique est basée sur l'étude des paramètres suivants: acidité (pH), matières en suspension (MES), matière sèche (MS), matière volatile (MV), demande chimique en oxygène (DCO), couleur (DO) et composés phénoliques. Chaque résultat représente une moyenne de trois essais.

a. L'acidité

La mesure de l'acidité est faite pour des échantillons de margines non diluées. Après l'étalonnage du pH-mètre (HANNA PH211), on plonge l'électrode de mesure dans un bêcher contenant un volume de 20 à 30 ml de margine et on note le pH.

b. Les matières en suspension (MES)

Les MES 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.

c. Les matières sèches (MS)

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

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

MS: matière sèche en g/l.

m_1: masse de la capsule avec margines séchées à 105°C après filtration

m_0: masse de la capsule vide en g.

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

d. Taux de cendres

La matière sèche obtenue est calcinée à 550°C dans un four à moufle pendant 24 heures. La teneur en cendres 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 de la capsule vide (g).

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

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

e. Les matières volatiles (MV)

La matière volatile est déterminée en faisant la différence entre la matière sèche obtenue par évaporation à 105°C et les résidus de cendres issues de la calcination à 550°C pendant 2 heures. Elle est exprimée en g/l.

f. La demande chimique en oxygène (DCO)

La DCO correspond à la consommation d'oxygène nécessaire à l'oxydation complète de la matière organique des margines. Elle est exprimée en gramme d'oxygène par litre d'échantillon.

La détermination de la DCO est effectuée par la méthode de dichromate de potassium [1]. Le principe de cette méthode est basé sur une oxydation des matières réductrices par un excès de dichromate de potassium en milieu acide (H_2SO_4), en présence du sulfate d'argent comme catalyseur, du sulfate de mercure comme complexant des chlorures. La DCO est évaluée par une prise d'essai de 2 mL de margines diluées 100 fois qu'on mettra dans un tube DCO contenant les solutions citées auparavant. L'ensemble est mis dans un four DCO (MERCK TR 320) à 150°C

pendant 2 heures. La DCO des margines est obtenue par spectrophotométrie à une longueur d'onde de 620 nm. La courbe d'étalonnage est tracée avec le biphtalate de potassium (annexe 3). La concentration de la demande chimique en oxygène est exprimée en mg/l O_2.

g. Les composés phénoliques

Le dosage des composes phénoliques est effectué avec la méthode de Folin- Ciocalteu [2, 3]. Cette méthode utilise un acide de couleur jaune constitué par un mélange de deux acides phosphotungstique ($H_3PWo_{12}O_{40}$) 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. Le principe de cette méthode est le suivant :

- On prélève 0.5 mL de l'échantillon qu'on mettra dans des tubes à essais,

- On ajoute 10 ml d'eau distillée puis on agite pour homogénéiser,

- On ajoute 0.5 ml de réactif de Folin-Ciocalteu,

- Après 3 mn, on ajoute 1 ml d'une solution de carbonate de sodium saturée,

- On laisse incuber pendant une demi-heure à température ambiante et à l'abri de la lumière.

- Pour le blanc on procède de la même manière, à la place de 0.5 ml de margine 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 référent à la courbe d'étalonnage tracée avec l'acide gallique (annexe 4).

h. Densité optique en UV

La spectrophotométrie visible est une méthode de caractérisation basée sur la mesure de la densité optique de l'échantillon à une longueur d'onde donnée. Un spectre d'absorption est obtenu lorsque les variations de la densité optique sont représentées en fonction des longueurs d'onde. Le spectrophotomètre utilisé est Shimadzu UV-1601PC, possédant une gamme spectrale de 190 à 900 nm. La précision est de ±1 nm. Une cellule en quartz est employée pour effectuer les mesures. Deux sources de lumière sont utilisées : une lampe visible de tungstène halogène et une lampe UV au deutérium. La vitesse de balayage a été fixée à 1200 nm/min.

La mesure de l'absorbance des margines est faite pour 10 mL de margines 100 fois diluées à 288 nm [3], en effet, cette longueur d'onde correspond à l'absorption des liaisons insaturées des composés aromatiques de la matière organique. Cette analyse nous permet donc de suivre la rupture des liaisons multiples rompues lors de l'oxydation des margines par le procédé Fenton-like.

i. Spectroscopie infrarouge

Les principes de base de l'analyse par spectroscopie infrarouge sont connus depuis longtemps, Plusieurs avantages contribuent à la popularité de cette méthode d'analyse par rapport à d'autres à cause de la rapidité dans l'acquisition du signal et la fonction multi-analytique de l'instrument car plusieurs constituants peuvent être déterminés à partir d'un seul spectre.

Le spectrophotomètre utilisé est Shimadzu FTIR-8400, les margines 100 fois diluées sont déposées entre deux plaques de KBr, ensuite elles sont éclairées par un rayonnement polychromatique qui couvre le domaine spectrale de 4000-400 cm^{-1}.

j. Microscopie Electronique à Balayage couplée à une analyse EDX (MEB/EDX)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière.

La technologie MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

L'appareil utilisé (JEOL JSM 6301F) est doté d'un détecteur d'électrons secondaires pour les études morphologiques et d'un détecteur à électrons rétrodiffusés pour étudier la composition chimique en fonction de la densité atomique moyenne. Les matières sèches des margines sont métallisés par pulvérisation cathodique avec un appareil de type JEOL JFC 1100.

Le couplage de MEB/EDX, permet de donner la microanalyse de la margine, c'est à dire, la détermination de sa composition chimique en pourcentage atomique et/ou massique.

V.2.5. Protocole expérimental de l'oxydation des margines

a. Etude paramétrique

Le procédé Fenton-like [4], qui est simple dans son principe, fait, malgré tout, intervenir un certain nombre de paramètres expérimentaux dont l'optimisation régit l'efficacité de la dégradation. Parmi ces paramètres, on trouve le système de dégradation utilisé, les facteurs chimiques tels que la concentration en peroxyde d'hydrogène et en cuivre et le temps.

Pour cela ; les systèmes de dégradation utilisés dans cette étude sont d'abord les micro-ondes puis le système conventionnel et enfin les ultrasons. Le suivi de la dégradation des margines a été fait par la détermination de la concentration en composés phénoliques, L'absorbance à 288nm (la coloration) et la mesure de la demande chimique en oxygène (DCO).

- Le taux de composés phénoliques dégradé est donné par l'équation :

$$\rho\ (\%) = \frac{C_0 - C_i}{C_0} \cdot 100$$

C_0 : La concentration initiale en polyphénols,

Ci : La concentration finale en polyphénols,

ρ : taux d'élimination(%).

- Le taux de décoloration est donné par l'équation :

$$\rho\ (\%) = \frac{DO_0 - DO_t}{DO_0}$$

A_0 : La densité optique initiale,

Ai : La densité optique finale,

ρ : taux d'élimination(%).

- Le taux de la DCO éliminés est donné par l'équation :

$$\rho\ (\%) = \frac{DCO_0 - DCO_i}{DCO_0} \cdot 100$$

DCO_0 : La concentration initiale en DCO,

DCOi : La concentration finale en DCO,

ρ : taux d'élimination(%).

- Effet des irradiations microonde

Le four micro-onde utilisé dans cette étude est de type Whirlpool, modèle MW 0611. Il possède une puissance maximale de 850W et une minimale de 170W (Annexe 5).

Dans un réacteur contenant 100 mL de margines, on met 10 mL de H_2O_2 de concentration égale à 4M avec 10 mL d'une solution de sulfate de cuivre à 0.5 g/l. L'ensemble est installé sous microonde fonctionnant à différentes puissances (170, 340, 510, 680 et 850W) pendant des intervalles de temps allant de 0.5 à 15 mn. Pour éviter les problèmes d'ébullition du mélange, un refroidissement est effectué toutes les 0,5 minutes. A la fin de chaque essai, la concentration en composés phénoliques est déterminée. En parallèle avec ces expériences, un réacteur contenant les mêmes produits est porté à une température fixe à 25°C pendant 6 heures. Un échantillon est prélevé toutes les 5 minutes pour mesurer la concentration en composés phénoliques.

- Effet de la concentration en cuivre

A 100 mL de margines, on ajoute 10 mL de H_2O_2 de concentration égale à 4M avec 10 mL des solutions de sulfate de cuivre à différentes doses : 0.25, 0.5, 1 et 2 g/l. L'ensemble est installé sous microonde fonctionnant à une puissance égale à 680W pendant 15 mn. Un prélèvement est effectué toute les 0.5mn pour déterminer la concentration en composés phénoliques.

- Effet de la concentration en peroxyde d'hydrogène

Dans une série de réacteur contenant 100 mL de margines, on introduit 10 mL de sulfate de cuivre à 0.5g/l avec 10 mL de H_2O_2 de concentration égale à 4, 8 et 12M. L'ensemble est mis sous microonde à une puissance égale à 680W pendant 15mn. La concentration en composés phénoliques, la couleur, le pH et la DCO sont déterminés chaque 0.5 mn.

b- Système conventionnel

Les tests d'oxydation ont été réalisés dans une cellule à double enveloppe de capacité de 500 ml, agité avec un barreau magnétique (Annexe 6). La concentration initiale en composés phénoliques est de 20.55 g/L. L'oxydation a été réalisée dans un intervalle de température de 30 à 50ºC. Grâce à une circulation d'eau, le système est maintenu à une température constante. A un volume de 100mL de margines, on ajoute 10mL de peroxyde d'hydrogène (oxydant) a une concentration égale à 12 M et 10mL de sulfate de cuivre à 0.5 g/l pendant 65min.

Le pH a été contrôlé pendant l'expérience à l'aide d'un pH-mètre. L'avancement de la réaction est suivi par le prélèvement de 1 mL de margines chaque minute. Ces échantillons sont analysés immédiatement pour déterminer la concentration en composés phénoliques.

c- Dégradation avec les ultrasons

Dans cette partie, les ultrasons ont été employés comme méthode d'oxydation de radicaux hydroxyles. Les essais ont été faits dans une cellule à double enveloppe de capacité de 500 mL. Elle a été plongée dans un bain à ultrasons (WUC-D06H/D10H/D22H) fonctionnant à une fréquence de 40 kHz avec une puissance électrique de 900 W.

A un volume de 100 mL de margines, on ajoute 10 mL de sulfate de cuivre à 0.5g/l et 10 mL de H_2O_2 à différentes doses. La température est maintenue constante (30°C) grâce à une circulation d'eau. Un prélèvement est effectué toutes les cinq minutes pendant 60 mn pour déterminer la concentration en composés phénoliques et l'absorbance à 288 nm des margines traitées. Toutes les expériences ont été faites au moins deux fois.

Chapitre VI : traitement des margines par le système H_2O_2/Cu(II) sous micro-ondes

VI.1. Caractérisations des margines

Les caractéristiques physico-chimiques des margines, utilisées dans notre étude, sont données dans le tableau VI.1.

Tableau VI.1. Caractéristiques chimiques des margines utilisées

Paramètres	Teneur
pH	04.70
MES (g/l)	10.28
MS (g/l)	01.11
MV (g/l)	09.17
DCO (g d'O_2/L)	74.50
Composés phénoliques (equ. g. d'acide gallique /L)	16.50

MES : matière en suspension, MS : matière sèche, MV : matière volatile, DCO : demande chimique en oxygène

La mesure du pH donne une valeur de 4.7. Les margines sont donc des effluents acides, en raison de la présence des acides organiques. La valeur enregistrée dans notre étude correspond à celle citée dans la littérature (4.5 à 6) [5]. L'acidité des margines augmente avec la durée de leur stockage. Ce phénomène peut être expliqué par des réactions d'auto-oxydation et de polymérisation qui transforment les alcools phénoliques en acides phénoliques. Ces réactions se manifestent par un changement de la coloration initiale des margines du marron vers un noir très sombre [6].

Les margines sont très riches en matières en suspension (10.28 g/l). Cette valeur est similaire à celles rapportées par d'autres auteurs [6, 7]. Les teneurs moyennes des margines en matières sèche et volatile sont respectivement de l'ordre de 1.1 g/l et de 9.17 g/l. Ce pourcentage est proche de celui observé dans la bibliographie [6, 8].

La teneur moyenne en matières organiques exprimée en DCO est de l'ordre de 74.5 g d'O_2/L. Cette teneur est très élevée par rapport à celle enregistrée dans d'autres types de rejets. En effet, la DCO ne dépasse pas 4.02 g d'O_2/l dans les effluents d'abattoir qui sont considérés comme les principaux rejets à caractère organique dominant. Toutefois, elle reste comparable à celles obtenues par plusieurs auteurs dans des margines issues du système de centrifugation [9].

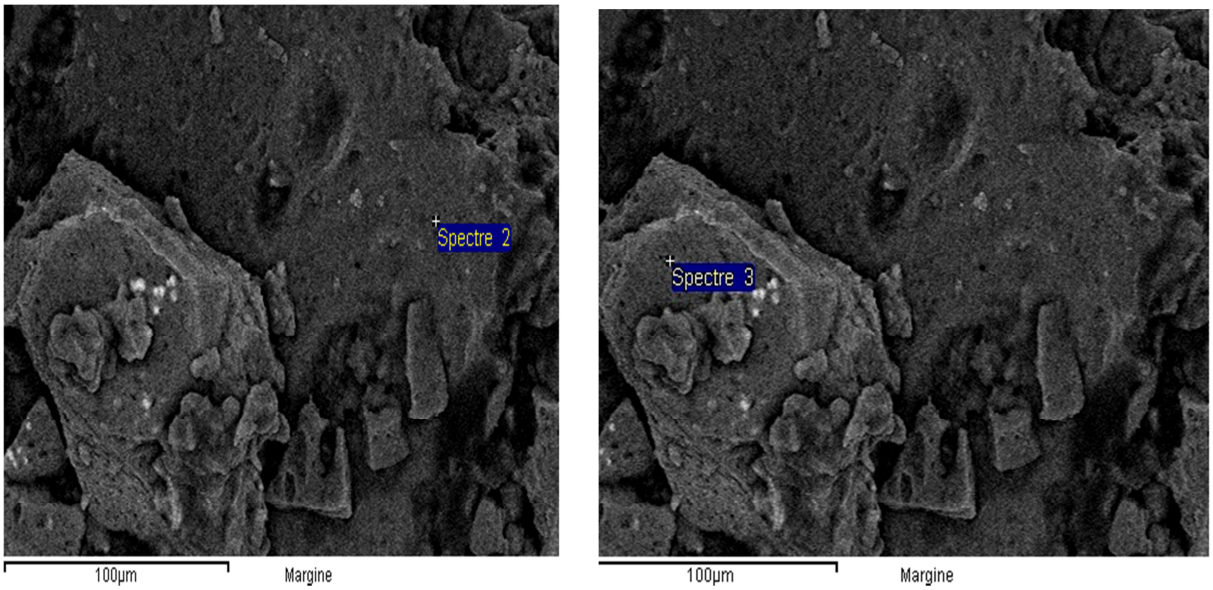
Ces rejets sont aussi caractérisés par la prédominance de substances toxiques : les composés phénoliques (16.5 equ.g d'acide gallique/l). Cette concentration élevée pourrait limiter toute biodégradation naturelle et par conséquent pourrait entraîner une perturbation plus ou moins profonde de tout l'écosystème. Néanmoins, elle est proche de celle citée dans la bibliographie [8, 10].

- **Analyses MEB/EDX**

Les figures VI.1 (a) et (b) donnent des clichés représentatifs des margines. Les images obtenues montrent d'une part, une structure irrégulière et d'autre part, une hétérogénéité des formes sur toute la surface. Ces images montrent un mélange entre une partie organique et une autre minérale. Elles montrent aussi que la phase organique présente un aspect fondu alors que la partie minérale est plus granuleuse. La phase la plus légère (organique) apparaît sombre tandis que la phase minérale est plus brillante car elle est plus riche en atomes relativement lourds (Cl, K, Ca, P etc...).

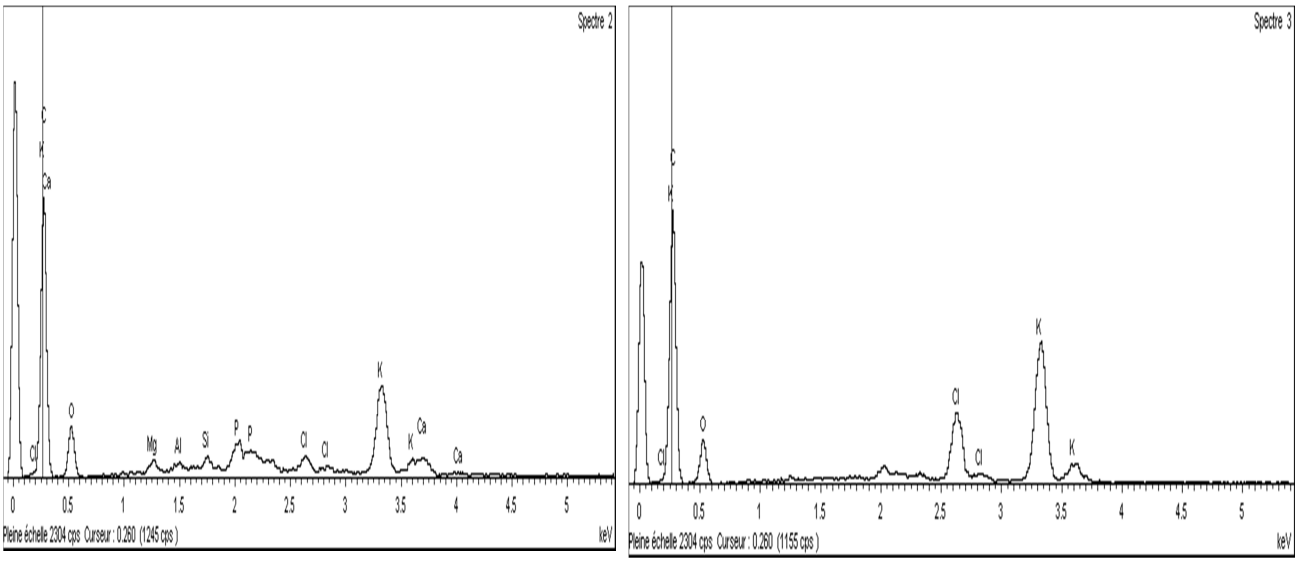
Par ailleurs, la microanalyse par dispersion des rayons X (EDX) (figures VI.2 (a et b)) donne la composition chimique en fonction des pourcentages massiques. La composition des margines est donnée dans les tableaux VI.2 et VI.3.

Sur les spectres collectés, quatre éléments sont simultanément détectables : le carbone, l'oxygène, le potassium et le chlore. Nous avons constaté que la proportion du carbone et de l'oxygène est majoritaire dans la plupart des points sélectionnés, ce qui confirme la richesse des margines en matières organiques.



(a) (b)

Figure VI.1. Images MEB des margines brutes



(a) (b)

Figure VI.2. Spectres EDX des margines brutes

Tableau VI.3 : microanalyse par EDX en fonction des pourcentages massiques et atomiques des margines

Elément	% massique	% atomique
C	70.68	80.23
O	18.75	15.98
Cl	3.02	1.16
K	7.55	2.63
Totaux	100.00	

Tableau VI.4 : microanalyse par EDX en fonction des pourcentages massiques et atomiques des margines

Elément	% massique	% atomique
C	69.12	77.91
O	22.26	18.84
Mg	0.45	0.25
Al	0.22	0.11
Si	0.31	0.15
P	0.92	0.40
Cl	0.72	0.28
K	5.05	1.75
Ca	0.95	0.32
Totaux	100.00	

VI.2. Résultats

La cinétique de la réaction a été suivie par le spectrophotomètre UV/V. Pour la dégradation des margines nous avons effectué le dosage des composés phénoliques, la mesure de l'absorbance à 288 nm et la demande chimique en oxygène(DCO).

VI.2.1.Dégradation des composés phénoliques sous micro-ondes

Plusieurs facteurs peuvent affecter le mécanisme de la dégradation catalytique des margines par le procédé Fenton-like. Cependant, nous allons étudier l´influence des variables suivantes: les concentrations en peroxyde d'hydrogène et en cuivre et la puissance des radiations microonde.

Contrairement au système (H_2O_2/Fe), le système (H_2O_2/Cu) permet d'utiliser des valeurs de pH pouvant varier dans un domaine plus large [11, 12]. C'est pour cela que toute les expériences ont été réalisées au pH naturel des margines (4.7). Néanmoins, les valeurs des pH du début et de la fin de dégradation ont été notées.

a. Effet des Micro-ondes

Pour avoir une idée sur l'efficacité de la dégradation des composés phénoliques par les radiations micro-ondes, nous avons réalisé des expériences préliminaires avec et sans exposition à ces radiations.

Les types de traitement ont été réalisés avec l'ajout à 100 mL de margines, 10 ml de H_2O_2 4M et un même volume d'une solution de Cu(II) à 0.5g/l. Le traitement conventionnel a été conduit à 25°C alors que sous micro-ondes, les essais ont été exécutés sous différentes puissances (170, 340, 510, 680 et 850W).

