

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

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE

FILIERE : CHIMIE

**MEMOIRE DE MASTER**

SPECIALITE : CHIMIE DE L'ENVIRONNEMENT

**THEME**

**Modélisation et optimisation de la dégradation des  
composés phénoliques des margines par des radicaux  
sulfates générés par activation thermo catalytique**

Présenté le 13 /07/2022 par

➤ **AMAROUCHE Amal Eps CHERADI**

Devant le Jury composé de :

Mr ELIAS Abdelhamid	Professeur	UMMTO	Président
Mme MAZARI Tassadit	Professeur	UMMTO	Examinatrice
Mme HATEM Rokia	MAA	UMMTO	Examinatrice
Mme IBOUKHOULEF Hamida	MCA	UMMTO	Promotrice

Année universitaire : 2021/2022

## ***Remerciements***

Avant tout je tiens à remercier dieu tout puissant de m'avoir donné la force et le courage pour surmonter toutes les difficultés rencontrées durant mon parcours.

Ce fut pour nous un grand honneur d'avoir la chance de réaliser ce mémoire au sein de Laboratoire de Chimie Appliquée et Génie Chimique (LCAGC) de l'Université Mouloud MAMMARI de Tizi-Ouzou, sous la direction de Monsieur ***Ahcène CHAOUCHI***, à qui j'exprime mes profondes gratitude.

Ce sujet a été proposé par Madame ***Hamida IBOUKHOULEF-BEKDA***, Maitre de Conférence à l'Université de Tizi-Ouzou, je lui exprime mes plus vifs remerciements, pour son dévouement, sa confiance, sa patience, sa gentillesse mais surtout pour sa disponibilité qui m'a permis de concrétiser ma formation.

Mes remerciements vont aussi à Monsieur ***ELIAS Abdelhamid***, professeur à l'UMMTO, qui a accepté de présider mon jury de soutenance, mais aussi pour les enseignements qu'il m'a apportés tout au long de mon parcours en chimie de l'environnement.

Je souhaite aussi remercier ***MAZARI Tassadit***, professeur à l'UMMTO, pour ses conseils précieux, ses encouragements bienveillants et qui m'a fait l'honneur de juger mon travail.

Un grand merci à Madame ***HATEM Rokia***, Maitre assistante à l'UMMTO d'avoir accepté d'examiner et de juger mon travail.

Je remercie chaleureusement ma famille, ma belle famille et mon mari qui m'ont soutenue et contribué à la concrétisation de ce travail.

Je tiens aussi à remercier tous mes camarades, spécialement ceux présents au sein du laboratoire pour l'entente, la bonne ambiance et l'aide qu'ils m'ont apportée.

# *Dédicaces*

Je dédie ce modeste travail

A celle qui m'a donnée la vie. Maman merci pour ton amour et ton soutien. Tu m'as aidé à aller jusqu'au bout, je t'aime.

A la mémoire de mon père, j'aurai tant aimé que tu sois présent pour me voir réussir. Mon père, école de mon enfance, qui a été mon ombre toutes les années des études, et qui a veillé tout au long de ma vie à m'encourager.

Repose en paix Papa.

A mon adorable grand-mère «Madjou» qui m'a accompagné depuis ma naissance, que dieu te garde pour nous.

A mon cher mari Sofiane, pour l'amour et l'affection qui nous réunissent. Tu m'as toujours encouragé, incité à faire de mon mieux, ton soutien m'a permis de réaliser le rêve tant attendu. Je te dédie ce travail avec mes vœux de réussite, de prospérité et de bonheur.

A mes sœurs Katia, Asma et Imane. Aucune dédicace, ne peut exprimer mon amour et ma gratitude de vous avoir comme sœurs. Je vous souhaite beaucoup de succès et une vie pleine de joie et de bonheur.

A mon frère Mohamed, que dieu te protège, t'accorde santé, succès et plein de bonheur dans ta vie.

A mes tantes, mes oncles et à ma belle famille.

A tous mes chères amies.

## Abréviations

AG : Acide gallique ;

cm : Centimètre ;

DBO5 : Demande biochimique en oxygène ;

DCO : Demande chimique en oxygène ;

ENH : Electrode normal en hydrogène ;

g : Gramme ;

KHz : Kilo Hertz ;

l : Litre ;

m : Mètre ;

MES : Matière en suspension ;

mg : Milligramme ;

MHz : Méga Hertz ;

MS : Matière sèche ;

mS : Mili Siemens ;

MV : Matière volatile ;

nm: Nano mètre ;

NTU :[Eng]: Nephelometric Turbidity Units. [Fr] : UTN Unités de Turbidité Néphalométriques.

OH· : Radicaux hydroxyles ;

pH : Potentiel d'hydrogène ;

POA : Procédés d'oxydation avancée ;

UV : Rayonnement ultraviolet ;

V : Volt ;

## Listes des Figures

**Figure I.1:** Procédés de traitement des margines ;

**Figure I.2:** Principaux procédés d'oxydation avancée ;

**Figure II.2:** Montage expérimental de traitement des margines par POA ;

**Figure III.1:** Activation thermique des persulfates :  $[S_2O_8^{2-}] = 0,1 \text{ g.L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 4,6$ , agitation magnétique,  $t = 5 \text{ mn}$ ,  $T = 30, 40, 45, 55 \text{ et } 60^\circ\text{C}$  ;

**Figure III.2:** Activation des persulfates par la chaleur ( $60^\circ$ ), par ozonation, par UV et par un métal de transition:  $[S_2O_8^{2-}] = 0.1 \text{ g.L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 4.6$ ,  $t = 5 \text{ mn}$ , agitation magnétique,  $T = 30^\circ\text{C}$  ;

**Figure III.3:** Aspects des margines avant et après dégradation par plusieurs systèmes ;

**Figure III.4:** Etude graphique des effets sur l'abattement des composés phénoliques ;

**Figure III.5:** Tracé des valeurs prédites en fonction des valeurs expérimentales.

## **Liste des tableaux**

**Tableau I.1:** Caractéristiques physico-chimiques des margines ;

**Tableau II.1:** Principaux procédé [ avantages et inconvénients] ;

**Tableau III.1:** Caractérisation des margines ;

**Tableau III.2:** Domaine expérimental des factures ;

**Tableau III.3:** Matrice d'expériences et plan d'expérimentation ;

**Tableau III.4:** Estimation et statistiques des coefficients.



# Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Synthèse bibliographique	
I. Généralités sur les margines.....	3
I.1. Introduction.....	3
I.2. Définition.....	3
I.3. Caractéristiques physico-chimiques des margines.....	3
I.4. Effets des margines sur l'environnement.....	5
I.4.1. Le sol.....	5
I.4.2. Cours d'eau.....	6
I.4.3. Air et paysage.....	6
I.5. Méthodes de traitement des margines.....	6
I.5.1. Procédés physiques.....	7
I.5.2. Procédés chimiques.....	7
I.5.3. Procédés biologiques.....	9
I.6. Valorisation des margines.....	10
II. Procédés d'oxydation avancée (POA).....	11
II.1 Définition.....	11
II.2 Réactivité des radicaux hydroxyles.....	11
II.3 Principaux procédés d'oxydation avancée.....	12
II.3.1. Procédés d'oxydation chimique en phase homogène.....	13
II.3.2. Procédé photocatalytique en phase homogène.....	14
II.3.3. Procédé d'oxydation photocatalytique en phase hétérogène.....	16
II.3.4. Procédé d'oxydation sonochimique.....	16
II.3.5. Procédé d'oxydation électrochimique.....	16
II.4. Avantages et inconvénients des POA.....	17
II.5. Chimie des Persulfates.....	19

II.5.1. Mécanismes des réactions des persulfates.....	20
II.5.2. Réactions de dégradation par type d'activation .....	20
II.6. Traitement des eaux usées par les persulfates.....	22
II.7. Traitement des margines par les persulfates .....	22
III- Méthodologie des plans d'expériences .....	23
III.1. Définitions .....	23
III.1.1. Facteur .....	23
III.1.2. Réponse .....	23
III.1.3. Variables codées.....	23
III.1.4. Matrice d'expériences .....	24
III.1.5. Plan d'expérimentation .....	24
III.1.6. Méthodologie .....	24
III.2. Criblage de facteurs (screening).....	24
III.3. Plans d'expériences pour surfaces de réponses (MSR).....	25
III.3.1. Plan composite centrée.....	25
III.4. Validation du modèle.....	27

## \_Chapitre II. Matériels et méthodes

II.1. Origine des margines utilisées.....	28
II.2. Méthodes expérimentales.....	28
II.2.1. Caractérisation de la margine.....	28
II.3. Traitement des margines .....	30
II.3.1. Dispositif expérimental .....	30
II.3.2. Activation des persulfates .....	31

## Chapitre III : Résultats et discussions

III. Résultats et discussions .....	33
III.1. Caractérisation physico-chimique des margines .....	33
III.2. Test préliminaires .....	34

III.2.1. Activation catalytique (PS/Cu(II)).....	34
III.2.2. Activation par photolyse (PS/UV).....	35
III.2.3. Activation par O <sub>3</sub> (PS/O <sub>3</sub> ).....	35
III.2.4. Activation thermique (PS/chaleur) .....	35
III. 3. Criblage des facteurs .....	39
III.3.1.Stratégie du criblage .....	39
III.3.2. Plan et matrice d'expérience – résultats expérimentaux .....	40
III.3.3. Estimation des effets – analyse statistique des résultats.....	41
IV. Optimisation de la dégradation des composés phénoliques .....	46
IV.1.Domaine de variation des facteurs .....	46
IV.2. Matrice d'expérience .....	47
IV.3. Modèle mathématique .....	47
IV.4. Critères d'optimalité.....	47
IV.4.1. Fonction de variance de prédiction .....	48
IV.4.2. Isovariance par rotation.....	48
IV.5. Discussion des résultats.....	49
IV.5.1. Validation du modèle de l'abattement sans les points tests .....	49
IV.5.2. Modèle mathématique affiné (avec les points tests) .....	50
IV.7. Analyse de variance (ANOVA) .....	52
V. Déterminations de l'optimum .....	53
Conclusion générale .....	55

# Introduction générale

L'huile d'olive est la principale source de matière grasse du régime méditerranéen. C'est un produit intéressant d'un point de vue nutritionnel pour sa composition en acides gras essentiels et pour sa richesse en antioxydants naturels : les Polyphénols.

Actuellement, avec la promotion des vertus bénéfiques de l'huile d'olive pour la santé humaine, sa demande ne cesse d'augmenter et par conséquent la production croît constamment. En parallèle, cette industrie engendre deux déchets: l'un solide et l'autre liquide.