Le taux de composés phénoliques éliminés par le système conventionnel, exprimé par le rapport de concentration finale sur initiale ($\Delta C/Co$), est donné par le tableau VI.4.

Tableau VI.4. Dégradation des composés phénoliques par le procédé Fenton-like pour H_2O_2: 4M, Cu(II):0.5g/l, sans microonde.

Temps (mn)	10	15	25	35	65	95	105	115	120	360
Polyphénols éliminés (%)	0	0	0	7.76	7.76	7.76	7.76	20.00	34.85	65.94

Le taux de composés phénoliques résiduels sous micro-ondes, exprimé par le rapport de concentration finale sur initiale (C/Co), est donné par la figure VI.3.

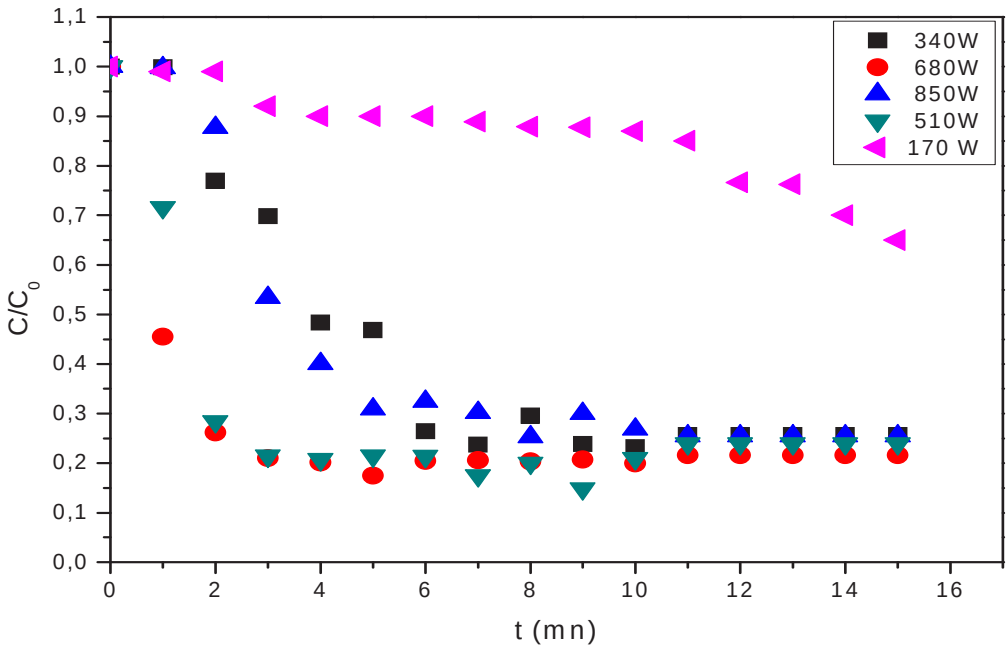


Figure VI.3. Effet de la puissance micro-onde sur l'élimination des composés phénoliques par les procédés H_2O_2/Cu pour : H_2O_2: 4M, Cu (II): 0,5 g/l.

L'analyse du tableau VI.4 et de la figure VI.3 montre que le procédé Fenton- like assisté par micro-ondes donne de meilleurs résultats. En effet, on observe un taux d'élimination de polyphénols de 65% au bout de 12 mn d'exposition aux radiations MO alors qu'aucune dégradation n'est enregistrée avec le procédé conventionnel même après 25 mn de traitement.

La figure VI.3 montre aussi que pour une puissance micro onde égale à 680 W, le temps d'irradiation optimale pour la dégradation des composés phénoliques qui était de 3 min passe à

plus de 5 min pour une puissance de 510W. L'exposition aux rayonnements micro-ondes réduit le temps de dégradation et améliore l'efficacité de la décomposition du peroxyde d'hydrogène.

Ces résultats indiquent que le taux de polyphénols résiduels diminue avec l'augmentation du temps et de la puissance micro ondes excepté pour p = 850 W. La réduction de l'efficacité du traitement à cette puissance serait due à une évaporation du peroxyde d'hydrogène lors de la dégradation. Pour la suite de l'étude, nous avons opté pour la puissance qui donne les meilleurs résultats (p = 680W).

La dégradation des composés phénoliques par micro-ondes, considéré comme un procédé d'oxydation avancée [13], est basée sur la production de radicaux hydroxyles en présence de cuivre par la décomposition de H_2O_2 [13] donnée par l'équation:

$$H_2O_2 \rightarrow 2\ HO^{\cdot} \qquad (VI.1)$$

Ces radicaux participent à la décomposition des composés aromatiques et produisent des composés secondaires selon les équations VI.2 et VI.3 [14]:

$$HO^{\cdot} + RH \rightarrow H_2O + R^{\cdot} \qquad (VI.2)$$

$$HO^{\cdot} + R^{\cdot} \rightarrow ROH \qquad (VI.3)$$

Ce comportement suggère que la température affecte fortement la dégradation des polyphénols totaux et des produits intermédiaires cycliques produits pendant la réaction et donc la réduction de la toxicité des margines. Lorsque tous ces composés sont éliminés, l'oxydation des composés aliphatiques restants se produit de manière beaucoup plus lente, même à température élevée, et le processus d'oxydation atteint l'équilibre [11].

b. Effet de la concentration en cuivre

Une série d'expérience a été faite pour évaluer l'effet de la concentration en cuivre sur la dégradation des composés phénoliques des margines des huileries d'olive. Ces expériences ont été effectuées avec Cu seul, H_2O_2 seul ou avec la combinaison des deux. La figure VI.4 représente le taux de composés phénoliques restant exprimé par le rapport de la concentration finale sur l'initiale (C/Co) en fonction du temps d'exposition au microonde à 680 W avec une dose de H_2O_2 égale à 4M et des concentrations en cuivre égale à 0.5, 1 et 2 g/L.

L'analyse de la figure VI.4 montre que le rapport (C/Co) diminue en fonction du temps d'irradiation au micro onde pour toutes les concentrations en cuivre utilisées. Néanmoins, la

meilleure dégradation est obtenue pour une dose égale à 0.5 g/L, D'où le choix d'une concentration de 0.5 g/L pour la suite de ce travail.

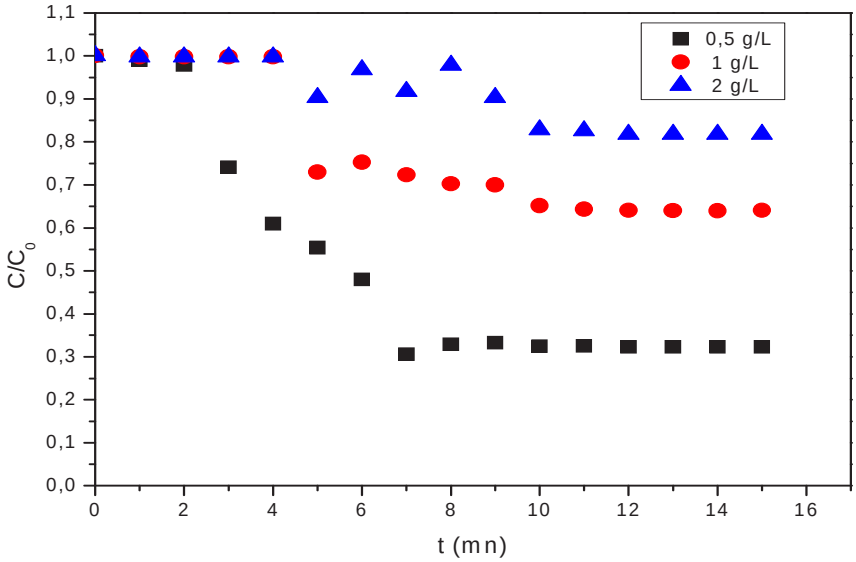


Figure VI.4. Effet de la concentration en cuivre sur la dégradation des composés phénoliques par les procédés H_2O_2/Cu pour : p = 680W, H_2O_2 = 4M et [Cu]: 0.5, 1 et 2 g/L.

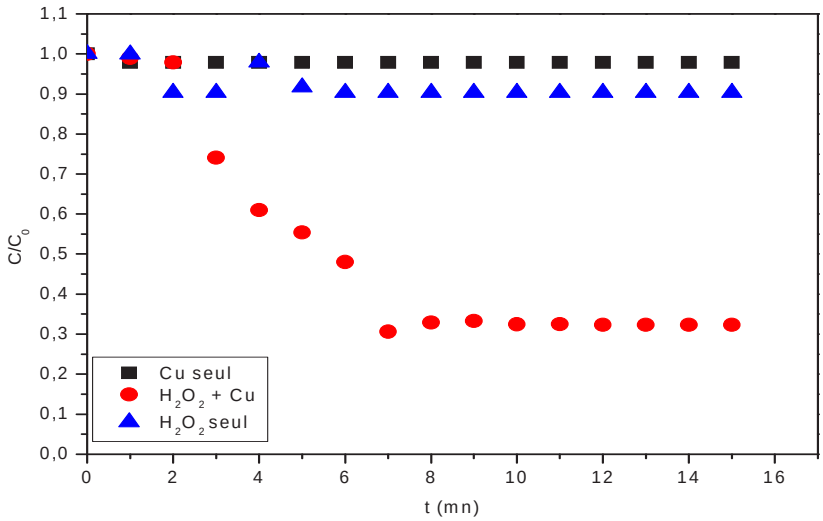


Figure VI.5. Effet de la présence du cuivre sur la dégradation des composés phénoliques par les procédés H_2O_2/Cu pour : p = 680W, [H_2O_2] = 4M et [Cu]: 0.5 g/L.

Afin d'évaluer l'efficacité du processus catalytique sur la dégradation des composés phénoliques, des expériences ont été effectuées avec $CuSO_4$ seul, H_2O_2 seul puis $CuSO_4$ et H_2O_2

combinés. La figure VI.5. représente le taux d'abattement des polyphénols (C/Co) en fonction du temps d'exposition au microonde à 680 W avec une dose de H_2O_2 égale à 4M et une concentration en Cu (II) de 0.5g/L.

Cette figure montre une amélioration très importante dans l'élimination des composés phénoliques en combinant H_2O_2 et Cu(II). En effet, après 8 min sous irradiation micro-ondes, la réduction en composés phénoliques qui n'était, respectivement, de 7.79 ± 0.20% et 36.02 ± 0.20% lorsque Cu (II) et le peroxyde ont été utilisés séparément passe à 77.68 ± 0.20% quand on les combine.

Par conséquent, la dégradation des composés phénoliques est affectée d'une manière significative par les ions de Cu (II) en raison de la formation de radicaux $HO^{\cdot}$. Ces derniers sont le résultat des réactions entre le peroxyde d'hydrogène et le cuivre illustrées par la figure VI.6.

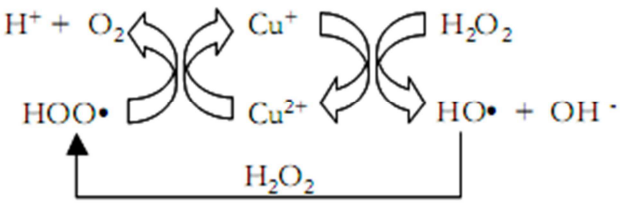


Figure VI.6. Les réactions de Fenton-like entre H_2O_2 et cuivre [11]

Plusieurs réactions peuvent avoir lieu dans la dégradation des substances aromatiques. Cependant, les mécanismes de ces réactions de type Fenton-Like ne sont pas encore clairs et il y a un certain désaccord dans la littérature sur les intermédiaires qui se sont formées, y compris les radicaux hydroxyles [15]. Certaines études ont confirmé l'existence de l'ion cupryl Cu(III) comme un intermédiaire, Cu(III) pourrait oxyder Cu(I) en Cu(II) ou participer directement à l'oxydation de H_2O_2 et des composés organiques [16].

c. Effet de la concentration en peroxyde d'hydrogène

La concentration en peroxyde d'hydrogène étant un facteur très important dans les procédés Fenton-like, nous nous sommes proposés de déterminer la concentration optimale en H_2O_2 afin d'améliorer l'efficacité du processus d'oxydation. La concentration en ion cuivre est fixée à 0.5g/L et les concentrations en H_2O_2 utilisées sont de 0, 4, 8 et 12M.

Il ressort (figure VI.7) que le taux de dégradation en composés phénoliques augmente avec le temps ainsi que la concentration en peroxyde. En effet le taux de dégradation qui n'était que de

7.8 ± 0.2% quand H_2O_2 = 0 M croît respectivement à 77.7 ± 0.2%, 83.4 ± 0.2 en présence de 4 et de 8M après 12 mn de réaction. L'augmentation de cette teneur à 12M ne semble pas affecter l'efficacité du procédé (C/Co = 83.5 ± 0.2%). On remarque aussi que le temps d'irradiation optimum pour la dégradation des composés phénoliques était de 7 min pour les concentrations en peroxyde d'hydrogène égal à 8 et 12 M. il est passé à plus de 10 min pour une concentration égale à 4M, alors qu'aucune dégradation n'est observé pour le cuivre seul ([H_2O_2] = 0M).

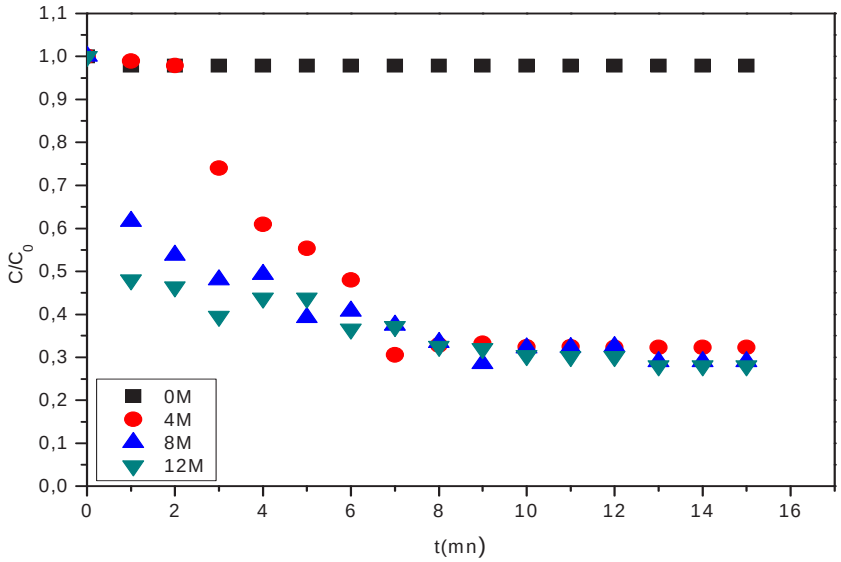


Figure VI.7. Effet de la concentration en H_2O_2 sur la dégradation des composés phénoliques par les procédés Fenton-like pour : p = 680W, [Cu]: 0.5g/l, [H_2O_2] = 0, 4, 8 et 12M.

Une dose plus élevée en peroxyde d'hydrogène signifie une plus grande production de radicaux hydroxyles. Ces derniers s'attaquent aux liaisons insaturées des composés phénoliques, provoquent l'ouverture du cycle et donc augmentent leurs réactivités. Le mécanisme de dégradation est le suivant :

$$H_2O_2 + Cu^{2+} \rightarrow Cu^{+} + H^{+} + HOO^{\cdot} \qquad (VI.4)$$

$$H_2O_2 + Cu^{+} \rightarrow Cu^{2+} + HO^{-} + HO^{\cdot} \qquad (VI.5)$$

$HOO^{\cdot}$ est une espèce instable, il réagit avec un autre Cu(II) [15]:

$$HOO^{\cdot} + Cu^{2+} \rightarrow Cu^{+} + O_2 + H^{+} \qquad (VI.6)$$

Une série de réaction en chaine aura lieu jusqu'à épuisement du milieu en réactifs selon :

$HO^{\cdot} + RH \rightarrow H_2O + R^{\cdot}$ (VI. 7) RH polluant organique

$R^{\cdot} + Cu^{2+} \rightarrow R^{+} + Cu^{+}$ (VI. 8)

$R^{\cdot} + H_2O \rightarrow ROH + H^{+}$ (VI. 9)

$R^{\cdot} + O_2 \rightarrow ROO^{\cdot}$ (VI. 10)

$R^{\cdot} + H_2O_2 \rightarrow ROH + HO^{\cdot}$ (VI. 11)

$ROO^{\cdot} + R'H \rightarrow ROOH + R'^{\cdot}$ (VI. 12) R'H polluant organique

$Cu^{+} + HO^{\cdot} \rightarrow HO^{-} + Cu^{2+}$ (VI. 13)

$HO^{\cdot} + H_2O_2 \rightarrow HOO^{\cdot} + H_2O$ (VI. 14)

Au-delà de 8M, l'effet de la concentration n'est pas significatif. Une dose élevée, favorise l'apparition de réactions parasites comme suit [14]:

$H_2O_2 + HO^{\cdot} \rightarrow HO_2^{\cdot} + H_2O$ (VI. 15)

$HO_2^{\cdot} + HO^{\cdot} \rightarrow O_2 + H_2O$ (VI. 16)

$HO^{\cdot} + HO^{\cdot} \rightarrow \frac{1}{2} O_2 + H_2O$ (VI. 17)

VI.2.2. Décoloration des margines sous micro-ondes

a. Effet de la concentration en Cu (II)

La décoloration des margines correspond à une oxydation des composés aromatiques de masse moléculaire élevée. La première série d'expérience consiste à mesurer l'absorbance en utilisant le $CuSO_4$ seul, H_2O_2 seul puis $CuSO_4$ et H_2O_2 combinés. La figure VI.8 représente le pourcentage de couleur résiduelle exprimé par le rapport des absorbances (A/Ao) en fonction du temps d'exposition aux radiations micro-ondes à 680 W avec une teneur de H_2O_2 égale à 4M et une concentration en Cu (II) de 0.5g/L.

Cette figure montre que ce taux passe de 65.0 ± 0.2%, lorsque H_2O_2 est utilisé seul, à 89.2 ± 0.2% lorsque celui-ci est combiné avec le cuivre. Ce résultat est en bon accord avec l'élimination des composés phénoliques indiqués ci-dessus. Ce résultat a été soutenu par Bali et al [17] qui ont étudié l'activation du peroxyde d'hydrogène par le cuivre et constatèrent que la décoloration des teintures synthétiques par H_2O_2/Cu était meilleure en présence de cuivre comme catalyseur.

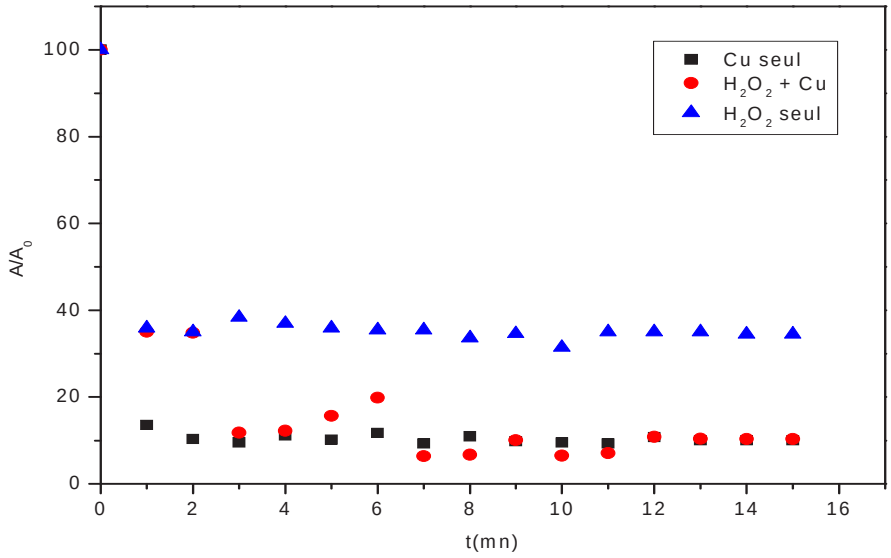


Figure VI.8. Effet du cuivre sur la décoloration des margines par les procédés Fenton-like pour : λ=288nm, p = 680W, [Cu]: 0.5g/L, [H_2O_2] = 4M.

b. Effet de la concentration en H_2O_2

Afin d'étudier l'influence du peroxyde d'hydrogène sur la dégradation de la couleur des margines par micro-ondes, des expériences ont été réalisées pour une concentration de cuivre initiale de 0.5 g/L, à p = 680 W, pour diverses concentrations de H_2O_2 (Figure VI.9). Les changements dans la couleur de la solution ont eu lieu au cours de la réaction. La couleur brune de margines se transforme en trouble bleu-vert après l'ajout de Cu (II) et de H_2O_2 et à la fin de la réaction, ils deviennent progressivement vert. La figure VI.9 montre une grande efficacité dans la décoloration indépendamment de la concentration de H_2O_2. Toutefois, la meilleure décoloration (97.9 ± 0.2%) a été observée en présence de peroxyde d'hydrogène 12M après 8 minutes de traitement (annexe7).