Chaque année, les pays oléicoles enregistrent des volumes importants de ces deux sous-produits. Ces derniers posent de sérieux problèmes à l'environnement. Le traitement et la valorisation de ces résidus est devenue une nécessité pour contribuer à améliorer la rentabilité du secteur oléicole.

Les margines, les rejets liquides des huileries, sont très riches en matières organiques, souvent versées de manière incontrôlée dans la nature exposant ainsi les systèmes eau-sol-plante, à une pollution inéluctable. Dans le but de réduire cette pollution, plusieurs techniques physique, physico-chimique et biologique ont été développées. Certaines de ces techniques ne permettent pas d'éliminer la totalité de la pollution, d'autres sont souvent coûteuses ou génèrent une pollution secondaire qui nécessite un autre traitement.

Parmi les procédés qui permettent de réduire la toxicité des margines, les procédés d'oxydation avancée (POA). Ces derniers produisent des entités très réactives qui permettent de décomposer les composés les plus récalcitrants en molécules dégradables ou en composés minéraux tels que le H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub>.

Les procédés d'oxydation avancée (POA) basés sur les radicaux sulfates ont fait l'objet d'une attention croissante ces dernières années en raison de leur grande capacité pour la

dégradation des contaminants émergents. Le persulfate (PS,  $S_2O_8$ ) peut être activé par des procédés thermiques, alcalins, la lumière ultraviolette, le charbon actif, les métaux de transition, les ultrasons et le peroxyde d'hydrogène pour former un radical sulfate ( $SO_4^{\cdot-}$ ), qui est un oxydant puissant et capable de dégrader les polluants émergents.

Les procédés d'oxydation basés sur les radicaux sulfates présentent une série d'avantages comparés aux méthodes basées sur les radicaux hydroxyles : un potentiel d'oxydation plus élevé, une sélectivité et une efficacité plus grande pour oxyder les polluants contenant des liaisons insaturées ou des cycles aromatiques et une gamme de pH plus large. Par conséquent, les radicaux sulfates sont capables d'éliminer plus efficacement les contaminants émergents.

C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail dont l'objectif est d'étudier la dégradation des composés phénoliques des margines par les radicaux sulfates générés par diverses méthodes d'activation notamment l'activation thermique, par ozonation, par rayonnement UV et par un métal de transition.

Ce travail a été réalisé au sein de laboratoire de chimie appliquée et génie chimique de l'université de Tizi-Ouzou.

Le mémoire suivant est composé de trois grandes parties :

-Partie A : Synthèse bibliographique, contient trois chapitres qui abordent respectivement les margines, les procédés d'oxydation avancée et la méthodologie.

-Partie B : C'est le quatrième chapitre est réservé à la présentation du matériels et des modes opératoires utilisés.

-Partie C : Cette partie c'est le cinquième chapitre, la première partie est consacré à la présentation et à la discussion des résultats obtenus. La deuxième partie présente la modélisation et l'optimisation avec la méthode des plans d'expérience, enfin une conclusion générale est dégagée.



## **PARTIE A : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE**

Dans la partie bibliographique, on trouvera un bref aperçu sur l'olivier, les margines, leurs compositions et leurs valorisations. On adjoindra à ces généralités celles portant sur les procédés d'oxydation avancée (POA) et sur la méthodologie de la recherche expérimentale appelée communément plans d'expériences.

## **I. GENERALITE SUR LES MARGINES**

### **I.1. Introduction**

L'olivier appartient à la famille des oléacées dont le nom latin est « olea ». Il comporte diverses espèces dont l'Oleae Europaea qui se divise en deux sous-espèces : Olea Europa Sylvestris ou Oléastre, c'est à dire l'olivier sauvage et Olea Europaea Sativa ou l'olivier cultivé. Ce dernier est un arbre ayant des feuilles vertes tout le long de l'année. Ses dimensions et sa forme varient avec les conditions climatiques, l'exposition, la fertilité du sol et la variété [Boudissa.2009]. Il pousse dans le climat tempéré et il est également réputé pour sa grande rusticité lui permettant de s'adapter facilement aux sols rocheux, ingrats, caillouteux et arides. Une autre particularité de l'olivier est le grand développement de son port qui peut atteindre 15 à 20 m de hauteur avec un tronc de 1,5 à 2 m de diamètre.

L'olive est le fruit de l'olivier. C'est une drupe à mésocarpe charnue ; sa forme est ovoïde. Ses dimensions sont très variables suivant les variétés. Sa couleur change au cours de son cycle de maturation passant de la couleur verte à la couleur violette ou rouge puis noire à maturité et en même temps, il se charge en huile [Boudissa.2009]. Le processus d'extraction génère, en plus de sa production principale l'huile d'olive, deux principaux déchets : l'un solide (les grignons) et l'autre liquide (les margines).

### **I.2. Définition des margines**

Ce sont les résidus liquides obtenus par centrifugation ou sédimentation de l'huile après le pressage de l'olive [Gaza et al.,1991]. De couleur brune, elles sont caractérisées par une forte teneur en polyphénol responsable de leur couleur sombre mais aussi des propriétés antibactériennes et toxiques pour les microorganismes [Minh et al.,2007]. La toxicité des margines est due essentiellement à la présence des acides gras libres à longue chaîne et de composés phénoliques à fortes concentrations (4 à 15 g/l) [Zahari et al.,2014].