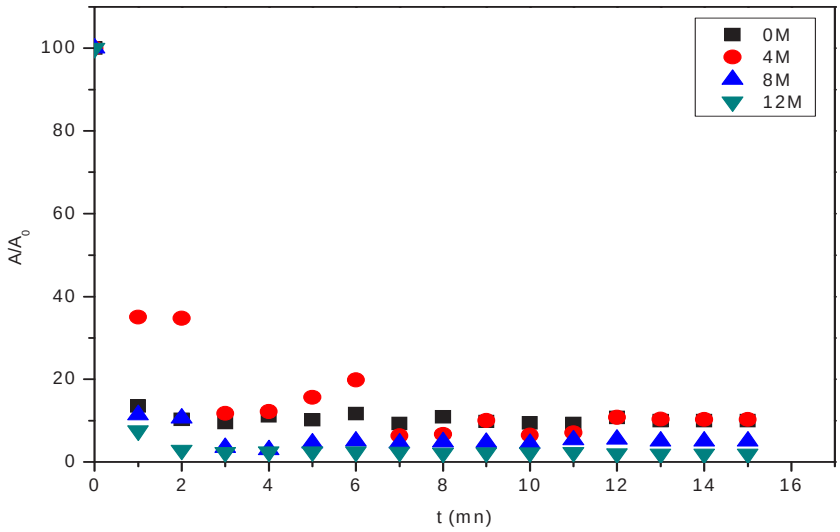


Figure VI.9. Effet de la concentration en H_2O_2 sur la décoloration des margines par les procédés Fenton-like pour : λ =288nm, p = 680W, [Cu]: 0.5g/l, [H_2O_2]= 0, 4, 8 et 12M.

VI.2.3.Evolution du pH sous micro-ondes

La figure VI.10 correspond aux valeurs de pH en fonction du temps pour diverses concentrations en peroxyde d'hydrogène. La diminution du pH au cours de la dégradation des composés phénoliques indique la conversion des composés aromatiques en acides [11]. L'évolution du pH montre que, dans les premiers stades du traitement, les composés organiques se dégradent pour former de nombreux intermédiaires aromatiques, conduisant à la décoloration de margines. Les composés aromatiques subiraient l'ouverture de cycles benzéniques pour former des acides, conformément à la diminution du pH de 4.70 à 2.9 après 8 minutes d'irradiation micro-ondes.

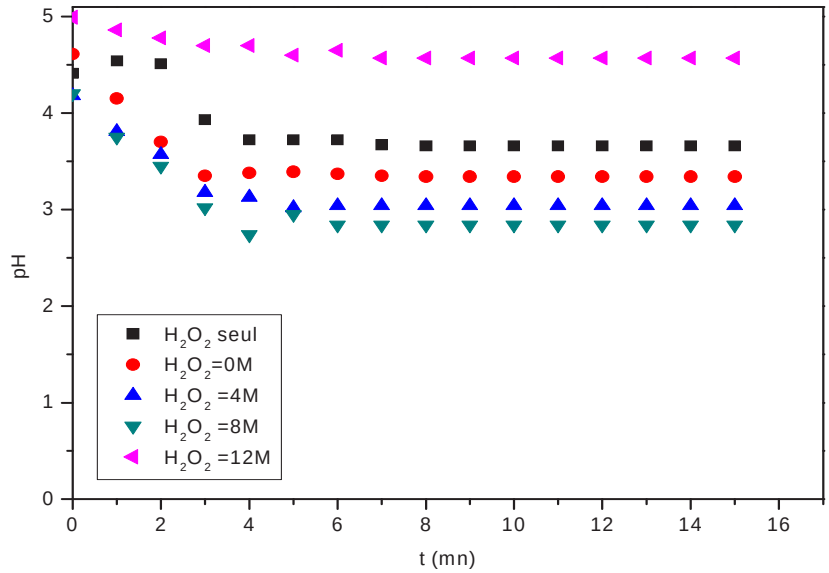


Figure VI.10. Evolution du pH pendant le traitement des margines par le procédé Fenton-like dans les conditions H_2O_2 : 0, 4, 8 et 12M, p: 680W, Cu (II):0.5g/L).

VI.2.4. Demande chimique en oxygène (DCO)

La demande chimique en oxygène (DCO) permet d'estimer la concentration en matières organiques, dissoutes ou en suspension, à travers la quantité d'oxygène nécessaire à leur oxydation chimique totale. Les substances oxydables réagissent avec le bichromate de potassium sulfurique, en présence de sulfate d'argent. La diminution de la coloration jaune du Cr^{6+} est mesurée par photométrie.

Les composés phénoliques, après traitement, se dégradent en molécules organiques plus petites tels que les acides acétiques, aldéhydes et cétones. Ce qui contribue de manière significative sur la valeur de la DCO [18].

a. Effet de la concentration en cuivre

La figure VI.11 montre l'évolution de la DCO des margines exprimé par le rapport (DCO/DCO_0) en fonction du temps d'irradiation au MO pour le cuivre seul, H_2O_2 seul puis cuivre et H_2O_2 combinés.

Lorsque H_2O_2 est utilisé seul, on constate que le rapport DCO/DCO_0 augmente. H_2O_2 est un oxydant puissant, en présence d'un oxydant plus puissant (ion dichromate $Cr_2O_7^{2-}$), H_2O_2 se comporte comme un agent réducteur et est lui-même oxydé et contribue de manière positive sur les valeurs de la DCO (équation VI.18). Cette hypothèse a été confirmée par Benitez et al. [19],

Panizza et al. [20], qui attribueraient cette tendance à l'accumulation d'intermédiaires aliphatiques et d'acides carboxyliques, qui sont plus difficiles à oxyder.

$$K_2Cr_2O_7 + 3H_2O_2 + 4H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O + 3O_2 \quad (VI.18)$$

Une amélioration très importante du taux de dégradation de la DCO, en absence de peroxyde d'hydrogène, a été observée.

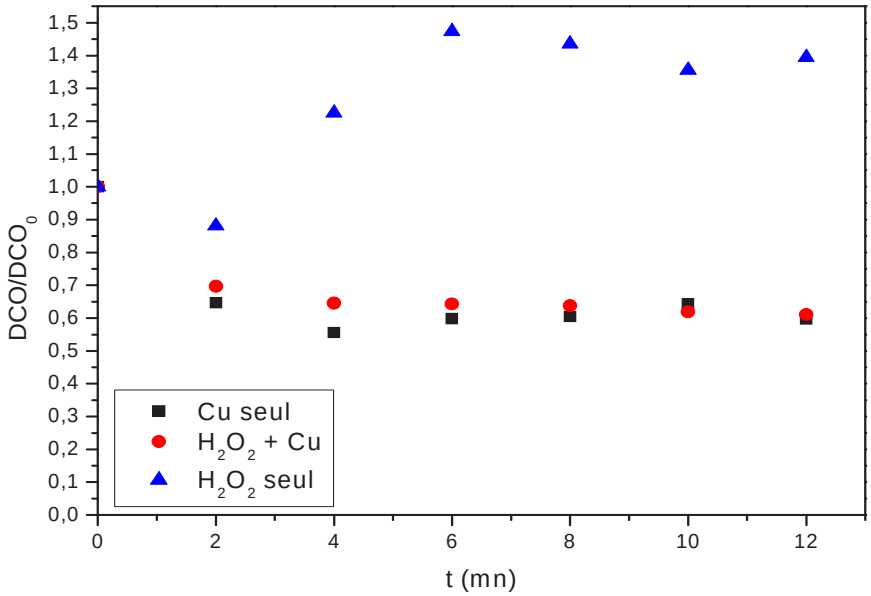


Figure VI.11. Effet du cuivre sur l'abattement de la DCO des margines par les procédés Fenton-like pour : p = 680W, [Cu]: 0.5g/l, [H_2O_2] = 4M.

b. Effet du peroxyde d'hydrogène

La figure VI.12 illustre des valeurs de la DCO, exprimé par le rapport (DCO/DCO_0), en fonction du temps d'exposition aux radiations MO à 680W en utilisant diverses doses de H_2O_2 (0, 4, 8 et 12M) et une concentration en cuivre égale à 0.5g/l. On remarque que la réduction la plus importante de la DCO correspond à une dose de H_2O_2 égale à 8M en présence de cuivre. Une concentration de 4 M conduit à un rapport DCO/DCO_0 légèrement plus élevé que lorsque le cuivre est utilisé seul. Liu et al [21], ont trouvé que le Cu (II) peut agir comme catalyseur pour les réactions du type Fenton- like sur l'élimination de la DCO des eaux polluées avec une puissance de 600W au micro onde.

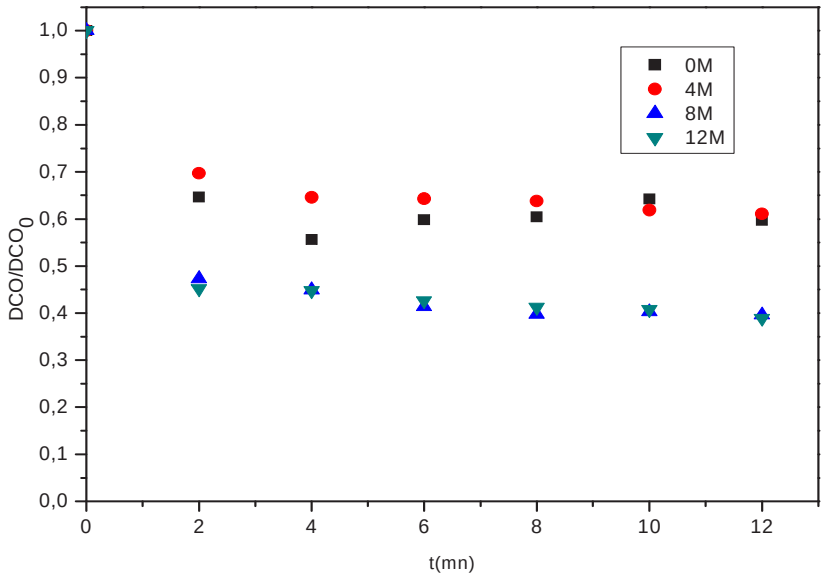


Figure VI.12. Effet de la concentration en H_2O_2 sur la DCO des margines pendant le traitement par les procédés Fenton-like pour : p = 680W, [Cu]: 0.5g/l, [H_2O_2] = 0, 4, 8 et 12M.

VI.3. spectre infrarouge des margines brute et traitée

La figure VI.13 donne le spectre FTIR des margines brute et traitée sous microonde avec le procédé Fenton-like H_2O_2/Cu(II). Cette figure montre une grande ressemblance dans certaines bandes d'absorption, mais avec des intensités plus faibles pour les margines traitées sous MO. Les bandes d'absorption principales du spectre présentent une bande large centrée intense entre 3450 et 3300cm^{-1} attribuée généralement à la présence d'eau dans l'échantillon.

Cette figure montre aussi que l'intensité du pic à 2065 cm^{-1}, attribué aux allongements des O-H, N-H des acides aminés, des allènes C=C=C, C=C des aromatiques, diminue au cours du traitement sous MO. Ceci pourrait résulter de la diminution de la longueur de la chaîne carbonée des composés aliphatiques.

Un pic à 1629 cm^{-1} pourrait être attribué aux allongements des liaisons C=C des alcènes ainsi que C=O des cétones et des amides. Une bande à 2358 cm^{-1} qui correspond à élongation du groupe C=O dans le CO_2.

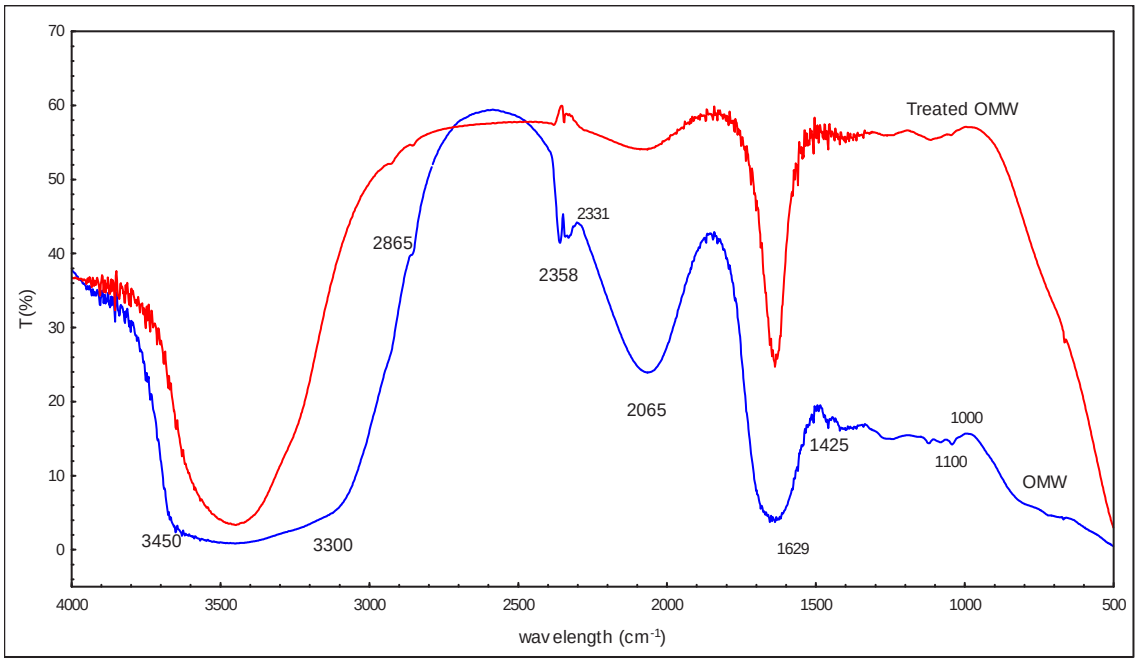


Figure VI.13. Spectre infrarouge des margines brute et traitée

VI.5. Conclusion

Le présent travail montre que les conditions optimales pour une meilleure réduction de composés phénoliques, de couleur et de la DCO des margines des huileries d'olive, traités par le procédé d'oxydation avancée H_2O_2/Cu (II) sous microonde, correspond à une concentration 8M en peroxyde d'hydrogène, une concentration en cuivre de 0.5 g/l et une puissance d'irradiation au micro onde égale à 680W. Nous constatons également que, par rapport aux autres systèmes d'oxydation avancée, l'utilisation de H_2O_2/Cu(II) assisté par micro-ondes semble réduire de manière significative le temps de dégradation [21, 22]. Cette diminution du temps serait due probablement à des radiations micro-ondes. Son utilisation pourrait être une alternative intéressante pour le traitement des margines.

Chapitre VII : traitement des margines par le système H_2O_2/Cu(II) sous micro-ondes, utilisation des plans d'expériences

VII.1. Méthodologie expérimentale

Dans cette étude, nous nous proposons de déterminer les effets des facteurs et leurs interactions sur le traitement des margines en utilisant les procédés d'oxydation avancée (H_2O_2/Cu) assisté par micro-ondes. Les réponses mesurées sont la concentration en composés phénoliques et la coloration (l'absorbance à 288 nm).

Pour réaliser cette étude quantitative, nous avons opté pour un plan factoriel 2^k où k est le nombre de facteurs. Les conditions opératoires choisies pour exécuter ce plan d'expérience sont données par le tableau VII. Elles sont le résultat des tests réalisés dans notre laboratoire.

Tableau VII.1 : Domaine expérimental de chaque facteur

Facteurs	Variables	Unités	Niveaux		
			(-1)	0	(+1)
$[Cu^{2+}]$	X1	g/l	0	0.25	0.5
$[H_2O_2]$	X2	Mole/l	4	8	12
Temps d'irradiation	X3	Minutes	1	4.5	8
Puissance d'irradiation	X4	Watt	340	510	680

Le modèle mathématique postulé est le suivant:

$$Y= b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_4X_4 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{14}X_1X_4 + b_{23}X_2X_3 + b_{24}X_2X_4 + b_{34}X_3X_4 + b_{123}X_1X_2X_3 + b_{124}X_1X_2X_4 + b_{134}X_1X_3X_4 + b_{234}X_2X_3X_4 + b_{1234}X_1X_2X_3X_4. \quad (VII.1)$$

Avec :

Y : réponse mesurée (concentration en polyphénols et couleur)

X_i : Niveau du facteur attribué au facteur i

X_{ij} : Niveau de l'interaction entre les facteurs i et j

b_o : Moyenne des réponses mesurées

b_i : Effet principal du facteur i

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

VII.2. Matrice d'expériences /plan d'expérimentation

La matrice d'expériences utilisée est donnée par le tableau VII.2. Pour pouvoir exécuter les expériences choisies, cette matrice écrite en variables codées ou normées doit être traduite en variables naturelles ou réelles pour donner le plan d'expérimentation (tableau VII.2).

VII.3. Interprétation des résultats

VII.3.1.Analyse préliminaire des résultats :

Les estimations des effets principaux et des interactions ont été calculés en utilisant le logiciel NEMRODW [23]. La matrice étant saturée (autant d'effet que d'expérience), pour éviter d'utiliser les outils d'aide à l'interprétation, nous préférons utiliser des points au centre du domaine pour déterminer la variance expérimentale (Annexe 8 et 9).

Var (Y1) = 0.544 avec ddl = 4

Var (Y2) = 1.315 avec ddl = 4

Avec, Y1 et Y2 représentent respectivement la concentration en composés phénoliques et l'absorbance à 288nm.

Remarque : Nous avons réalisé cinq expériences au centre du domaine car il est consigné de réaliser un nombre supérieur ou égal à (k+1).

L'analyse de la figure VII.1 nous permet de retenir pour les polyphénols les interactions suivantes : X_1X_2, X_1X_3, X_2X_4 et $X_1X_2X_3$ et pour la couleur les interactions : X_1X_3, X_2X_3, X_1X_4, X_3X_4, $X_1X_2X_4$ et $X_1X_3X_4$ (figure VII.7).

Tableau VII.2 : Valeurs codées et réelles correspondantes des facteurs

Exp N°	Valeurs codées				Valeurs réelles				Y_1 (g/l)	100.Y_2
	X1	X2	X3	X4	$[Cu^{2+}]$	$[H_2O_2]$	Temps	P		
1	-1	-1	-1	-1	0	4	1	340	15.33	0.3619
2	1	-1	-1	-1	0.5	4	1	340	14.49	0.3433
3	-1	1	-1	-1	0	12	1	340	11.95	0.3799
4	1	1	-1	-1	0.5	12	1	340	10.27	0.3333
5	-1	-1	1	-1	0	4	8	340	13.56	0.3382
6	1	-1	1	-1	0.5	4	8	340	10.42	0.3429
7	-1	1	1	-1	0	12	8	340	14.49	0.2922
8	1	1	1	-1	0.5	12	8	340	5.68	0.2550
9	-1	-1	-1	1	0	4	1	680	16.51	0.3382
10	1	-1	-1	1	0.5	4	1	680	13.21	0.2966
11	-1	1	-1	1	0	12	1	680	15.23	0.3422
12	1	1	-1	1	0.5	12	1	680	11.65	0.3382
13	-1	-1	1	1	0	4	8	680	16.50	0.3436
14	1	-1	1	1	0.5	4	8	680	10.93	0.1495
15	-1	1	1	1	0	12	8	680	16.50	0.2239
16	1	1	1	1	0.5	12	8	680	8.48	0.1570

VII.3.1. Dégradation des composés phénoliques

Les valeurs des coefficients représentées dans la figure VII.1 et le tableau VII.2 montrent que tous les effets principaux sont significatifs. On constate que la dégradation des composés phénoliques augmente avec le cuivre (X_1), la dose de peroxyde (X_2) et temps d'exposition au MO (X_3) mais elle diminue avec la puissance d'irradiation (X_4). Les effets des interactions du premier ordre cuivre - peroxyde (X_1X_2), cuivre - temps (X_1X_3), peroxyde - puissance (X_2X_4), et de l'interaction du second ordre cuivre – peroxyde - temps ($X_1X_2X_3$) étaient également significatifs.

Afin de déterminer les conditions expérimentales maximisant la dégradation des composés phénoliques, l'influence de chaque interaction doit être étudiée (Figures VII.2 à VII.6).