### **I.3. Caractéristiques physico-chimiques des margines**

Les margines contiennent une variété de composés organiques et minéraux (eaux, phénols, glucides, matières azotés, matières grasses...etc) de natures et de concentrations très différentes, cette variation dépend du mode d'extraction de l'huile [Ranalli G et al.,2003], de

la variété des olives, de leur degré de maturité et de la quantité d'eau rajoutée lors de la phase d'extraction de l'huile [Fiestats.R et Borja.1992] (tableau I.1).

**Tableau I.1:** Caractéristiques physico-chimiques des margines [Rannali.G.2003]

<i>Paramètres</i>	<i>Unités</i>	<i>Valeurs</i>
pH	-	4.5-5.5
Conductivité	S.cm <sup>-1</sup>	10 <sup>-6</sup>
Matière sèche	g.L <sup>-1</sup>	170
Matière Organique	g.L <sup>-1</sup>	150
	g.L <sup>-1</sup>	Sucres: 50
	g.L <sup>-1</sup>	Huiles : 0.3-5
	g.L <sup>-1</sup>	Tannins 8-16
	Eq.g d'AG.L <sup>-1</sup>	Polyphénols 3-5 Parfois >9
Matière minérale	Kg.mL <sup>-1</sup>	20
	g.L <sup>-1</sup>	Potassium 0.6-2
	Kg.L <sup>-1</sup>	Magnésium 0.05-0.3
	g.L <sup>-1</sup>	Calcium 0.3-0.6
Matière en suspension	g.L <sup>-1</sup>	1-4
DCO	g d' O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup>	100-220
Densité	-	1.02-1.09

### ➤ Polyphénols

Les composés phénoliques des margines sont nombreux et leur structure est très variable. Ils proviennent de l'hydrolyse enzymatique des glucides et des esters de la pulpe d'olive au cours du processus d'extraction de l'huile. Les polyphénols constituent une grande classe chimique dont les molécules sont très disponibles et hautement bioactives [Benlemlih.M et al.,2012]. L'appellation « polyphénols » ou « composés phénoliques » regroupe un vaste ensemble de plus de 8 000 molécules.Plus de 50 composés phénoliques et plusieurs alcools ont été identifiés dans la margine [Casa.R et al.,2003], ces derniers sont classés en deux catégories:

- Les monomères phénoliques: Plusieurs monomères aromatiques ont été identifiés dans les margines par des techniques de chromatographie. Ils sont représentés essentiellement par des acides et des alcools phénoliques,
- Les polymères phénoliques: les polyphénols identifiés dans les margines sont essentiellement les anthocyanes [Tanchev.S et al.,1980], les tannins [Balice.V et al.,1982] et la lignine [Hamdi.M, Ellouz.P.1993].

Les composés phénoliques sont d'une part bénéfiques pour l'être humain, grâce à leur capacité de protéger contre certaines maladies en raison de leurs interactions possibles avec de nombreuses enzymes et de leurs propriétés antioxydants [Hamdi.M.1991].

D'autre part, ces substances phénoliques contenues sont potentiellement toxiques pour la faune et la flore car ils inhibent le développement des microorganismes responsables de l'autoépuration des eaux et la fertilisation des sols [Hamdi.M.1991].

Les composés phénoliques répandus dans les margines sont l'acide caféique ( $321\text{mg.L}^{-1}$ ), l'acide p-coumarique( $298\text{mg.L}^{-1}$ ), l'hydroxytyrosol( $1433.4\text{mg.L}^{-1}$ ), le tyrosol( $851\text{mg.L}^{-1}$ ), l'acidevanillique( $20\text{mg.L}^{-1}$ ) et l'acideferrullique( $95\text{mg.L}^{-1}$ ).

#### **I.4. Effets des margines sur l'environnement**

Les margines sont une source de pollution nuisible pour l'environnement, environs 3millions de  $\text{m}^3.\text{an}^{-1}$  de quantité de margines sont déversées dans la nature.

En Algérie, les margines d'olive sont souvent déversées dans les égouts d'assainissement ou dans des cours d'eau sans avoir subis aucun traitement préalable. Un impact négatif en résulte sur l'environnement. Il se traduit par le colmatage des sols, la pollution des eaux et le dégagement de mauvaises odeurs. Les différents impacts sur la nature sont :

##### *I.4.1. Sol*

Les margines peuvent affecter les propriétés du sol et la croissance des végétaux par leur pH acide. La microflore bactérienne peut être détruite suite à l'acidification du milieu [Rannali A.1991a].Par ailleurs, son caractère visqueux entraine la formation d'un dépôt huileux provoquant l'imperméabilisation du sol dans un premier temps suivie d'une asphyxie.

#### I.4.2. Cours d'eau

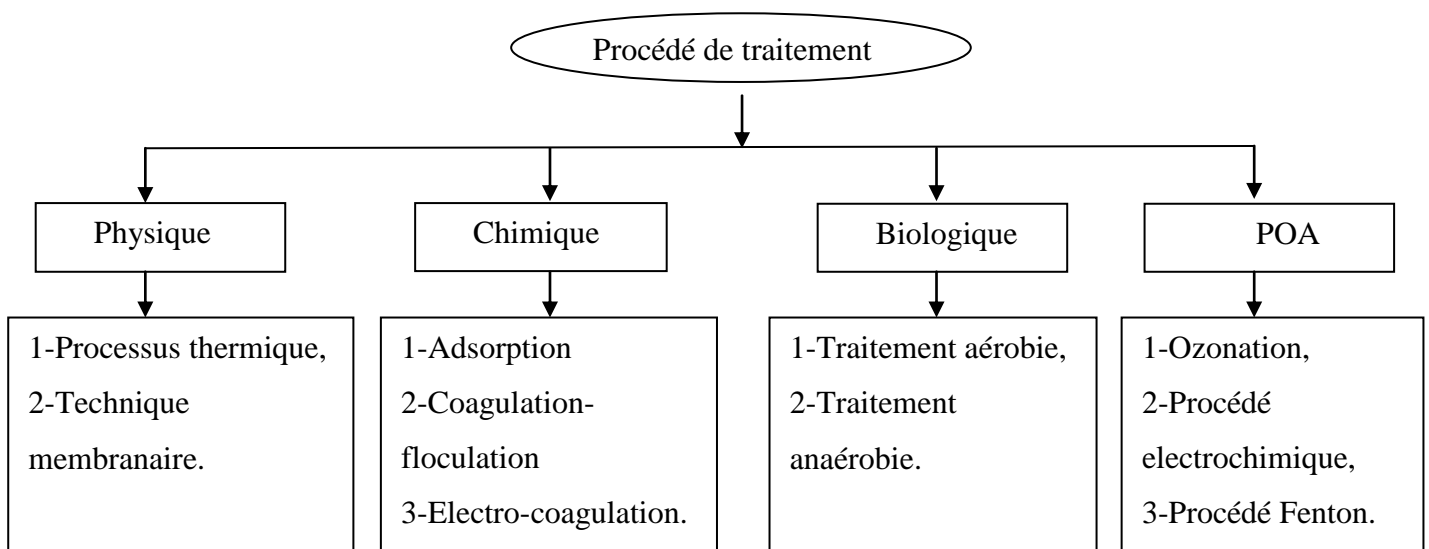
La charge en matière organiques des margines empêche les eaux de s'auto-épurer, ainsi la pollution peut s'étendre sur de très longues distances [Mebirouk M.2002]. La concentration de phénols dans les margines présente un risque de pollution important pour les nappes phréatiques qui s'alimentent de ces cours d'eau.

#### I.4.3. Air et paysage

La formation de l'hydrogène sulfureux ( $H_2S$ ) pendant la fermentation provoque le dégagement d'odeurs désagréables [Rannali.G et al.,2003]. De plus l'aspect visuel des boues visqueuses engendrées par les margines ne peut être négligé.

### I.5. Méthodes de traitement des margines

Les méthodes de traitement envisageables pour l'élimination de la charge polluante des margines peuvent être classés en quatre catégories : physiques, chimiques, biologiques et POA. Ils peuvent être utilisés seuls ou combinés. Les procédés de traitement les plus importants sont réunis dans la figure (I.1).



**Figure I.1** : Procédés de traitement des margines

### *1.5.1. Procédés physiques*

Les procédés de traitement physique des margines sont des opérations de séparation de matières minérales et organiques solubles et insolubles de leur phase aqueuse.

#### ➤ **Processus Thermiques**

- Evaporation naturelle : cette technique peut être mise en œuvre en stockant simplement les effluents à traiter dans des bassins, ou y incorporant un système de circulation des effluents permettent d'améliorer les performances du processus naturel d'évaporation [Rannali.G. 2003].

- Evaporation forcée : c'est un procédé qui consiste à introduire des panneaux évaporatifs au niveau des bassins de stockage des margines pour faciliter leur épuration [Rannali.G.2003].

- Incinération: est une méthode qui consiste en une combustion par des technologies et des températures qui varient selon la nature du déchet, mais paraît moins appropriée au traitement des margines faute de leur composition en eau. Cette technique est intéressante dans le cas où l'énergie nécessaire pour le système d'incinération est obtenue par la combustion du grignon d'olive [Rannali,A. 1991].

#### ➤ **Techniques membranaires**

Ces processus se basent sur l'utilisation des membranes de filtration qui permettent la séparation des substances dissoutes selon la taille des particules et la charge électrique soit par ultrafiltration, osmose inverse ou électrodialyse. D'après Drouiche et al., 2004, le traitement des margines par les techniques membranaires permet d'éliminer jusqu'à 100% de la DCO initiale. Cependant, ces techniques nécessitent un prétraitement de la marge, une demande énergétique élevée, et un renouvellement permanent des membranes utilisées.

### *1.5.2. Procédés chimiques*

Ce procédé est réalisé afin de réduire l'intensité de coloration. Il peut être utilisé en tant que prétraitement ou traitement de finition après épuration biologique.

### ➤ **Adsorption**

Cette technique utilise généralement le charbon actif [Galiatstou.P.2002] afin d'éliminer des polluants organiques. Cependant, vu le coût d'achat et de régénération de ce dernier, son utilisation a été restreinte à l'élimination des substances non polaires. D'autres adsorbants organiques et inorganiques ont été étudiés tel que la bentonite et les argiles.

Beccari et al., 1999, ont montré que le prétraitement des margines par adsorption sur bentonite permet d'obtenir une bonne réduction de la DCO, soit une réduction de 44% à pH 4,4; une réduction de 62% à pH 6,5 et une réduction de 53% à pH 8.

Les essais de Santi et al., 2008, ont montré que le meilleur traitement des margines par les différents adsorbants inorganiques (sol, bentonite et zéolite) a été donné par la zéolite (DCO : 22% ; polyphénols : 42%).