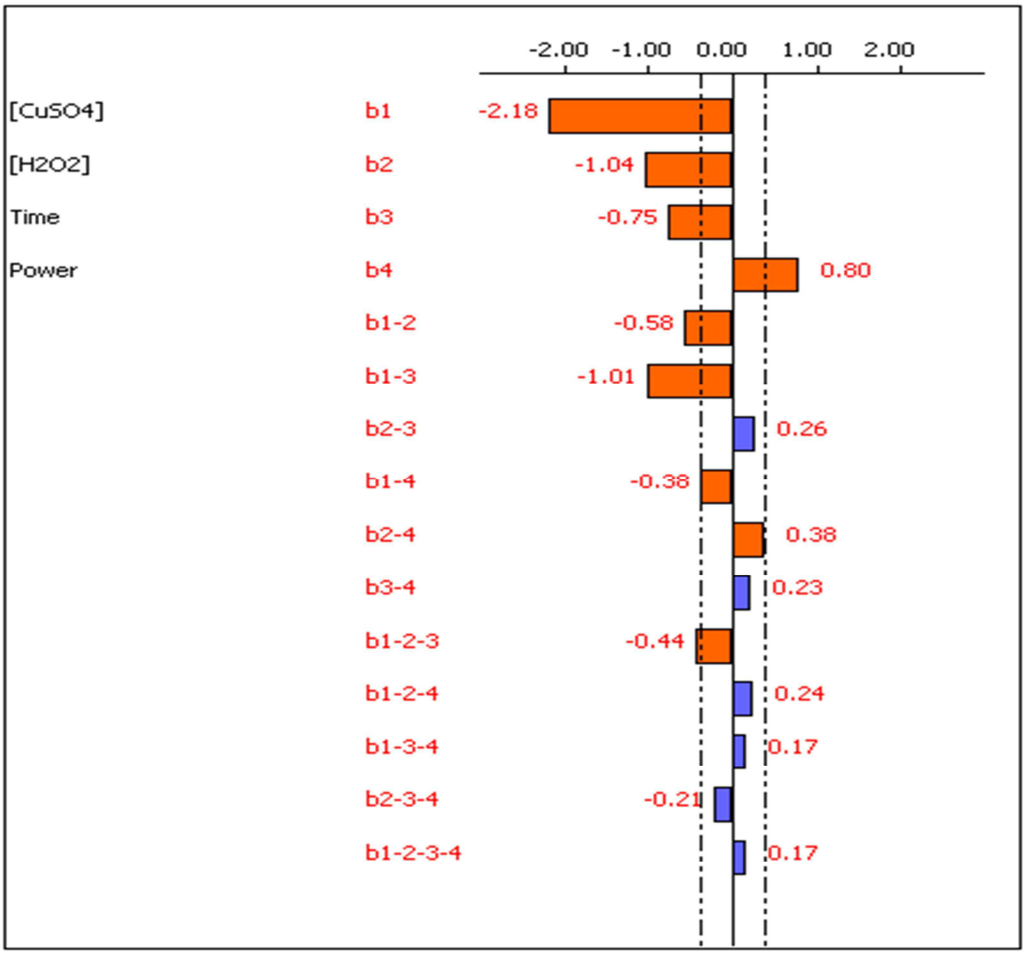


Figure VII.1: Etude graphique des effets des facteurs sur la dégradation des Polyphénols

Tableau VII.3: Estimations et statistiques des coefficients: Réponse Y_1: dégradation des polyphénols

Nom	Coefficient	F.Inflation	Ecart type	$t._{exp.}$	Significance (%)
b_0	12.825		0.136	94.29	< 0.01 ***
b_1	-2.184	1.00	0.136	-16.06	< 0.01 ***
b_2	-1.044	1.00	0.136	-7.68	0.15 **
b_3	-0.755	1.00	0.136	-5.55	0.52 **
b_4	0.801	1.00	0.136	5.89	0.42 **
b_{1-2}	-0.577	1.00	0.136	-4.24	1.32 *
b_{1-3}	-1.009	1.00	0.136	-7.42	0.18 **
b_{2-3}	0.261	1.00	0.136	1.92	12.74
b_{1-4}	-0.375	1.00	0.136	-2.76	5.10
b_{2-4}	0.383	1.00	0.136	2.82	4.80*
b_{3-4}	0.231	1.00	0.136	1.70	16.46
b_{1-2-3}	-0.438	1.00	0.136	-3.22	3.23*
b_{1-2-4}	0.236	1.00	0.136	1.74	15.77
b_{1-3-4}	0.170	1.00	0.136	1.25	27.94
b_{2-3-4}	-0.213	1.00	0.136	-1.57	19.24
$b_{1-2-3-4}$	0.166	1.00	0.136	1.22	28.93

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

a. Interaction cuivre - peroxyde d'hydrogène (X_1X_2)

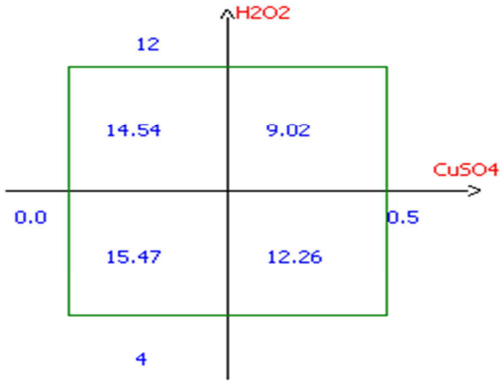


Figure VII.2: Interaction cuivre - peroxyde d'hydrogène (X_1X_2)

En absence de cuivre, H_2O_2 semble influer peu faiblement sur la réponse. Par contre, en présence de cuivre, le taux de substances phénoliques résiduelles décroit avec l'augmentation de la dose en peroxyde. La réponse optimale correspond à une concentration en peroxyde égale à 12M en présence du cuivre.

A partir de ces résultats, on déduit que la dégradation des composés phénoliques est le résultat de la réaction entre le Cu (II) et le peroxyde d'hydrogène (équations 51 et 52). Gallard et al [16] ont montré que la décomposition du peroxyde d'hydrogène en radical hydroxyle $HO^{\cdot}$ est catalysée par des métaux de transition tels que le fer ou le cuivre.

$$H_2O_2 + Cu^{2+} \rightarrow Cu^{+} + H^{+} + HOO^{\cdot} \qquad (VII.2)$$

$$H_2O_2 + Cu^{+} \rightarrow Cu^{2+} + HO^{-} + HO^{\cdot} \qquad (VII.3)$$

b. *Interaction cuivre - temps (X_1X_3)*

L'effet positif du cuivre a été également prouvé par l'interaction cuivre-temps présentée dans figure VII.3. La teneur en composés phénoliques résiduels n'a pas diminué avec le temps en absence du cuivre, alors qu'en présence de celui ci, cette réponse est réduite lorsqu'on passe d'une à 8 minutes. A partir de cette interaction, la meilleure dégradation s'est avérée pour : Cu (II) = 0,5 g/l et un temps égale à huit minutes.

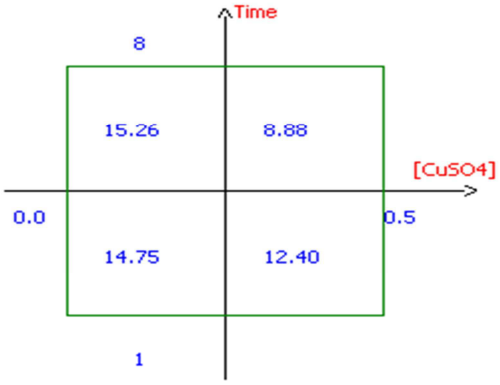


Figure VII.3: Interaction cuivre-temps (X_1X_3)

c. Interaction peroxyde d'hydrogène - puissance (X_2X_4)

La figure VII.4 montre que quelque soit la puissance de radiation utilisée, Le taux en substances phénoliques diminue lorsque la concentration en peroxyde d'hydrogène augmente. Cette augmentation se traduirait par une plus grande production en radicaux libres qui améliorerait la capacité d'oxydation du système et entrainerait plus de composés phénoliques éliminés. Ce qui est en accord avec les résultats trouvés par Gulkaya et al, [24] ou l'augmentation de la concentration en H_2O_2 a amélioré l'efficacité du processus d'oxydation.

La figure VII.4 indique aussi qu'aux faibles puissances, les composés phénoliques résiduels étaient minimaux pour la dose de 12 M en peroxyde d'hydrogène. À la puissance élevée, la décomposition de peroxyde d'hydrogène en oxygène et eau devient très significatifs [25]. Cette décomposition rapide à des températures élevées est un comportement commun dans les processus Fenton. Ce qui conduit à une dégradation plus faible. La meilleure réduction a été trouvée pour une dose en peroxyde d'hydrogène égale à 12 M et une puissance égal à 340 W.

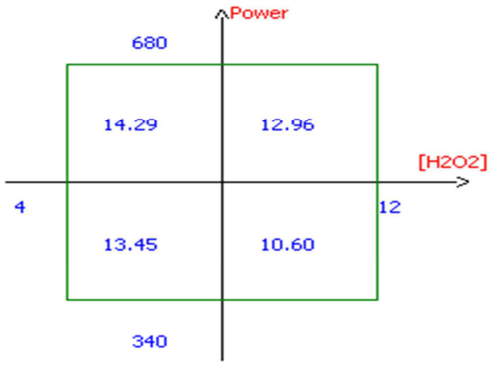
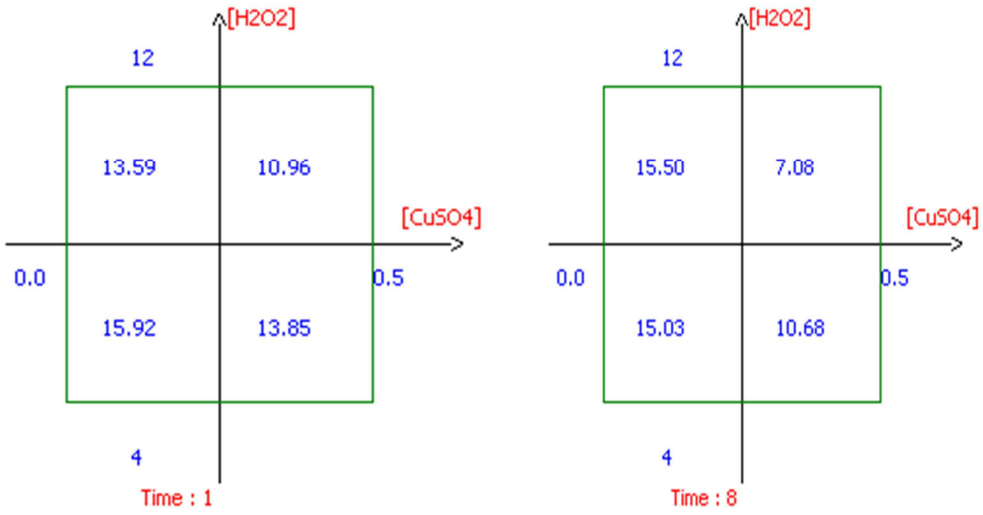


Figure VII.4: Interaction puissance-peroxyde d'hydrogène (X_2X_4)

d. Interaction cuivre - peroxyde d'hydrogène - temps ($X_1X_2X_3$)



(a) (b)

Figure VII.5: Interaction du second ordre: cuivre - peroxyde d'hydrogène - temps
a) temps= 1 min; b) temps= 8 min

Les effets des interactions du second ordre sont habituellement négligeables. Cependant, quand ils sont significatifs, deux diagrammes doivent être tracés pour leur interprétation. Pour analyser l'interaction cuivre–peroxyde-temps, on doit discuter l'interaction cuivre-peroxyde pour deux temps différents (1 et 8 minutes). Les figures VII.5 (a et b) montrent que le traitement était plus efficace en présence du cuivre et quand la concentration du peroxyde d'hydrogène est élevée.

Les radicaux hydroxyles réagissent rapidement avec les composés aromatiques [17]. Des doses importantes en peroxyde d'hydrogène signifient une production élevée de radicaux hydroxyles. Ces derniers attaquent les liaisons insaturées des composés phénoliques et provoquent l'ouverture du cycle aromatique. La présence du cuivre avec un temps de réaction élevé, améliorent la détérioration de ces composés.

La meilleure dégradation des polyphénols est obtenue pour une concentration en H_2O_2 de 12M, un temps d'irradiation de 8 minutes au microonde en présence du cuivre.

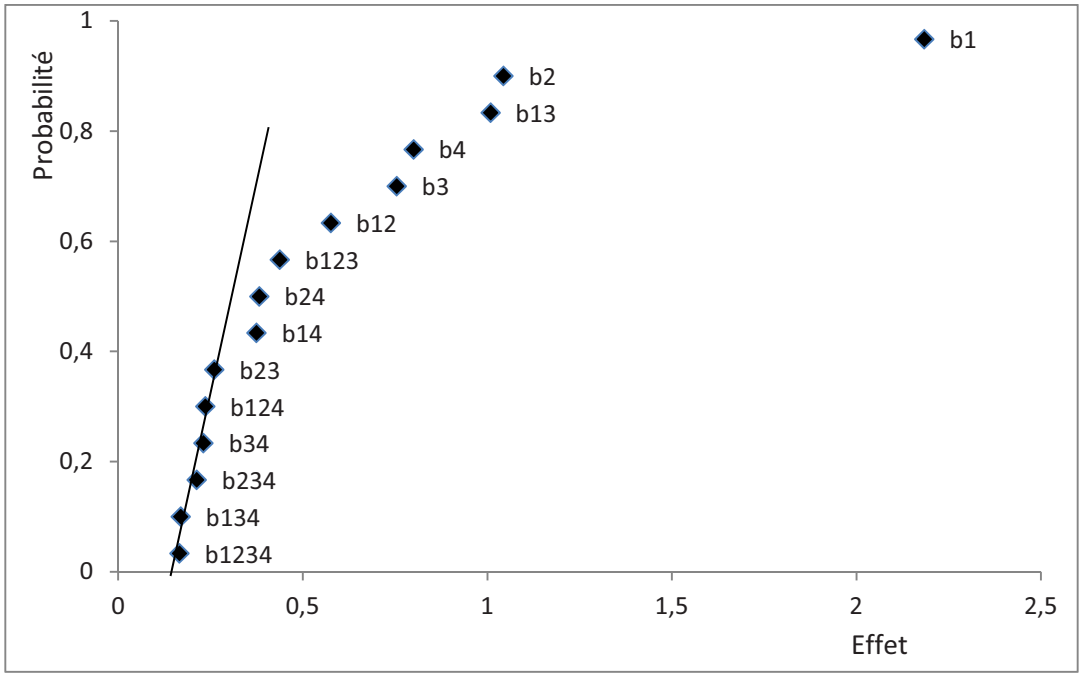


Figure VII.6: Diagramme des effets probabilité (normal plot) : polyphénols

On peut également trouver les effets significatifs en utilisant le normal plot (Figure VII.6). Cette figure donne la probabilité des effets principaux d'interaction du modèle (équation 12). Elle prouve clairement que les points s'étendant de 0.166 à 0.261 ont tendance à former une ligne droite. Ceci suggère que les facteurs et les interactions correspondants à ces points n'aient aucun effet sur la réponse. Les facteurs restants, montrant des effets estimés hors de cette ligne droite sont par conséquent significatifs avec différents degrés d'importance. Cette méthode, moins puissante que la précédente, a donné une interaction significative en plus (b_{14}).

VII.3.1.Elimination de la couleur

La décoloration des margines correspond à une dépolymérisation des composés aromatiques à haut poids moléculaire. Les changements dans la couleur du mélange ont eu lieu au cours de la réaction. La couleur brune des margines est transformée en floue bleu-vert après l'ajout de Cu (II) et H_2O_2 et à la fin de la dégradation au micro-onde, elle devient progressivement verte (annexe 6).

Les valeurs de coefficients représentées dans la figure VII.7 et le tableau VII.3 prouvent que tous les effets principaux sont significatifs. On remarque que la décoloration des margines dépend d'une manière positive du cuivre (X_1), de la dose du peroxyde d'hydrogène (X_2), du temps d'exposition au MO (X_3) et de la puissance d'irradiation (X_4). Les effets des interactions

Tableau VII.4 : Estimations et statistiques des coefficients: Réponse Y_2: couleur

Nom	Coefficient	F.Inflation	Ecart-Type	t.exp.	Significance (%)
b0	30.224		0.329	91.92	< 0.01 ***
b1	-2.527	1.00	0.329	-7.68	0.154 **
b2	-1.203	1.00	0.329	-3.66	2.16 *
b3	-3.946	1.00	0.329	-12.00	0.028 ***
b4	-2.859	1.00	0.329	-8.70	0.097 ***
b1-2	0.593	1.00	0.329	1.80	14.6
b1-3	-1.142	1.00	0.329	-3.47	2.55 *
b2-3	-1.873	1.00	0.329	-5.70	0.47 **
b1-4	-1.306	1.00	0.329	-3.97	1.65 *
b2-4	0.371	1.00	0.329	1.13	32.3
b3-4	-1.569	1.00	0.329	-4.77	0.882 **
b1-2-3	0.473	1.00	0.329	1.44	22.4
b1-2-4	1.467	1.00	0.329	4.46	1.12 *
b1-3-4	-1.551	1.00	0.329	-4.72	0.920 **
b2-3-4	-0.099	1.00	0.329	-0.30	77.8
b1-2-3-4	0.647	1.00	0.329	1.97	12.1

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

du premier ordre significatifs sont: cuivre - temps (X_1X_3), peroxyde d'hydrogène - temps (X_2X_3), cuivre-puissance (X_1X_4), temps-puissance (X_3X_4) et des interactions du second ordre cuivre-peroxyde d'hydrogène - puissance ($X_1X_2X_4$) et cuivre–temps-puissance ($X_1X_3X_4$). Dans ce qui suit, chaque interaction sera étudiée à part dans les figures (VII.8 à VII.13).

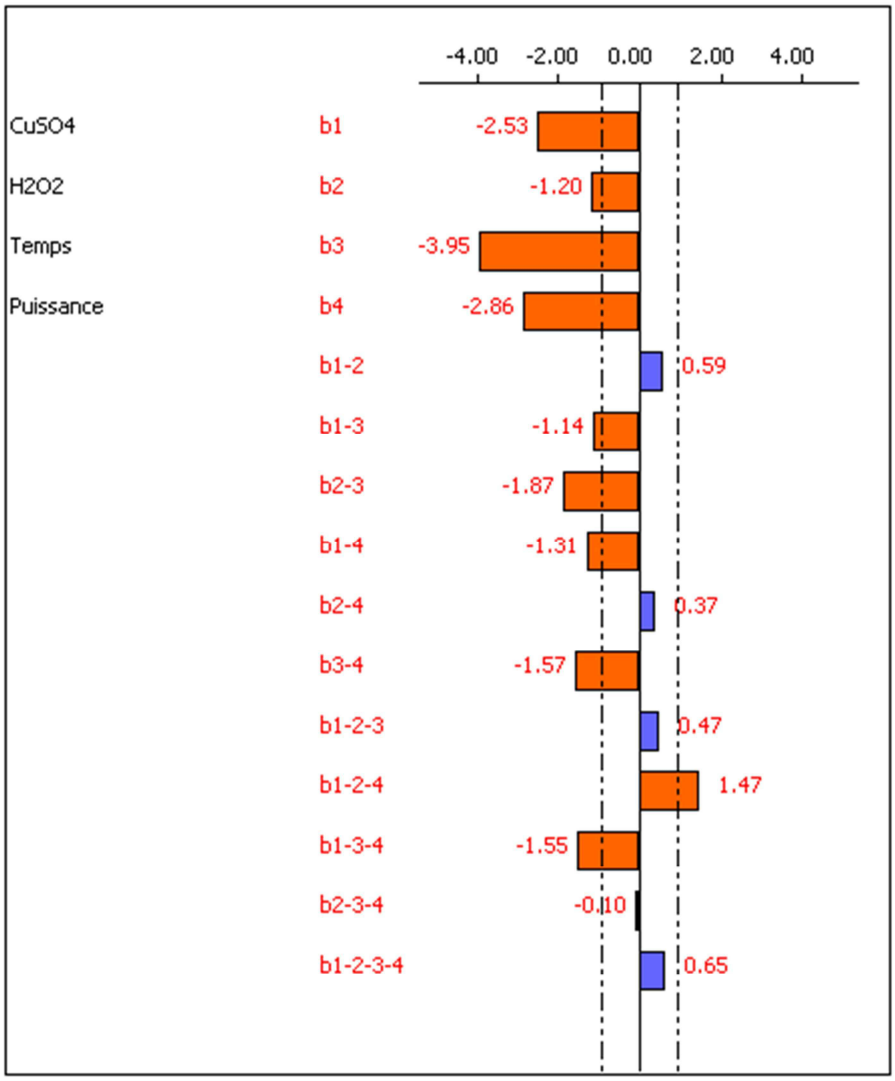


Figure VII.7 : Etude graphique des effets de la réponse Y_2 : couleur

a. Interaction X_1X_3

En présence du cuivre, on remarque que le temps d'irradiation a une influence positif sur la décoloration des margines. La décoloration est faible même à un temps de 8 minutes lorsque le cuivre est absent. Pour une meilleure décoloration, il est évident qu'il faut utiliser le cuivre et prolonger le temps d'irradiation au MO à 8 minutes (figure VII.8).