### ➤ **Coagulation-floculation**

Considérée comme la méthode la moins coûteuse, elle fait partie des méthodes les plus efficaces pour éliminer les matières organiques en suspension et colloïdales. Cette technique consiste à traiter les margines avec du produit tensioactif ou certains coagulants. Elle est souvent utilisée en complément après un traitement biologique afin d'éliminer les matières en suspension et les polluants résiduels [Roig et al.,2006].

L'étude du couplage de la chaux ou du sulfate de fer avec des poly-électrolytes cationiques a permis une élimination de la matière solide en suspension, une réduction de 10 à 40% de la DCO et de 30 à 80% des phénols totaux [Ginos et al.,2006]. L'inconvénient de ce traitement réside dans le fait qu'il offre une solution partielle et nécessite toujours un traitement secondaire. D'autre part, il produit une grande quantité de déchets (la boue) qui cause d'autres problèmes environnementaux [Sarika et al.,2005].

### ➤ **Electrocoagulation**

L'électrocoagulation est une technique dérivée de la coagulation-floculation. Son avantage est qu'elle permet de générer, *in situ*, des ions pouvant assurer la déstabilisation électrostatique à pH acide ou neutre. Elle a également l'avantage d'éliminer certains pollution (turbidité, matière colloïdales, couleur, métaux lourds) par adsorption sur les floccs

d'hydroxyde métallique qui se forment lorsque le pH est basique [Hanafi et al., 2009]. Le traitement des margines par électrocoagulation consiste d'utiliser des électrodes en fer ou aluminium avec addition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et de chlorure polyaluminium (PAC) comme coagulant.

Les études réalisées par Khoufi et al., 2006, ont montré que l'utilisation du processus d'électrocoagulation par des électrodes de fer comme un prétraitement permet une augmentation du rapport DBO<sub>5</sub>/DCO des margines d'une valeur initiale de 0.33 à 0.58. Après électrocoagulation, le pH a augmenté à 7,2, la DCO soluble a été réduite de 33,6%, la coloration a été réduite à 75% et le total de monomères simples ont été réduites à 76,2%. Ainsi un abattement de 71% et 75% en matière solide et en turbidité est obtenu, respectivement.

### *1.5.3. Procédés biologiques*

La dégradation biologique est un processus de dépollution qui permet la réduction de la toxicité des éléments polluants engendrés par l'activité naturelle ou humaine par le biais des micro-organismes comme agent biologique. 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. Nous distinguons deux types de traitement biologiques :

#### ➤ **Traitement anaérobie**

Cette méthode peut être utilisée comme un moyen de traitement et d'exploitation des margines. Les bactéries anaérobies ont la capacité de transformer la plupart des substances organiques présentes en méthane, avec un besoin faible en nutriments pour une émission d'odeur quasi inexistante. Selon Martin et al., [1991], la digestion anaérobie permet une réduction de la DCO de l'ordre de 40% à 85%. Cependant, le problème majeur rencontré lors de ce traitement des margines par la majorité des chercheurs est l'inhibition de la digestion par les acides gras à chaînes longues, notamment l'acide oléique. Ce problème pourrait être épargné en diluant les margines et en ajoutant l'urée comme source d'azote [Hamdi. M. 1993a].

### ➤ **Traitement aérobie**

Ce mode de traitement est généralement utilisé comme une étape de prétraitement pour améliorer la digestion anaérobie des margines. Le but de ce processus est de réduire la teneur en polyphénols et leur toxicité associée [Mantzavinos et al.,2005].Plusieurs études ont été réalisées sur le traitement aérobie des margines, par des cultures pures de micro-organismes tels que *Aspergillus Niger* et *Azotobacter Chroococcum* [Hamdi et al.,1992]. Dans ce cas, les taux d'abattement obtenus sont de 60% pour la DCO et 58 % pour les composés phénoliques. D'autres travaux ont prouvé l'efficacité du traitement aérobie par des cultures mixtes ont abouti à des abattements très importants en termes de DCO et des polyphénols [Hafidi et al.,2005].

### **I.6. Valorisation des margines**

Les margines peuvent être considérées comme des rejets naturels issus de produits susceptibles d'être valorisés [Fiestas Ros Ursinos, 1981]. Leur richesse en matière organique, en éléments minéraux, en agents antioxydants et en eau, fait que leur valorisation serait rentable. Les margines peuvent faire l'objet de plusieurs types de valorisation. On peut citer :

➤ Transformation des substances organiques des margines en biogaz (80% des substances organiques se transforment en biogaz pour donner 65-70% de méthane) par une série de réactions biochimiques effectuées par deux types de bactéries acidogènes et méthanogènes [Loulan P Y, Thelie Y.1987].

➤ Récupération des composés phénoliques qui peuvent être utilisées en industries pharmaceutique et cosmétique [Knupp et al.,1996].

➤ La récupération des composants aromatiques et phénoliques et des solutions de glucides par distillation [Rannali.G.2003].

➤ Production de protéines unicellulaires : ce procédé ne manque pas d'intérêt car il se traduit par une diminution de la DBO (60 à 70%) et l'obtention de 13 kg de levure par mètre cube de margine. En plus, les cellules de levure absorbent le colorant brun des margines qui empêche l'épuration parfaite des eaux polluées.

➤ Les margines peuvent être utilisées pour obtenir un compost fertilisant pour les sols [TomatiU,Galli E.1992]. L'avantage du compost formé à partir des margines est l'absence des micro-organismes pathogènes avec des concentrations élevées en phosphore et en potassium [Galli et al.,1994].