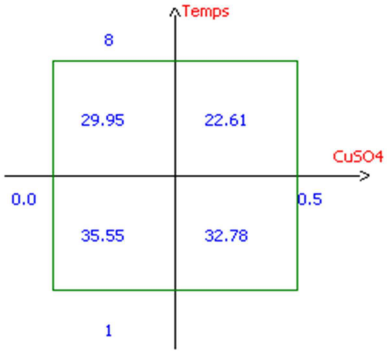


Figure VII.8 : Interaction X_1X_3

b. Interaction X_2X_3

On remarque que pour un temps égal à 8 minutes, la décoloration des margines est importante en passant d'une concentration de 4 à12 M en peroxyde d'hydrogène (Figure VII.9). Le meilleur taux de décoloration est obtenu pour une concentration élevée en peroxyde d'hydrogène à 8 minutes d'irradiation au MO.

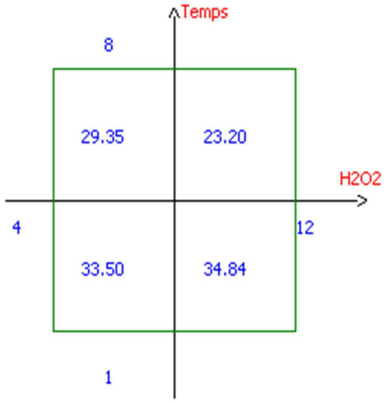


Figure VII.9: Interaction X_2X_3

c. Interaction X_1X_4

Pour une concentration donnée en $CuSO_4$ (0 ou 0.5 g/l), l'élimination de la couleur dans les margines est plus importante en passant de 340 à 680W. Cette diminution de la couleur est plus faible en absence du cuivre (figure VII.10). Le meilleur résultat est trouvé pour une puissance de 680W en présence du cuivre.

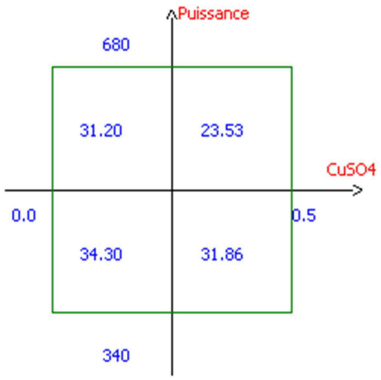


Figure VII.10 : Interaction X_1X_4

d. Interaction X_3X_4

Si on travaille avec un temps d'irradiation d'une minute, la puissance semble ne pas avoir une influence significative sur la couleur. Par contre, pour un temps d'exposition de 8 minutes au MO, la décoloration est importante. Le maximum de décoloration est atteint pour un temps d'irradiation de 8 minutes et une puissance de 680 W (Figure VII.11).

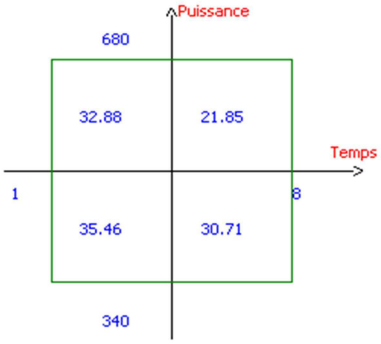
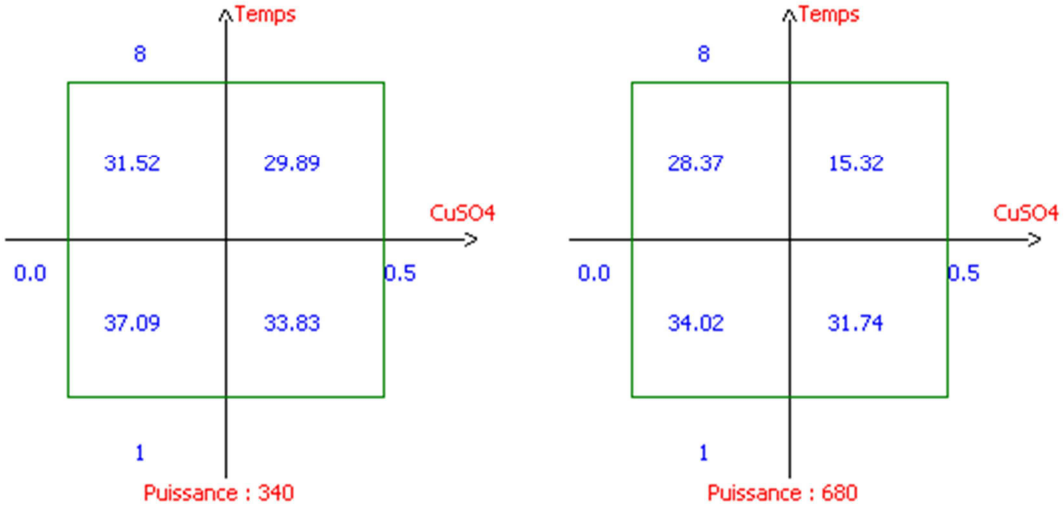


Figure VII.11 : Interaction X_3X_4

e. Interaction $X_1X_3X_4$

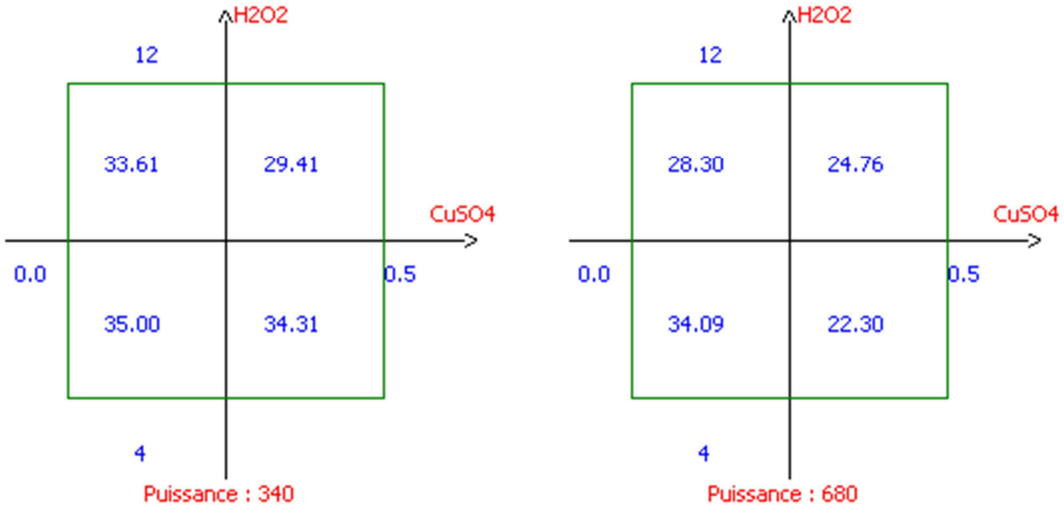
A une puissance donnée, en absence ou en présence de Cuivre, la décoloration augmente en passant de 1 à 8 minutes. La figure VII.12 montre que le maximum de décoloration est obtenu pour 8 minutes, en présence du cuivre et puissance égale à 680W.



(a) (b)

Figure VII.12: Interaction du second ordre: cuivre – temps - puissance

a) P = 340 W; b) P = 680 W



(a) (b)

Figure VII.13: Interaction du second ordre: cuivre –peroxyde d'hydrogène - puissance

P = 340 W; b) P = 680 W

f. Interaction $X_1X_2X_4$

En absence du cuivre, la puissance d'irradiation au microonde ne semble pas influer sur la décoloration des margines. Par contre, en sa présence, la coloration diminue quand on passe de 340 à 680 W. Aux faibles puissances, la décoloration la plus importante est observée pour ($CuSO_4$, H_2O_2) = (0.5g/l, 12M). Cette décoloration est meilleure en présence de Cu(II). A une puissance supérieure, le meilleur taux de décoloration est obtenu pour H_2O_2 égale à 4M en présence de $CuSO_4$. (Figure VII.13).

Comme nous l'avons fait pour les polyphénols, on peut également trouver les effets significatifs en utilisant le normal plot (Figure VII.14). Cette figure montre que les points s'étendant de 0.0417 à 0.3853 ont tendance à former une ligne droite. Ceci suggère que les facteurs et l'interaction correspondant à ces points n'aient aucun effet sur la couleur. Les facteurs restants, montrant des effets estimés hors de cette ligne droite sont par conséquent significatifs.

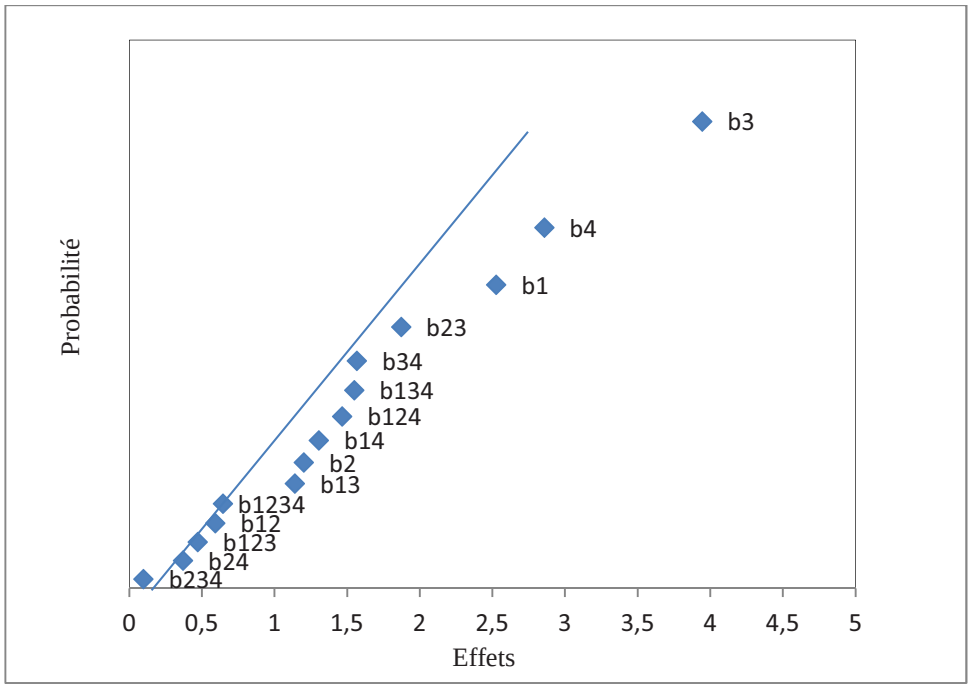


Figure VII.14: Diagramme des effets probabilité (normal plot) : Couleur

VII.4. Spectre IRTF

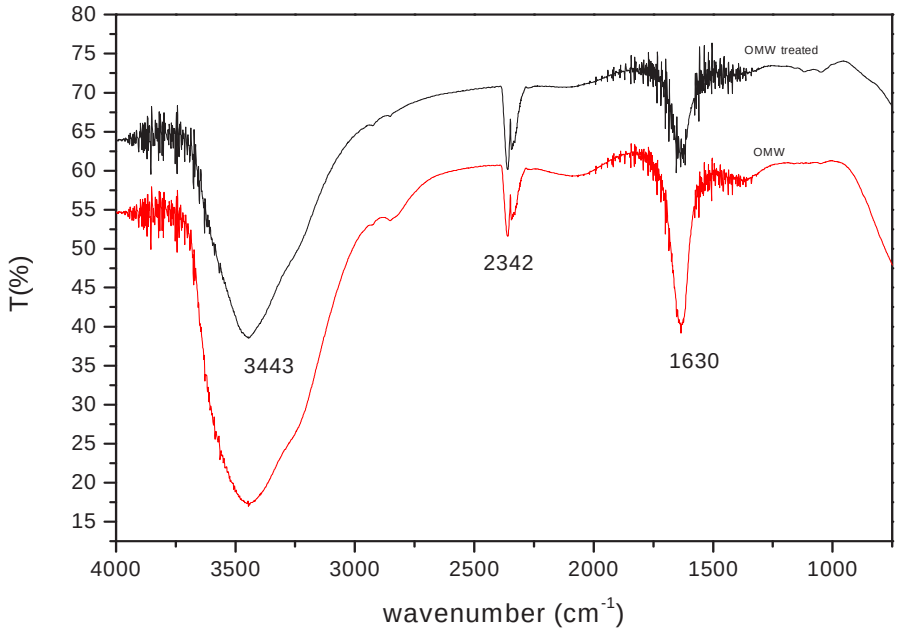


Figure VII.15: Spectre infra rouge des margines avant et après traitement.

Le spectre FTIR (figure VII.15) des margines brute et traitée sous microonde montre une grande ressemblance dans certaines bandes d'absorption, mais avec des intensités plus faibles pour les margines traitées sous MO. Un pic à 2342 cm^{-1}, attribué aux allongements du groupe C=O dans le CO_2.

Un pic à 1630 cm^{-1} pourrait être attribué aux allongements des liaisons C=C des alcènes ainsi que C=O des cétones et des amides.

VII.5. Conclusion

Dans ce travail, la dégradation des margines issues des huileries d'olive par le système H_2O_2/Cu(II) sous micro onde a été étudiée. Les paramètres : la puissance du micro-onde, temps d'irradiation, la concentration en H_2O_2 et la présence du cuivre ont été optimisés afin d'obtenir une réduction maximale de composés phénoliques et de coloration. Les conditions optimales pour la dégradation des composés phénoliques sont une puissance micro-ondes de 340 W, 8 min d'irradiation au microonde, en présence du cuivre et une concentration en H_2O_2 égale à 12M. Tandis que pour une meilleure décoloration la puissance optimale était de 680W, 8 min d'exposition au microonde, en présence du cuivre et une concentration en H_2O_2 égale à 12M.

En outre, en prenant les coefficients significatifs en considération, le modèle qui explique la dégradation des composés phénoliques sous micro-onde avec le système H_2O_2/Cu(II) peut être exprimé par l'équation suivante:

$$Y1= 12.825 - 2.184\ X_1 - 1.044X_2 - 0.755X_3 + 0.801\ X_4 - 0.577X_1X_2 - 1.009X_1X_3 - 0.375\ X_1X_4 + 0.383\ X_2X_4 - 0.438\ X_1X_2X_3$$

Et pour la décoloration par l'équation

$$Y2= 30.224 - 2.527\ X_1 - 1.203X_2 - 3.946X_3 - 2.859\ X_4 - 1.142X_1X_3 - 1.873X_2X_3 - 1.306\ X_1X_4 - 1.569\ X_3X_4 + 1.467\ X_1X_2X_4 - 1.551\ X_1X_3X_4$$

Chapitre VIII : traitement des margines par le système H_2O_2/Cu(II) par la méthode conventionnelle

VIII.1. Introduction

Le traitement des margines par le procédé d'oxydation avancée basé sur le système H_2O_2/Cu(II) a été aussi réalisé de manière conventionnelle c'est-à-dire sans irradiation micro-ondes. Les expériences ont été exécutées de la même manière que sous-micro-ondes : à 100mL de margines ont été ajoutés 10 mL de solution de H_2O_2 12M et 10 mL de solution de cuivre de concentration 0.5g/L. La cinétique a été étudiée à pH naturel (4.7) entre 30 et 50°C. Les températures voisines de 20°C et supérieures à 50°C sont à éviter car les premières donnent des vitesses de réactions lentes et les secondes entrainent une décomposition du peroxyde d'hydrogène [29, 30].

Dans ce travail, nous avons suivi l'évolution du taux en composés phénoliques au cours du traitement et essayer de trouver le meilleur ajustement en utilisant quatre modèles mathématiques différents. Les caractéristiques physico-chimiques des margines utilisées sont données dans le tableau VIII.1.

Tableau VIII.1 : Caractéristiques chimiques des margines utilisées

Paramètres	Teneur
pH	04.7
MES (g/l)	10.15
MS (g/l)	01.15
MV (g/l)	09.00
Composés phénoliques (equ. g. d'acide gallique /L)	20.56

MES : matière en suspension, MS : matière sèche, MV : matière volatile.

VIII.2. Analyse des résultats expérimentaux

L'évolution du taux en composés phénoliques (C/C_0) en fonction du temps de réaction et de la température est donnée par la figure VIII.1. C_0 et C représentent les concentrations (g/L) en substances phénoliques des margines à l'instant initial et au temps égal à l'infini.

L'analyse des résultats montre que le taux en polyphénols dans les margines décroit rapidement au début du traitement puis de moins en moins vite jusqu'à devenir constant. On observe aussi que l'élévation de la température a un effet positif sur la dégradation de ces composés. Après 65 min de traitement, le pourcentage en substances phénoliques dégradées passe de 43 à 63% quand la température augmente de 30 à 50°C. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par Marco et al [28] lors de la dégradation de la matière organique des margines par le système H_2O_2/Fe(II).

Toujours avec ce système, Bautista et al [31] ont montré que le taux de carbone éliminé augmente avec la température du milieu réactionnel au cours du traitement des eaux issues de l'industrie cosmétique.

L'efficacité de ce traitement reste cependant faible devant celle obtenue sous irradiation micro-ondes. Le procédé assisté par micro-ondes conduit à un taux d'élimination en substances phénoliques plus élevé en des temps de réaction très courts.

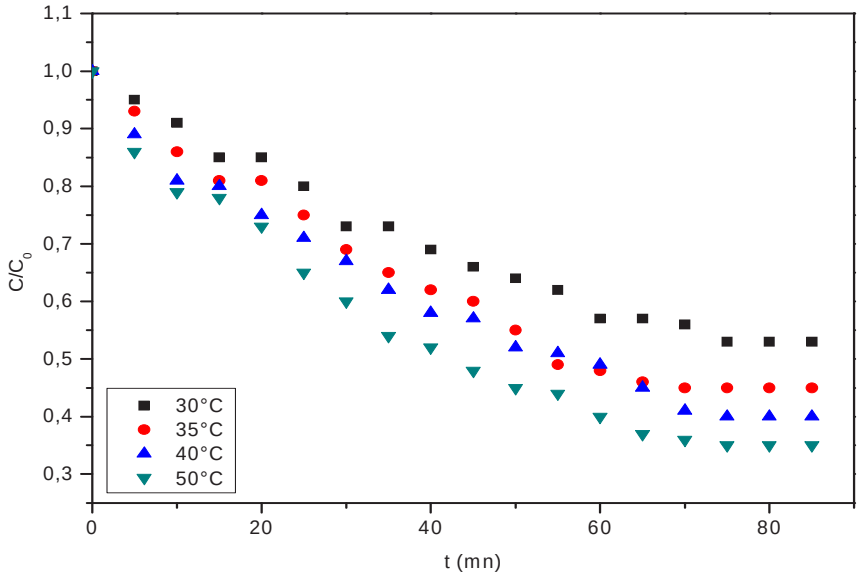


Figure VIII.1 : Dégradation des polyphénols : margines + (H_2O_2 : 12M) + (Cu(II) :0.5g/l) + agitation magnétique.

VIII.3. Présentation des modèles mathématiques

Certains modèles mathématiques utilisées dans le séchage pour décrire la période du ralentissement de la vitesse peuvent servir pour suivre l'évolution du traitement des polyphénols des margines [32]. Les modèles sélectionnés pour cette étude sont celui de Lewis, de Page modifié, de Henderson/Pabis et de la diffusion.

Tous ces modèles sont d'abord écrits en fonction du rapport sans dimension $(C-C_\infty)/(C_0-C_\infty)$ où C_∞ représente la concentration à l'instant $t = \infty$. Les constantes de chaque modèle ont été déterminées à l'aide de la méthode de régression non linéaire (Statistica 7).

1. Modèle de Lewis :

$$\frac{C-C_\infty}{C_0-C_\infty} = e^{-kt},$$

$$\frac{C}{C_0} = \frac{C_\infty}{C_0} + (1 - \frac{C_\infty}{C_0})e^{-kt}$$

2- Modèle de Page modifié :

$$\frac{C-C_\infty}{C_0-C_\infty} = e^{-(kt)^y},$$

$$\frac{C}{Co} = \frac{C_\infty}{C_0} + (1 - \frac{C_\infty}{C_0})e^{-(kt)^y}$$

3- modèle de Henderson/Pabis :

$$\frac{C-C_\infty}{C_0-C_\infty} = b.e^{-kt},$$

$$\frac{C}{C_0} = \frac{C_\infty}{C_0} + (1 - \frac{C_\infty}{C_0})b.e^{-kt}$$

4- modèle de la diffusion :

$$\frac{C-C_\infty}{C_0-C_\infty} = b.e^{kt} + (1-b)e^{kct},$$

$$\frac{C}{C_0} = \frac{C_\infty}{C_0} + (1 - \frac{C_\infty}{C_0})[b.e^{kt} + (1-b)e^{kct}]$$

Pour tous les modèles :

k : Constante de vitesse (mn^{-1}).

t : Temps de réaction (mn).

b, c, y : Constantes.