## Procédés d'oxydation avancée (POA)

### II.1 Définition

Les procédés d'oxydation avancée ont été décrits aux USA par Glaze et al. En 1987 comme «procédés de traitement de l'eau à température et pression ambiante». Ces méthodes étaient basées sur l'intermédiaire d'hydroxyle et d'autre radicaux et restent parmi les technologies les plus efficaces et respectueuses de l'environnement, qui contribuent à un degré élevé d'oxydation des composés organique récalcitrants [Yang et al.,2016].

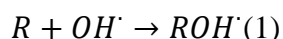
Le principe commun des POA est la génération, *in situ*, d'espèces oxydantes très puissantes et réactives appelées radicaux libres tels que le radical hydroxyle ( $\text{OH}\cdot$ ), l'ion superoxyde ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ), l'ion ozonide ( $\text{O}_3^{\cdot-}$ ), le peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), le radical hydroperoxyde ( $\text{HO}_2\cdot$ ) et le radical ( $\text{HO}_3\cdot$ ) [Iboukhoulef.H.2014].

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  $\text{O}^{\cdot-}$ . Ce dernier réagit plus lentement que  $\text{HO}\cdot$ .

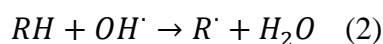
### II.2 Réactivité des radicaux hydroxyles

Les réactions d'oxydation impliquant les radicaux hydroxyles en présence de substrats organiques (en milieu aqueux) sont principalement des réactions d'addition électrophile et des réactions d'abstraction d'hydrogène. La génération des espèces radicalaires est souvent accompagnée par des réactions en chaîne incluant les étapes d'initiation, de propagation et de terminaison. La réaction de propagation permet de générer de nouvelles espèces radicalaires participant également à l'oxydation des polluants. Cependant, ces espèces intermédiaires sont moins réactives que les radicaux hydroxyles [Zaviska.F et al.,2009].

- **1er cas** : addition du radical  $\text{OH}\cdot$  sur le composé organique R :



- **2ème cas** : élimination d'un atome d'hydrogène



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

### II.3 Principaux procédés d'oxydation avancée

Les POA offrent différentes possibilités pour la formation des radicaux hydroxyles: l'activation peut être de nature catalytique, électrochimique et/ou photochimique. Le schéma(II.1) présente une classification simplifiée des POA.

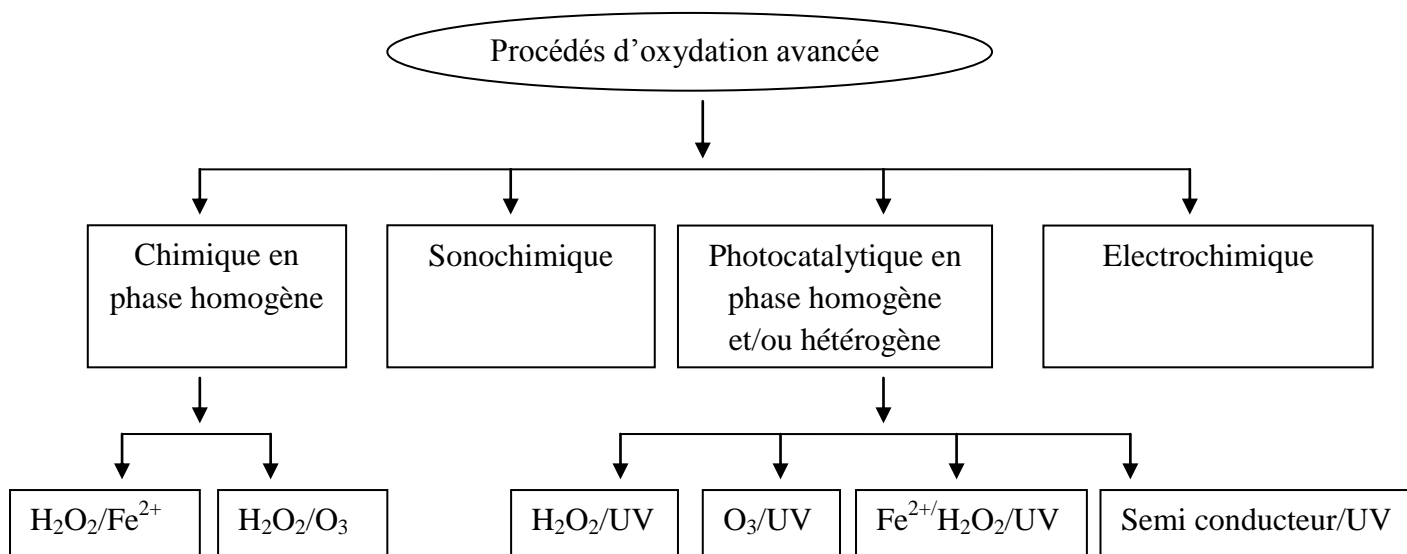


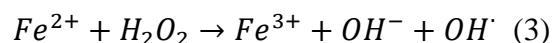
Schéma II.1 : Principaux procédés d'oxydation avancée