VIII.4. Critères de comparaison

Pour évaluer la qualité de l'ajustement des résultats expérimentaux par les modèles, nous avons déterminé les valeurs du coefficient de détermination (R^2), du chi-carré (χ^2) et du carré moyen des erreurs (CME). Le meilleur ajustement correspond à la valeur la plus élevée de R^2 et à la plus petite de χ^2 et de CME. Les équations permettant le calcul de la valeur de ces critères sont les suivantes :

Pour simplifier les formules, on pose $R = C/C_0$.

$$\aleph^2 = \frac{\sum_{i=1}^{18}(R_{exp} - R_{The})^2}{N - z}$$

$$CME = (\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{18}(R_{the} - R_{exp})^2)^{\frac{1}{2}}$$

Avec : R_{exp} : Valeur expérimentale,

R_{the} : Valeur calculée,

N : Nombre d'observations (N=18),

Z : Nombre de constantes du modèle

VIII.5.Résultats

Les valeurs des constantes des modèles mathématiques pour les températures de 30, 35, 40 et 50°C sont données par le tableau VIII.2.

Tableau VIII.2 : Les valeurs de des constantes des différents modèles.

T/Modèle	Constantes	30	35	40	50
Lewis	K	0.0155	0.0181	0.0210	0.0260
	$C\infty/C_0$	0.3326	0.2647	0.2671	0.2488
Page modifié	K	0.1230	0.1350	0.1470	0.1620
	y	0.1247	0.1363	0.1452	0.1611
	$C\infty/C_0$	0.3326	0.2647	0.2670	0.2488
Henderson/Pabis	K	0.0160	0.0180	0.0187	0.0242
	b	1.0081	1.0033	0.9637	0.9735
	$C\infty/C_0$	0.3463	0.2688	0.2184	0.2300
Diffusion	K	0.0220	0.02035	0.3369	0.0239
	b	-27.0790	-61.3740	0.0684	0.0547
	c	0.9802	0.9910	0.0225	0.0159
	$C\infty/C_0$	0.4391	0.3584	0.1424	0.2043

La comparaison des résultats expérimentaux avec ceux calculés par les différents modèles pour chaque température utilisée est donnée par les figures VIII.2 (a, b, c et d). Tous les modèles semblent conduire à de bons ajustements puisque on observe sur toutes ces figures que les valeurs calculées coïncident avec les valeurs expérimentales.

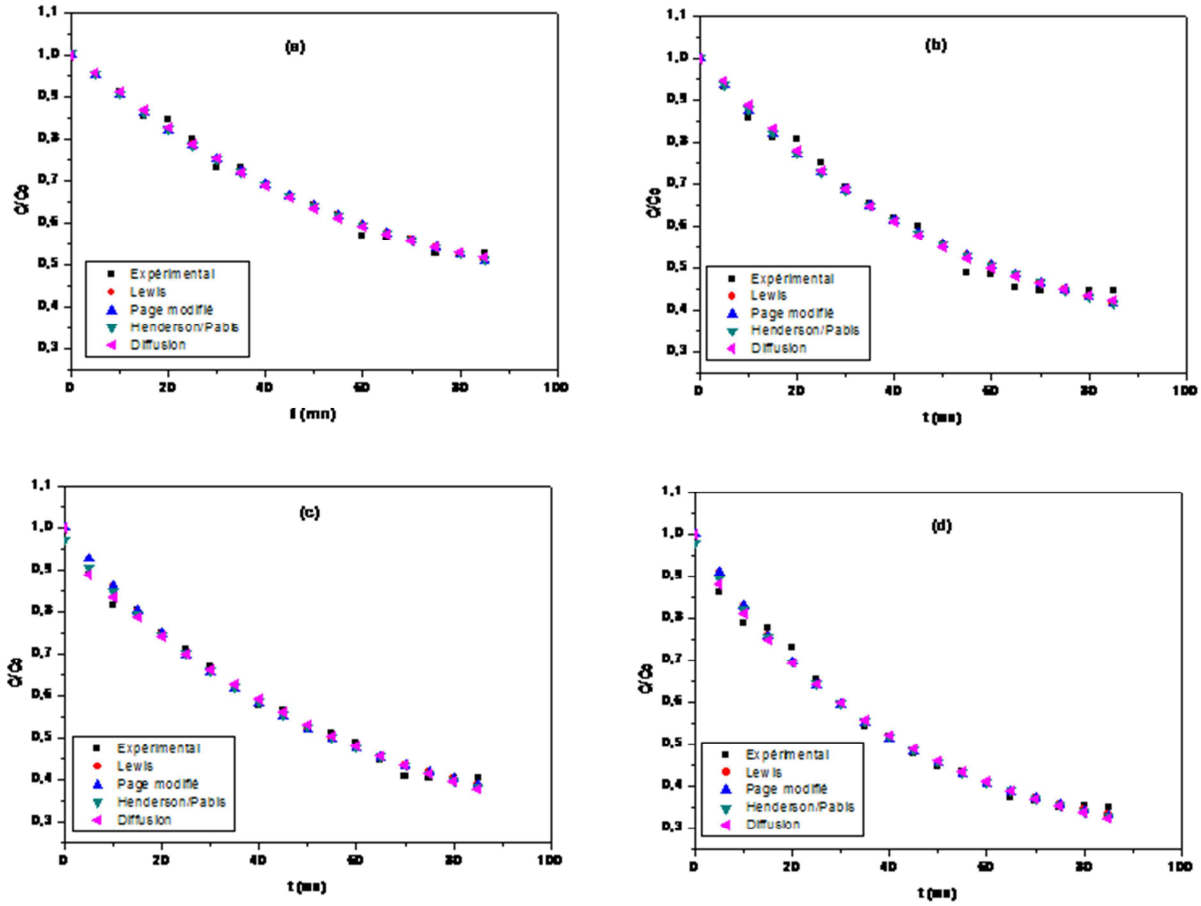


Figure VIII.2. Comparaison des valeurs expérimentales du taux en composés phénoliques avec les valeurs calculées par les différents modèles :

a) T=30 ; b) T= 35 ; c) T=40 et d) T= 50°C.

Les figures VIII.3 (a, b, c et d) qui donnent les valeurs calculées du taux en composés phénoliques par chaque modèle en fonction des valeurs expérimentales pour toutes les températures utilisées permettent aussi d'avoir une idée sur la qualité des ajustements. Un examen visuel montre que les modèles de Lewis (figure a), de Page modifié (figure b) et de la diffusion (figure c) présentent presque tous les points alignés sur la première bissectrice. Ils conduisent donc aux meilleurs ajustements. Par contre, l'ajustement donné par le modèle de Henderson/Pabis est moins bon car il présente davantage des points qui s'écartent de la première bissectrice.

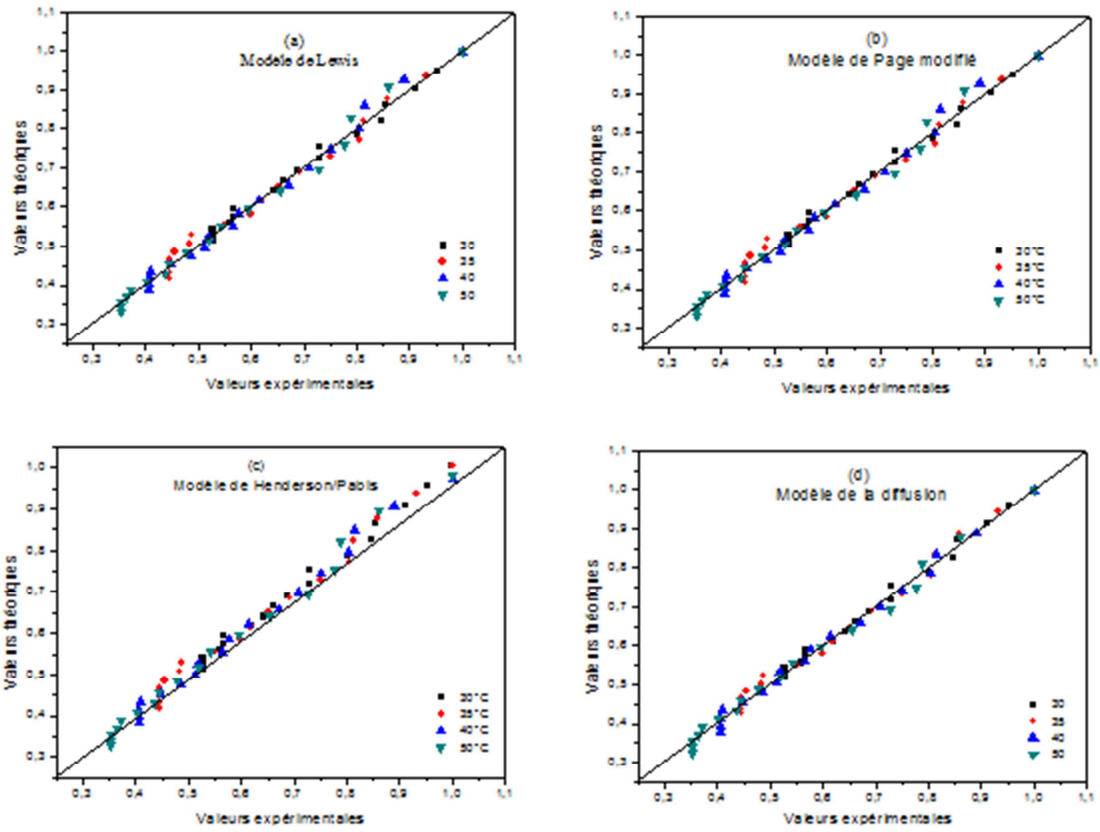


Figure VIII.3. Comparaison des valeurs expérimentales du taux en composés phénoliques avec les valeurs calculées pour toutes les températures pour le modèle de :

a) Lewis ; b) Page modifié ; c) Henderson d) Diffusion

Les valeurs du coefficient de détermination, du chi-carré et du carré moyen des écarts calculées pour chaque modèle et pour chaque température sont regroupées dans le tableau VIII.3. Pour identifier le modèle qui donne les meilleurs résultats, nous présentons les variations de ces critères dans le tableau VIII.4. Comme tous les modèles ne présentent pas de différence dans la variation du coefficient de détermination (R^2 varie 0.988 et 0.993), seuls le chi-carré et le carré moyen des écarts peuvent nous aider à repérer le meilleur modèle. Le modèle de Lewis semble être le plus adéquat pour décrire la dégradation des substances phénoliques car il présente des domaines de variation de χ^2 (0.00008-0.00043) et de CME (0.00880-0.01947) les plus réduits. Notons que le modèle de Lewis correspond au modèle cinétique du premier ordre.

Tableau VIII.3 : Les valeurs de : χ^2, CME, résidus et R^2 des différents modèles.

T/Modèle	Ctes	30	35	40	50
Lewis	R^2	0.993	0.988	0.99	0.99
	χ2	0.00018	0.00043	0.00035	0.00008
	CME	0.01257	0.01947	0.01776	0.00880
Page modifié	R^2	0.993	0.988	0.990	0.990
	χ2	0.00019	0.00045	0.00038	0.00044
	CME	0.01250	0.01940	0.01770	0.01920
Henderson Pabis	R^2	0.993	0.988	0.992	0.991
	χ2	0.00018	0.00045	0.00029	0.00039
	CME	0.01230	0.0190	0.01580	0.0180
Diffusion	R^2	0.992	0.988	0.993	0.99
	χ2	0.00023	0.00050	0.00028	0.00046
	CME	0.01345	0.01980	0.01148	0.01900

Tableau VIII.4. Valeurs des critères de comparaison

Modèles	R^2	χ^2	CME
Lewis	0.988-0.993	0.00008-0.00043	0.00880-0.01947
Page modifié	0.988-0.993	0.00019-0.00045	0.01250-0.01940
Henderson/Pabis	0.988-0.993	0.00018-0.00045	0.01230-0.01900
diffusion	0.988-0.993	0.00023-0.00050	0.01148-0.01980

VIII.5. Calcul de l'énergie d'activation

Pour déterminer l'énergie d'activation, nous avons utilisé les constantes de vitesse données par le modèle de Lewis (tableau VIII.2) et l'équation d'Arrhenius donnée par l'expression suivante :

$$K = A.e^{-Ea/RT}$$

Où

K : constante de vitesse (min^{-1}),

Ea : énergie d'activation (J/mole),

A : facteur de fréquence (mn^{-1}),

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

T : température absolue (K).

Cette expression écrite sous la forme lnK = f (1/T) permet d'obtenir une droite de pente -Ea/R et d'ordonnée à l'origine lnA (fig. VIII.4). On trouve A= 65.0 min^{-1} et Ea = 21.0 kj/mole. La valeur de l'énergie d'activation est inférieure à celle obtenue par Marco et al. (28.2Kj/mole) dans le traitement des margines par le système H_2O_2/Fe(II) [28]. Elle est aussi 2.4 fois plus petite que celle donnée par Bautista (50.7 kj/mole) pour le traitement des eaux de l'industrie de cosmétique [31].

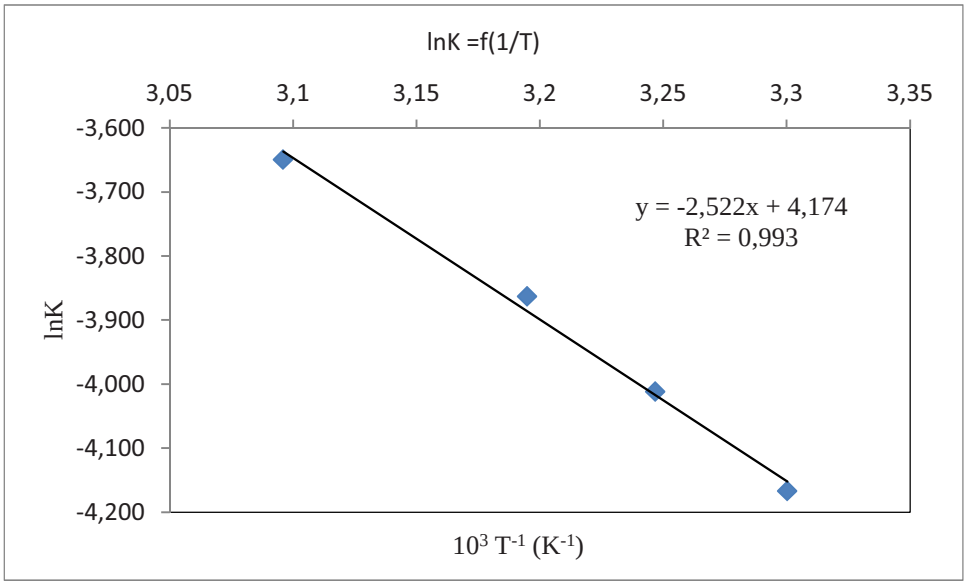


Figure VIII.4 : Détermination de l'énergie d'activation

VIII.6.Conclusion

L'élimination des composés phénoliques par le système H_2O_2/Cu(II) dans le traitement conventionnel des margines dépend de la température du milieu réactionnel.

Pour décrire les résultats expérimentaux, nous avons testé les modèles de Lewis, de Page modifié, de Henderson/Pabis et de la diffusion qui conduisent aux mêmes valeurs du coefficient de détermination (R^2 = 0.988 à 0.993). Le modèle de Lewis qui donne les variations les plus petites de χ^2 et CME semble le plus adéquat. L'énergie d'activation calculée avec ce modèle est égale à 21.0 kj/mole.

Chapitre IX : traitement des margines par le système H_2O_2/Cu(II) par les ultrasons

IX.1. Introduction

L'application des radiations ultrasons (US) dans le traitement des margines est considérée comme un procédé d'oxydation avancée [24]. Pour des raisons liées à la non disponibilité des produits, le suivi de la DCO n'a pas été fait dans cette partie. Seul le dosage des composés phénoliques et de la couleur ont été effectués. Les caractéristiques physico-chimiques des margines, utilisées dans cette partie sont données dans le tableau IX.1.

Tableau IX.1 : Caractéristiques physico-chimiques des margines utilisées

Paramètres	Teneur
pH	4.70
MES (g/l)	10.20
MS (g/l)	1.20
MV (g/l)	9.00
Composés phénoliques (equ. g. d'acide gallique /L)	16.86

IX.2. Résultats

IX.2.1.Dégradation des composés phénoliques

a- Effet de la concentration en cuivre

La figure IX.1 représente le taux des polyphénols résiduel (C/Co) en fonction du temps d'exposition aux ultrasons avec une dose de H_2O_2 égale à 4M et une concentration en Cu (II) de 0.5g/L. Les expériences ont été réalisées avec Cu seul, H_2O_2 seul ou avec la combinaison des deux.

Cette figure montre une meilleure dégradation en utilisant H_2O_2 et Cu(II). En effet, après 45 min sous ultrason, la diminution en composés phénoliques qui n'était, respectivement, de 1.92 ± 0.17% et 1.3 ± 0.23% lorsque Cu (II) et le peroxyde ont été utilisés séparément passe à 66.66 ± 0.20% quand on les combine.

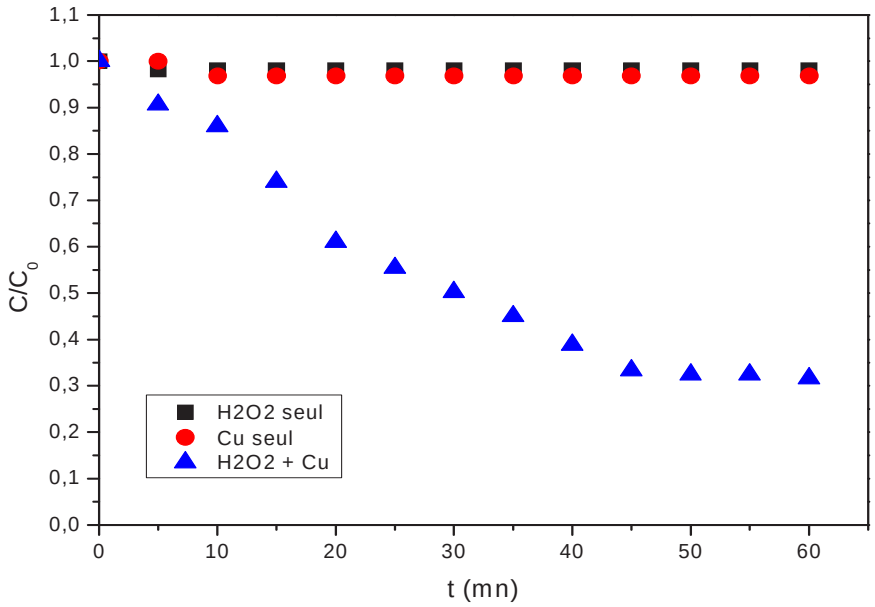


Figure IX.1. Effet de la concentration en cuivre sur la dégradation des composés phénoliques par H_2O_2/Cu sous ultrasons pour : H_2O_2 = 4M et [Cu] = 0.5 g/l.

b- Effet de la concentration en peroxyde d'hydrogène

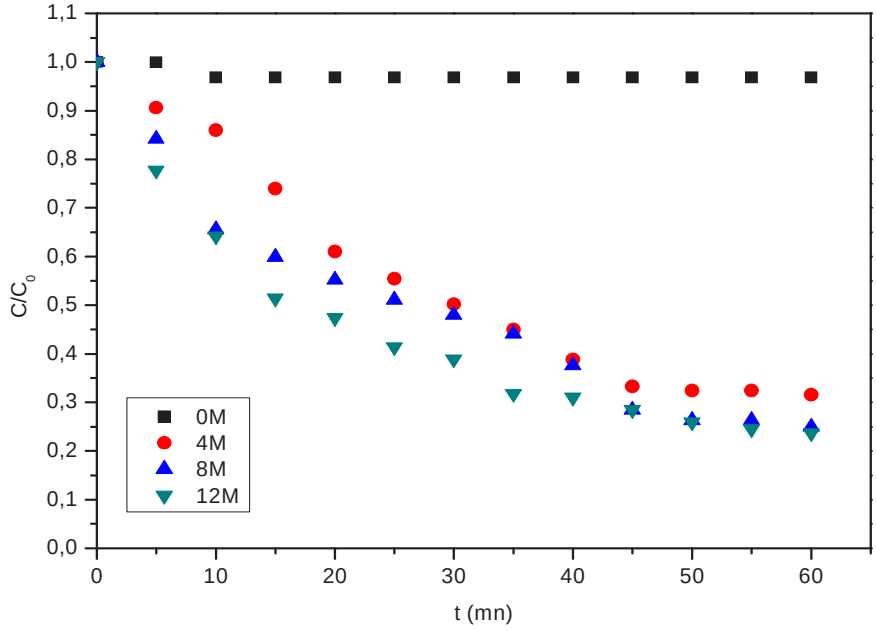


Figure IX .2. Effet de la concentration en H_2O_2 sur la dégradation des composés phénoliques par les procédés Fenton-like sous ultrasons pour : [Cu]: 0.5g/l, [H_2O_2] = 0, 4, 8 et 12M.

Comme nous l'avons montré précédemment, la concentration en H_2O_2 est un paramètre important dans les procédés Fenton-like. La figure IX.2 donne le taux de dégradation en composés phénoliques exprimé par le rapport (C/C_0) en fonction du temps d'exposition aux ultrasons. La concentration en Cu(II) est fixée à 0.5 g/l et celle de H_2O_2 sont de 0, 4, 8 et 12M.

On remarque que le taux de dégradation en composés phénoliques augmente avec le temps et la concentration en peroxyde. Le taux de dégradation qui est de 67.61 ± 0.20% quand [H_2O_2]= 4M passe respectivement à 73.74 ± 0.21% et 74.14 ± 0.20% lorsque la dose de H_2O_2 varie de 8 à 12M pour un temps de 45mn.

Dans les procédés de traitement des margines par les ultrasons, les radicaux hydroxyles sont produits par l'eau suite à l'application d'une onde sonore selon les réactions [25, 26] :

$$H_2O \overset{US}{\Leftrightarrow} HO^{\cdot} + H^{\cdot} \qquad (IX.1)$$

$$RH + HO^{\cdot} \rightarrow \text{produits de dégradation} \rightarrow H_2O + CO_2 \qquad (IX.2)$$

Selon Entezari et al [27], ces radicaux pourraient aussi être produits par la décomposition du peroxyde d'hydrogène en présence du cuivre par :

$$\mathbf{H_2O_2 + Cu^{2+} \rightarrow Cu^{+} + HO_2^{\cdot} + H^{+}} \qquad (\mathbf{IX.3})$$

$$H_2O_2 + Cu^{+} \rightarrow Cu^{2+} + HO^{\cdot} + HO^{-} \qquad (IX.4)$$

IX.2.2.Absorbances à 288 nm.

La décoloration des margines correspond à une décomposition des substances aromatiques en produits plus légers. Le principe de la détermination du taux de décoloration des margines se base sur la mesure de l'absorbance à 288nm avant et après traitement par les ultrasons. Le taux de décoloration est donné par la relation (2) dans le chapitre matériels et méthodes.

a- Effet du cuivre

La première série d'expérience consiste à mesurer l'absorbance des margines traitées par les ultrasons, en utilisant le $CuSO_4$ seul, H_2O_2 seul puis $CuSO_4$ et H_2O_2 combinés. La figure IX.3 qui correspond à ces expériences représente le pourcentage de couleur résiduelle exprimé par le rapport des absorbances (A/Ao) en fonction du temps ([H_2O_2] = 4M et [Cu (II)] = 0.5g/L). Cette figure montre que le rapport A/A_0 passe de 54.80 ± 0.20%, lorsque H_2O_2 est utilisé seul, à 55.32 ± 0.21% lorsque celui-ci est combiné avec le cuivre. Ce qui confirme les résultats trouvés précédemment concernant la dégradation des composés phénoliques.

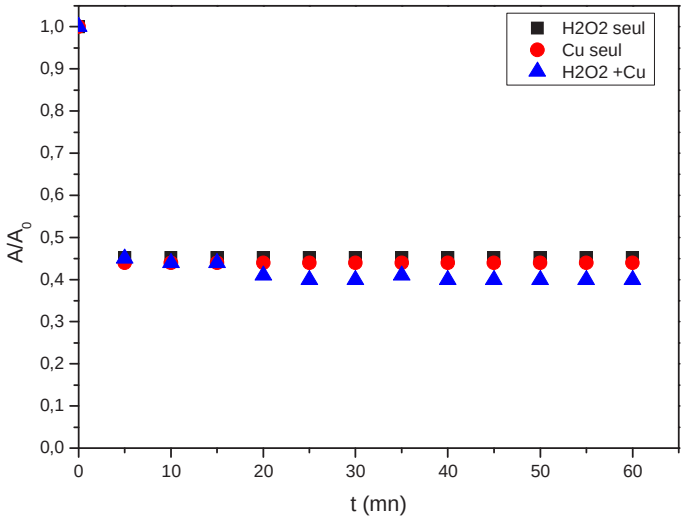


Figure IX.3 : Effet du cuivre sur la décoloration des margines par le système H_2O_2/Cu sous ultrasons pour : [Cu]= 0.5g/l, [H_2O_2] = 4M.

b- Effet de la concentration en H_2O_2

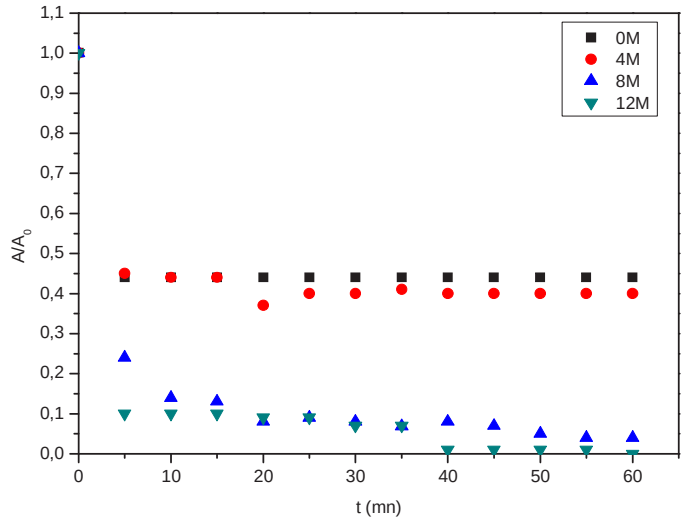


Figure IX.4 : Effet de la concentration en H_2O_2 sur la décoloration des margines par les procédés Fenton-like sous ultrasons pour : [Cu] = 0.5g/l, [H_2O_2]= 0, 4, 8 et 12M.

La figure IX.4 correspond à la couleur résiduelle exprimée par le rapport A/Ao en fonction du temps d'exposition aux ultrasons pour diverses concentrations en peroxyde d'hydrogène. On remarque que pour toutes les doses utilisées, l'abattement dépasse les 50%. Une élimination de l'ordre de 91.66 ± 0.20% est obtenue pour [H_2O_2]= 12M au bout de 40 mn (annexe10).

IX.3 Ordre cinétique de la dégradation

IX 3.1. Dégradation des composés phénoliques

Pour décrire la cinétique de la dégradation des polyphénols, nous nous sommes inspirés des résultats relatées dans la littérature [28] et ceux trouvés dans le chapitre précédent. Dans la plupart des cas, la cinétique de la dégradation de nombreuses molécules organiques, est décrite comme étant celle des réactions d'ordre un avec une vitesse qui a pour équation :

$$V = -\frac{dC}{dt} = KC \qquad (IX.5)$$

Avec

V: Vitesse de dégradation (g/l mn)

K: Constante de vitesse de dégradation (mn^{-1})

C: Concentration en polyphénols des margines (g/l)

t: Temps de réaction (mn)

L'intégration de cette équation (avec la limitation: $C = C_0 - Ce$ quand t = 0 et C-Ce à l'instant t) aboutit à l'équation suivante:

$$\ln\frac{C-C_e}{C_0-C_e} = -Kt \qquad (IX.6)$$

C_0: Concentration en composés phénoliques à l'état initial (g/l),

Ce: Concentration en composés phénoliques à l'équilibre (g/l)

Cette équation peut s'écrire sous une autre forme :

$C - C_e = (C_0 - C_e)e^{-Kt}$ ou bien

$$C = C_e + (C_0 - C_e)e^{-Kt} \qquad (IX.7)$$

La résolution de cette équation, en utilisant le logiciel statistica, nous permet de déterminer, pour chaque dose en H_2O_2, la concentration à l'équilibre Ce, la constante cinétique de vitesse K avec un coefficient de corrélation R^2 supérieure à 0.97. Les valeurs trouvées sont données dans le tableau IX.2. On remarque que la constante cinétique K varie constantes de manière proportionnelle avec la concentration en peroxyde d'hydrogène.

Tableau IX.2 : Valeurs de Ce et K à différentes concentrations en peroxyde d'hydrogène (polyphénols)

$[H_2O_2]$	Ce	K	R^2
4	2.15	0.0260	0.985
8	4.28	0.0431	0.974
12	4.84	0.0620	0.994

IX 3.2. Elimination de la couleur

La cinétique de décoloration des margines est décrite par une équation de vitesse d'ordre 1. Les équations trouvées sont les suivantes :

$$V = -\frac{dA}{dt} = KA \qquad (IX.8)$$

Avec

A : Absorbances des margines

t: Temps de réaction (mn)

L'intégration de cette équation (avec la limitation: A= (A_0-Ae) quand t = 0 et (A-Ae) à l'instant t) aboutit à l'équation suivante:

$$\ln\frac{A-A_e}{A_0-A_e} = -Kt \qquad (IX.9)$$

A_0: Absorbances des margines à l'état initial,

Ae: Absorbances des margines à l'équilibre,

Cette équation peut s'écrire sous une autre forme :

$A - A_e = (A_0 - A_e)e^{-Kt}$ ou bien

$$A = A_e + (A_0 - A_e)e^{-Kt} \qquad (IX.10)$$

Les valeurs des constantes Ce et k sont données par le tableau IX.3.

Tableau IX.3 : Valeurs de Ce et K à différentes concentrations en peroxyde d'hydrogène (couleur)

$[H_2O_2]$	Ae	K	R^2
4	0.4046	0.4898	0.989
8	0.0476	0.2887	0.978
12	0.0720	0.6902	0.994

IX .4 Conclusion

L'association des ultrasons au procédé Fenton-like H_2O_2/Cu pour le traitement des margines a donné de bons résultats. En effet, une dégradation de 74.14 ± 0.20% en composés phénoliques a été trouvée pour une concentration en H_2O_2 égale à 12M pour un temps de sonification égale à 50 mn. Une meilleure décoloration (91.66 ± 0.20%) est obtenue pour la même dose en H_2O_2 au bout de 40 mn d'exposition aux ultrasons. Les constantes cinétiques trouvées sont proportionnelles à la concentration en peroxyde d'hydrogène.

Chapitre X : Etude technico-économique

X.1. Introduction

Un grand effort scientifique a été mené par plusieurs chercheurs pour étudier les différentes techniques de traitement des margines. En revanche, un manque d'information est noté sur l'évaluation du coût et du choix approprié de la méthode utilisée pour le traitement. Un nombre important de facteurs joue un rôle essentiel dans la sélection de la technologie de traitement. Par exemple, dans les procédés d'oxydation avancée, il est important de choisir la source de lumière, l'oxydant et le catalyseur. Par conséquent, le coût de l'opération dépendra de la consommation d'énergie et des produits.

X.2.Hypothèses

Pour évaluer le coût du traitement des margines par oxydation à l'aide de H_2O_2 combiné avec le cuivre, nous n'avons pris en compte que les dépenses liées aux réactifs utilisés et à l'énergie consommée. L'estimation étant réalisée au niveau du laboratoire, nous n'avons pas pris en considération la main d'œuvre, ni la matière première qui est gratuite.

X.3.Evaluation des dépenses

X.3.1. Coût des réactifs

Pour l'oxydation des composés phénoliques des margines par le système H_2O_2/Cu, nous avons utilisé le peroxyde d'hydrogène et le cuivre comme réactifs.

Pour traiter 1 litre de margines, il faut lui rajouter 100 ml de H_2O_2 et 100 ml de Cu(II). Le coût de traitement en produits chimique est donné par le tableau X.1. Les prix donnés sont ceux fournis par le fournisseur du laboratoire.

Tableau X.1: Prix des produits chimiques utilisés

Produit	Prix unitaire
H_2O_2 (200V à 50%)	1000 DA/litre
$CuSO_4.5H_2O$	1375 DA/Kg

X.3.2. Coûts énergétiques

La comparaison des dépenses énergétiques engendrées par les trois systèmes de dégradation, à savoir, les micro-ondes, les ultrasons et le système conventionnel a été faite en mesurant la

puissance électrique des appareils utilisés à l'aide d'un wattmètre. Les puissances électriques de ces appareils sont données dans le tableau X.2.

Tableau X.2: Puissances électriques mesurées

Système de dégradation		Puissance (KWh)
Micro-ondes		0.7
Ultrasons	Moteur (30°C)	6
	Bain ultrasons	0.9
Système conventionnel	Moteur (50°C)	10
	Plaque d'agitation	1

L'estimation a été faite pour le taux de dégradation maximum atteint par les trois systèmes de dégradation, il est égale à 63.7 % (C/C_0 = 0.363). La figure X.1 montre qu'il est obtenu au bout de 4.62 min sous micro-ondes, 31.92 min sous ultrasons et 70.06 min pour le système conventionnel.

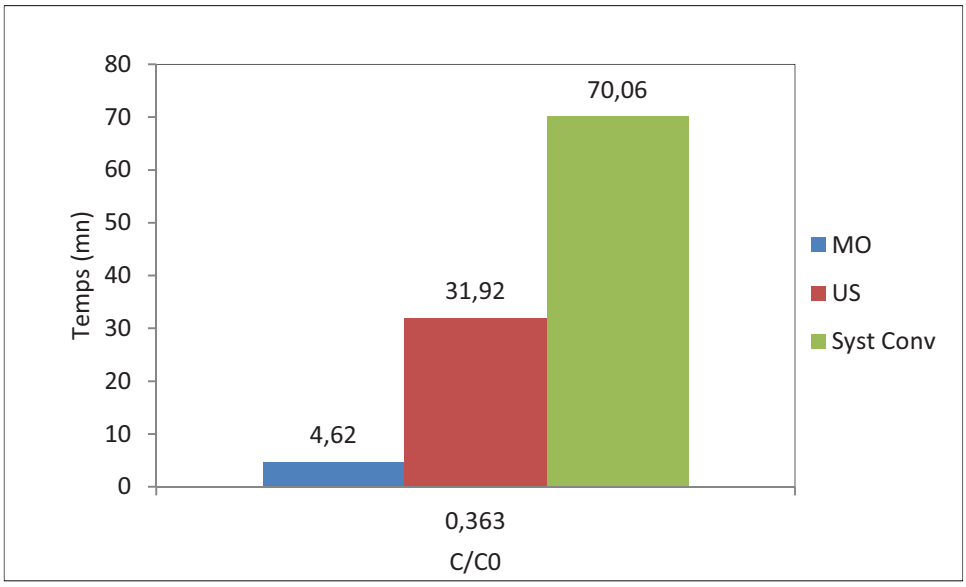


Figure X.1 : Comparaison du temps de dégradation des composés phénoliques pour C/Co=0.363 pour les trois systèmes de dégradation.

- **Dégradation sous microonde**

Dans ce cas, les dépenses énergétiques correspondent à la consommation en électricité du micro-onde. L'énergie nécessaire est chiffrée à:

E = 0.7 * (4.62/60) = 0.0539 KWh/100 ml

Pour 1 litre de margines, il faut 0.54KWh.

- **Dégradation avec les ultrasons**

La consommation énergétique dans ce cas correspond à l'énergie épuisée par le moteur qui maintient la température à 30°C et celle du bain à ultrasons.

- Le moteur qui sert à maintenir la température constante (30°C), de marque HAAKE E12, a une puissance de 6 KW, ce qui correspond à une consommation énergétiques de :

E= P .t = 6*(31.92 /60) = 3.192 KWh/100 ml de margines.

-Le bain ultrasons a une puissance égale à 900 W, ce qui correspond, à 31.92 minutes de traitement à une consommation énergétique de :

E = P .t = 0.9*(31.92/60) = 0.4788 KWh/100 ml de margines

Pour traiter 1 litres de margines, il faut une énergie égale à 36.708KWh.

- **Dégradation avec le système conventionnel**

La consommation énergétique dans cette partie correspond à l'énergie consomée par la plaque d'agitation et le chauffage pour avoir une température fixe.

- La plaque d'agitation a une puissance égale à 1KW. Pendant 70.06 minutes d'agitation, elle correspond à une consommation énergétique de :

E = P .t = 1*(70.06/60) = 1.167 KWh/100 ml de margines.

- Le moteur qui sert à maintenir la température constante (50°C), de marque HAAKE E12, a une puissance de 10KW, ce qui correspond à une consommation énergétiques de :

E= P .t = 10*(70.06/60) = 11.67 KWh/100 ml de margines.

Pour traiter 1 litres de margines, il faut une énergie égale à 128.37KWh.

X.4 Emissions de CO_2

Dans un contexte de compétition économique de plus en plus intense, la performance environnementale devient un élément majeur de différenciation. Les différentes énergies sont ainsi régulièrement comparées au regard de leurs bilans énergétique et environnemental.

Le CO_2 étant considéré comme le gaz à effet de serre à réduire pour limiter le phénomène de réchauffement climatique. Toutes les énergies émettent du CO_2 lors de leur production et/ou de leur consommation. Les niveaux d'émissions relatifs à chaque énergie sont donnés dans le tableau X.3.

Les émissions de CO_2 s'expriment en général en gramme d'équivalent CO_2 par kilowatt heure (gCO_2/kWh).

Tableau X.3 : Émissions de CO_2 des différentes énergies (en g CO_2 /kWh) [33]

Energie	GPL	Fioul	Charbon	Gasoil	Gaz naturel	Centrales électriques					
						Charbon	Fioul	Gaz	Nucléaire	Eolien	Hydraulique
g CO_2/KWh	274	320	384	309	234	915	676	404	6	3 à 22	4

X.6. Comparaison

Pour connaître la quantité de CO_2 dégagée lors du traitement d'un litre de margines par les trois systèmes de dégradation, on a considéré que l'obtention d'un KWh d'énergie électrique à partir du gaz naturel est accompagnée d'un dégagement de 404g de CO_2 dans l'atmosphère [34]. Les valeurs des énergies consommées et du CO_2 dégagé par les trois systèmes sont résumées dans le tableau X.4.

Tableau X.4 : Tableau comparatif

	Système de dégradation		
	Microonde	Ultrasons	Système conventionnel
Cout des réactifs (DA)	2375	2375	2375
Energie consommée (KWh)	0.54	36.708	128.370
CO_2 dégagé (g/L de margines)	218.2	14830.03	51861.50

Comparée à la dégradation par les ultrasons et la méthode conventionnelle, la dégradation des margines par les micro-ondes épuise moins d'énergie en un temps plus court et ne rejette dans la nature que 218.2 g de CO_2/L de margines. Cette valeur est 68 fois plus faible à celle donnée par les ultrasons et 237.6 fois plus faible que celle trouvée pour la dégradation par le système conventionnel.

X.5 Conclusion

Cette étude a permis un aperçu du coût engendré par le traitement des margines par le système H_2O_2/Cu(II). Ces résultats montrent clairement que le traitement des margines par la technologie des micro-ondes est la plus économique en énergie et la moins polluante pour l'environnement.

Conclusion Générale

Le présent travail montre que les conditions optimales pour une meilleure réduction de composés phénoliques, de couleur et de la DCO des margines des huileries d'olive, traités par le procédé d'oxydation avancée H_2O_2/Cu (II) sous microonde, correspond à une concentration 12M en peroxyde d'hydrogène, une concentration en cuivre de 0.5 g/l et une puissance d'irradiation au micro-onde égale à 680W. Nous constatons également que, par rapport aux autres systèmes d'oxydation avancée, l'utilisation de micro-onde couplée avec H_2O_2/Cu(II) semble réduire de manière significative le temps de dégradation. Son utilisation pourrait être une alternative intéressante pour le traitement des margines.

La dégradation des margines par le système H_2O_2/Cu(II) sous micro-onde a été optimisée en utilisant un plan factoriel complet 2^k (k=4). Cette étude quantitative a permis de déterminer les conditions optimales pour la dégradation des composés phénoliques à savoir, une puissance micro-ondes de 340 W, 8 min d'irradiation à la microonde, en présence du cuivre et une concentration en H_2O_2 égale à 12 M. Pour la décoloration, la puissance optimale était de 680W, 8 min d'exposition au microonde, en présence du cuivre et une concentration en H_2O_2 égale à 12M.

Sous rayonnement micro-ondes, le procédé Fenton like utilisant le système H_2O_2/Cu a permis d'obtenir des résultats satisfaisants pour la dégradation des margines pour les différents concentrations en peroxyde d'hydrogène, particulièrement pour la dose de 12M, où le taux de dégradation des composés phénoliques a atteint de 80.6%. Cela s'expliquerait par la production de radicaux hydroxyles et à leur régénération par la réaction entre Cu et H_2O_2.

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 ± 0.20% en composés phénoliques et une décoloration de l'ordre de 91.66 ± 0.20% ont été trouvées pour une concentration en H_2O_2 égale à 12M pour un temps de sonification égale à 40 mn.

Le système H_2O_2/Cu(II) donne une dégradation de l'ordre de 62 % en polyphénols dans le système conventionnel. Cette réduction en efficacité serait due à une activation modérée du peroxyde d'hydrogène par Cu (II). Parmi les quatre modèles testés pour modéliser les résultats obtenus, le modèle de Lewis qui correspond au modèle cinétique du premier ordre semble le plus adapté. En utilisant ce modèle, l'énergie d'activation du processus est de l'ordre de 21Kj/mole.

Si on considère qu'un KWh d'énergie électrique est obtenu à partir du gaz naturel Algérien, et on estime que de 404 g CO_2 sont générés par 1KWh d'électricité, le meilleur système de dégradation des margines est les micro-ondes. Ces derniers sont les procédés les plus économiques en énergie et les moins polluants pour l'environnement.

[1]- Méthode d'analyse : Détermination de la demande chimique en oxygène dans les effluents : méthode de reflux en système fermé suivi d'un dosage par colorimétrie avec le bichromate de potassium, MA. 315 – DCO 1.0, 1999.

[2]- Lesage-Meessen. L., Navarro D., Maunier S., Sigoillot J-C., Lorquin, J., Delattre M., Simon J-L. et Labat M. Simple phenolic content in olive oil residues as a function of extraction systems. *Food Chemistry*, 75, 2001, 501-507.

[3]- Fadil K., Chahlaoui, A., Ouahbi, A., Zaid A., Borja R. - Aerobic biodegradation and detoxification of wastewaters from the olive oil industry. Int. Biodeterior. Biodegrad., 51, 2003, 37-41.

[4]- Ángela Anglada, Ane Urtiaga, Inmaculada Ortiz, Dionissios Mantzavinos, Evan Diamadopoulos, Treatment of municipal and leachate by catalytic wet air oxidation: Assessment of the role of operating parameters by factorial design, waste management, 31, 2011, 1833-1844.

[5]- Hamdi M., Bouhamed H., Ellouz R. Optimisation of Aspergillus niger growth on olive mill wastewaters, Appl. Microbiol. Biothecnol., 36, 1991, 285-288.

[6]- Assas N., Ayed L., Marouani L., Hamdi M. Biodegradation of different molecular-mass polyphenols derived from olive mill wastewaters by Geotrichum candidum, International Biodeterioration & Biodegradation 63, 2009, 407-413.

[7]- Al-Malah K., Azzam M.O.J., Abu-Lail N.I. Olive mills effluent (OME) wastewater post-treatment using activated clay. Separation and Purification Technology, 20, 2000, 225-234.

[8]- Fountoulakis M.S., Dokianakis S.N., Kornaros M.E., Aggelis G.G., Lyberatos G., Removal of phenolics in olive mill wastewaters using the White-Rot Fungus Pleurotus Ostreatus. Water Res 36, 2002, 35-44.

[9]- Galiatsatou P., Metaxas M., Arapoglou D., Kasselouri-Rigopoulou V., Treatment of olive mill waste water with activated carbons from agricultural by-products.Waste Management 22, 2002, 803-812.

[10]- Ranalli A. The effluent from olive mills : Proposals for re-use and purification with reference to Italian legislation. Olivae, 38, 1991, 19-34.

[11]- Isabel U. Castro, Frank Stüber, Azael Fabregat , Josep Font, Agustí Fortuny, Christophe Bengoa, Supported Cu(II) polymer catalysts for aqueous phenol oxidation. Journal of Hazardous materials 163, 2009, 809-815

[12]- Mantzavinos, Removal of Benzoic Acid Derivatives from Aqueous Effluents by the Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide. *Original Research Article Process Safety and Environmental Protection*, 81, 2003, 99-106.

[13]- Yu Yang, Peng Wang, Yuan Liu, Species distribution of ferric hydrolysates in microwave enhanced Fenton-like Process and possible mechanism, Journal of Hazardous Materials 178, 2010, 293-297.

[14]- Bautista P, Mohedano AF, Gilarranz MA, Casas JA and Rodriguez JJ, Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment. *J. Hazard. Mater.* 143, 2007, 128-134.

[15]- Kim JK, Martinez F and Metcalfe IS, The beneficial role of use of ultrasound in heterogeneous Fenton-like system over supported copper catalysts for degradation of p-chlorophenol. *Catal. Today* 124, 2007, 224-231.

[16]- Gallard H, de Laat J and Legube B, Comparative study of the rate of decomposition of H_2O_2 and of atrazine by Fe(III)/H_2O_2, Cu(II)/H_2O_2 and Fe(III)/Cu(II)/H_2O_2. *Rev. Sci. Eau* 12, 1999; 713-728.

[17]- Bali U and Karagozoglu B, Performance comparison of fenton process, ferric coagulation and Cu(II)/pyridine/H_2O_2 system for decolorization of Remazol-Turquoise Blue G-133. *Dyes Pigment.* 74, 2007, 73-80.

[18]- Kuznetsova NI, Kirillova NV, Kuznetsova LI, Smirnova MY and Likholobov VA, Hydrogen peroxide and oxygen–hydrogen oxidation of aromatic compounds in catalytic systems containing heteropoly compounds. *J. Hazard. Mater.* 146, 2007, 569-576.

[19]- Benitez FJ, Beltrán-Heredia J, Torregrosa J and Acero LJ, Treatment of wastewaters from olive oil mills by UV radiation and by combined ozone-UV radiation. *Toxicol. Environ. Chem.* 61, 1996, 173-185.

[20]- Panizza M and Cerisola G, Olive mill wastewater treatment by anodic oxidation with parallel plate electrodes. *Water Res.* 40, 2006, 1179-1184.

[21]- Liu ZH, Du J, Tang J-J, Li Z-Q and Tao C-Y, Microwave assisted Cu_2+H_2O_2 system for COD removal in landfill leachate. *Journal of the Central South University of Technology* 14, 2007, 396-398.

[22]- Liu ZH, Tao CY, Du J, Sun DG and Li BZ, Microwave-assisted Fenton-like decolorization of methyl orange solution using chromium compounds. *Journal of Chongqing University (English Edition)* 7, 2008, 165-170.

[23]- Mathieu D., Nony J., Phan Tan- Luu R., Newrodw software, LPRAI, Marseille (2007).

[24]- Benatti C.T., Granhen Tavares C.R., Guedes T.A., Optimization of Fenton's oxidation of chemical laboratory wastewaters using the response surface methodology. Journal of Environmental management 80, 2006, 66-74.

[25]- G.V. Svitelska, G.P. Gallios, A,I, Zouboulis, Sonochemical decomposition of natural polyphenolic compound; condensed tannin, Chemosphere 56, 2004, 981-987.

[26]- Raul Molina, Fernando Martinez, Juan Antonio Melero David H. Bremner, Anand G. Chakinala, Mineralization of phenol by a heterogeneous ultrasound/Fe-SBA-15/H_2O_2 process: Multivariate study by factorial design of experiments. Applied Catalysis B: Environmental, Volume 66, 2006, 198-207.

[27]- Mohammad Entezari, Christian Petrier, Pierre Devidal, Sonochemical degradation of phenol in water: a comparison of classical equipment with a new cylindrical reactor, Ultrasonics Sonochemistry 10, 2003, 103-108.

[28]- Marco. Lucas, José .Peres, Removal of COD from olive mill wastewater by Fenton's reagent: Kinetic study, Journal of Hazardous Materials, 168, 2009, 1253-1259.

[29]- Ipek Gulkaya, Gulerman A. Surucu ,Filiz B. Dilek, Importance of H_2O_2/Fe^{2+} ratio in Fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater, Journal of Hazardous Materials B136, 2006, 763-769.

[30]- Anabela M Guedes, Louis M Madeira, Rui Boaventura, Carlos Costa, Fenton oxidation of cork cooking wastewater overall kinetic analysis, Water research, 37,2003, 3061-3069.

[31]- P. Bautista, A. F. Mohedano, M. A. Gilarranz, J. A. Casas, J.J . Rodriguez, Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment, Journal of Hazardous Materials 143, 2007, 128–134.

[32]- Nalan Akgun, Ibrahim Doymaz, modeling of olive cake thin layer drying process, journal of food engineering 68, 2005, 455- 461.

[33]- Jean-Claude Guibet, Carburants et moteurs: technologies, énergie, environnement; Publications de l'Institut Français du Pétrole, vol. 2, Technip, 1997, p 830.

[34]- Despretz, H. Critères et démarches de choix énergétique dans le bâtiment. Techniques de l'Ingénieur, BE, 9030,124, 2006.

Annexes

ANNEXE1 : Caractérisation et composition organique et minérale moyenne de margine (Celine I. L. Justino Ruth Pereira, Ana C. Freitas Teresa A. P. Rocha-Santos, Teresa S. L. Panteleitchouk Armando C. Duarte, Olive oil mill wastewaters before and after treatment: a critical review from the ecotoxicological point of view. Ecotoxicology DOI10.1007/s10646-011-0806-y)

OMW origin		Parameters					References
Extraction process	Local of extraction	pH	BOD_5^c (g l^{-1})	COD[d] (g l^{-1})	TSS[e] (g l^{-1})	TP[f] (g l^{-1})	
DTP[a]	Morocco	5.2	–	124	92.4	8.2	Fadil et al. (2003)
	Morocco	4.1	3.4	255	25.0	6.3	El Hadrami et al. (2004)
	Greece	5.3	–	61.1	36.7	3.5	Ginos et al. (2006)
3-Phase system	Greece	5.4	47.8	105	46.1	0.01	Fountoulakis et al. (2002)
	Greece	5.3	50.0	140	95.0	3.4	Tsioulpas et al. (2002)
	Italy	5.3	–	38.0	13.0	3.9	Celano et al. (2008)
	Tunisia	4.8–5.2	–	9.3–9.7	14.4–15.3	–	Asses et al. (2009)
	Greece	5.1	–	123	32.7	6.2	Blika et al. (2009)
	Portugal	3.9–4.1	–	21.8–45.0	–	0.1–0.4	Justino et al. (2009)
	Spain	5.0	–	90.0	–	0.7	Martinez-Garcia et al. (2007)
N.I.[b]	Tunisia	4.9–5.4	–	120–160	15.0–25.3	–	Assas et al. (2002)
	Morocco	4.2	–	50.0	4.00	12	Kissi et al. (2001)
	Morocco	4.8–5.2	–	77–87	–	2.9–3.5	Aissam et al. (2007)
	Morocco	4.8	–	135	–	1.0	El Hajjouji et al. (2007)
	Tunisia	5.2	12.5	36.9	4.50	–	Khoufi et al. (2007)
	Tunisia	4.6–5.0	15.6–18.4	54.6–62.5	38.6–43.8	–	Mekki et al. (2008)
	Turkey	4.5–5.2	50–100	80.0–200	20.0–120	2–15	Mert et al. (2010)

[a] *DTP* Discontinuous traditional process

[b] *N.I.* Not identified

[c] BOD_5 Biological oxygen demand

[d] *COD* Chemical oxygen demand

[e] *TSS* Total suspended solids

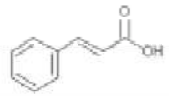
[f] *TP* Total phenols

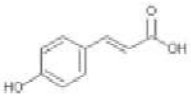
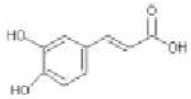
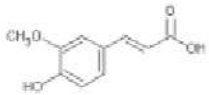
ANNEXE 2 : Most abundant phenolic compounds detected in OMW: IUPAC name (molecular weight), chemical formula and structure (Celine I. L. Justino Ruth Pereira, Ana C. Freitas Teresa A. P. Rocha-Santos, Teresa S. L. Panteleitchouk Armando C. Duarte, 2011)

Cinnamic acid and derivatives

(E)-3-phenylprop-2-enoic acid (148.17)

$C_9H_8O_2$

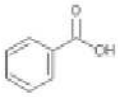


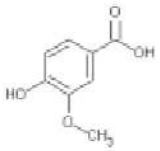
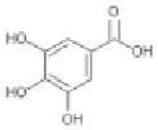
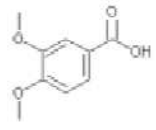
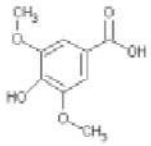
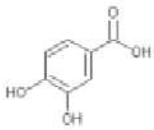
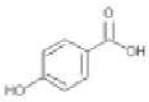
p-Coumaric acid	Caffeic acid	Ferulic acid
3-(4-hydroxyphenyl)prop-2-enoic acid (164.16)	*3-(3,4-dihydroxyphenyl)prop-2-enoic acid (180.16)*	*(E)-3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)prop-2-enoic acid (194.18)*
$C_9H_8O_3$	$C_9H_8O_4$	$C_{10}H_{10}O_4$
		

Benzoic acid and derivatives

Benzoic acid (122.12)

$C_7H_6O_2$

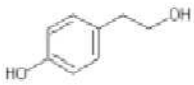


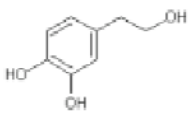
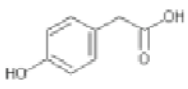
Vanillic acid	Gallic acid	Veratric acid
4-hydroxy-3-methoxybenzoic acid (168.15)	3,4,5-trihydroxybenzoic acid (170.12)	3,4-dimethoxybenzoic acid (182.17)
$C_8H_8O_4$ 	$C_7H_6O_5$ 	$C_9H_{10}O_4$ 
Syringic acid	**Protocatechuic acid**	**Hydroxybenzoic acid**
4-hydroxy-3,5-dimethoxybenzoic acid (198.17)	3,4-dihydroxybenzoic acid (154.12)	4-hydroxybenzoic acid (138.12)
$C_9H_{10}O_5$ 	$C_7H_6O_4$ 	$C_7H_6O_3$ 

Tyrosol and derivatives

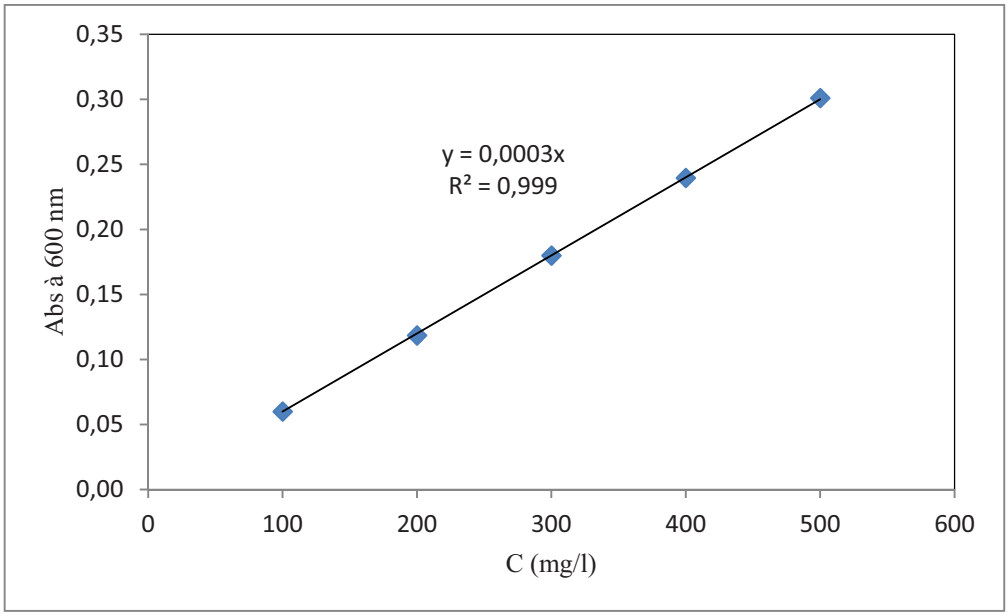
4-(2-hydroxyethyl)phenol (138.16)

$C_8H_{10}O_2$

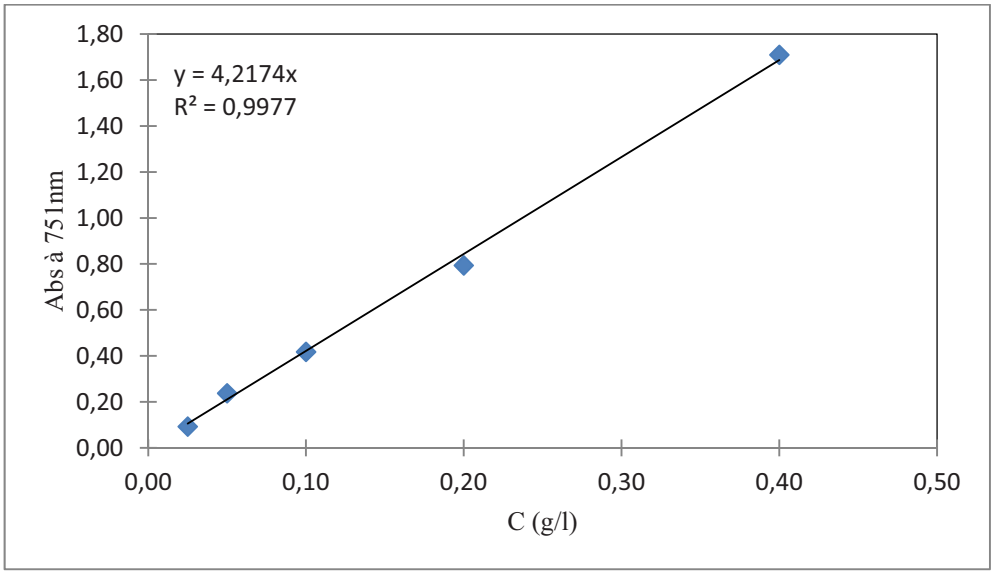


Hydroxytyrosol	4-Hydroxyphenylacetic acid
4-(2-hydroxyethyl)-1,2-benzenediol (154.16)	2-(4-hydroxyphenyl)acetic acid (152.15)
$C_8H_{10}O_3$ 	$C_8H_8O_3$ 

Annexe 3: courbe d'etalonnage de biphtalate de potassium (mesure de la DCO)



Annexe 4: courbe d'etalonnage de l'acide gallique (dosage des polyphenols)



ANNEXE 5 : système de dégradation : micro-ondes

ANNEXE 6 : système conventionnel de dégradation

ANNEXE 7 : Coloration des margines avant traitement (à droite) et après traitement (à gauche) par le système H_2O_2/Cu sous microonde,

ANNEXE 8 : points aux centres : Polyphénols

Polyphénols	$CuSO_4$	H_2O_2	temps	puissance	
Essais	X1	X2	X3	X4	C (g/l)
1	0,25	8	4,5	510	11,112
2	0,25	8	4,5	510	11,018
3	0,25	8	4,5	510	9,892
4	0,25	8	4,5	510	10,677
5	0,25	8	4,5	510	10,100
				moyenne	10,560
				variance	0,544

ANNEXE 9 : points aux centres : couleur

Couleur	$CuSO_4$	H_2O_2	temps	puissance	
Essais	X1	X2	X3	X4	DO
1	0,25	8	4,5	510	19,265
2	0,25	8	4,5	510	17,771
3	0,25	8	4,5	510	18,411
4	0,25	8	4,5	510	15,736
5	0,25	8	4,5	510	18,212
				moyenne	17.878
				variance	1,315

ANNEXE 10 : Coloration des margines avant traitement (A) et après traitement (B) par le système H_2O_2/Cu sous ultrasons

Résumé

Les margines des huileries d'olive posent de sérieux problèmes à l'environnement. Parmi les procédés de traitement existants, les procédés d'oxydation avancée semblent être les plus efficaces. Comparé au traitement conventionnel, ce procédé donne de meilleurs résultats en des temps très courts quand il est assisté par micro-ondes.

Les études cinétiques que nous avons réalisé ont montré que les conditions optimales correspondent à une concentration de 12M en peroxyde d'hydrogène, une concentration en cuivre de 0.5 g/l et une puissance d'irradiation au micro onde égale à 680W.

L'étude quantitative exécutée en utilisant une matrice d'expériences factorielle complète 2^4 nous a permis de déterminer les effets principaux et des interactions des facteurs étudiés (la concentration en H_2O_2, la présence du cuivre, le temps d'irradiation et la puissance des micro-ondes) sur la réduction des composés phénoliques et la couleur des margines.

Parmi les modèles utilisés pour décrire la dégradation des substances phénoliques, celui de Lewis qui correspond à l'ordre cinétique 1 semble le plus adéquat. L'énergie d'activation donnée par ce modèle est de 21Kj/mole.

Abstract

The olive mill wastewater (OMW) poses serious environmental problems. Among the existing treatment methods, advanced oxidation processes seem to be the most effective.

Compared to conventional treatment, this method gave better results in very short time when he is assisted by microwave. Kinetic studies we made showed that the optimal conditions correspond to a concentration of 12M of hydrogen peroxide, a copper concentration of 0.5 g/ l and a microwave power irradiation equal to 680W.

The quantitative study performed using a full factorial experimental matrix 2^4 allowed us to determine the main effects and interactions of the factors studied (the concentration of H_2O_2, the presence of copper, the irradiation time and microwave power) on the reduction of phenolic compounds and color of the OMW.

Among the models used to describe the degradation of phenolic substances, Lewis model which correspond to the kinetic order was the best. The activation energy given by this model was 21Kj/mole.