#### II.3.1. Procédés d'oxydation chimique en phase homogène

##### ➤ Réaction de Fenton (système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ )

Le système d'oxydation radicalaire le plus connu est le réactif de Fenton. Le traitement chimique par réactif de Fenton est une technique qui consiste à initier des réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) par des sels métalliques (en particulier des métaux de transition) en vue de générer des espèces radicalaires ( $\text{OH}^\cdot$ ,  $\text{HO}_2^\cdot$ ) très réactives vis-à-vis des polluants organiques [LIN et LO, 1997]. Ces ions métalliques peuvent être présents dans l'effluent à traiter, sous forme libre ou le plus souvent complexée. La décomposition de

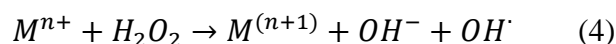
H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par les ions ferreux a été initialement proposée par HABER et WEISS [1934]. La réaction est du type radicalaire:



L'efficacité de réactif Fenton pour le traitement des effluents dépend de plusieurs facteurs. Ces paramètres ont été cités dans plusieurs travaux, dont les principaux sont : le pH, la concentration en Fe<sup>2+</sup>, la concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, la concentration initiale des polluants et la température.

Goel et al 2003, ont étudié l'efficacité du réactif de Fenton (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>) pour la dégradation du naphtalène présent dans les eaux brutes destinées à la consommation humaine. Les essais ont été effectués à différents pH (4,0 et 7,0) en utilisant l'action combinée peroxyde/fer ferreux en imposant différentes concentrations de réactifs, ou encore, en utilisant l'action seule du peroxyde. Les meilleurs résultats ont été enregistrés grâce à l'action combinée peroxyde/fer ferreux [Zaviska.F et al.,2009].

Plusieurs métaux sont susceptibles d'initier des réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène [Colobert et al.,1962;Maestre et al.,1991].

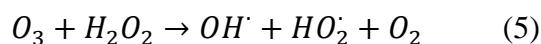


Dans l'équation (4), (n) représente le degré d'oxydation du métal (M). Les métaux susceptibles de favoriser la décomposition radicalaire du peroxyde d'hydrogène sont Fe, Cr (VI), Ti, Cu, Mn, Co(I), Al, etc. Les catalyseurs les plus utilisés restent le cuivre et l'aluminium [Barb et al.,1951].

D'autres études ont également montré l'efficacité du procédé Fenton dans de multiples applications. Par exemple, le réactif de Fenton a été utilisé pour la décoloration d'effluents provenant d'industries de teinture [Kuo.1992], pour la destruction de composés organiques toxiques tels que le 2,4,6-trinitrotoluène [Li et al.,1997a, b], le 2,4-dinitrophénol [Kang et al., 1999; Wang et al.,1999], le chlorobenzène [Watts et al.,1997], le tétrachloroéthylène [Yoshida et al.,2000], les chlorophénols [Barbeni et al.,1987; Potter et Roth, 1993; Watts et al., 1990], les haloalcanes [TANG et Tassos, 1997].

**-Procédé de peroxonation H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>**

Le procédé repose sur le couplage de l'ozone et le peroxyde d'hydrogène. Ce procédé est plus efficace que l'ozonation seule, car le peroxyde d'hydrogène a pour but d'accélérer la décomposition de l'ozone dans l'eau, générant ainsi plus de radicaux hydroxyles selon la réaction 5 [Zaviska.F et al.,2009].



Le peroxyde d'hydrogène couplé à l'ozone est performant pour éliminer les micropolluants ou composés toxiques (pesticides, hydrocarbures, etc.) présents dans les eaux potables, les eaux résiduaires industrielles ou les nappes phréatiques [Zaviska.F et al.,2009]. L'application de ce procédé par Lee.E et al., 2011 sur des eaux polluées conduit à un abattement de la DCO de 62% en deux heures de traitement alors qu'avec l'ozonation seule, cette réduction était de 54%.

*II.3.2. Procédé photocatalytique en phase homogène***- Couplage peroxyde/ultraviolet (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV)**

La photolyse du peroxyde d'hydrogène, à des longueurs d'onde comprises entre 200 et 300 nm, provoque une coupure homolytique de la liaison O — O de la molécule de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et conduit à la formation de radicaux hydroxyles qui participent également, par des réactions secondaires, à la décomposition du peroxyde d'hydrogène [Buxton et al.,1988, cité par Crissot.1996].



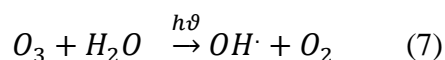
Les radicaux générés lors de la réaction précédente vont participer à la décomposition du peroxyde d'hydrogène par des réactions secondaires [Zaviska.F et al.,2009].

**- Photolyse de l'ozone (O<sub>3</sub>/UV)**

La photolyse d'ozonation est utilisée pour éliminer les composés organiques dans les eaux ou des effluents industriels. Ce procédé est capable de réduire la DCO des margines. Plusieurs études ont montré que pour améliorer la réactivité de l'ozone vis-à-vis des composés

organiques, on peut soit augmenter le pH du milieu, soit l'irradier avec l'UV à 254 nm [Iboukhoulef.H.2014].

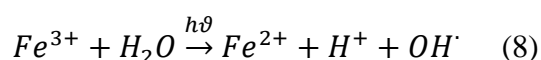
Ces réactions conduisent à la production de radicaux libres selon la réaction 7:



Ce couplage ( $O_3/UV$ ) a également été étudié pour le traitement d'effluents contenant divers types de polluants organiques tels que pesticides [Ikehata et al.,2006; Lafi et Al-Qodah.2006], perturbateurs endocriniens [Irmak et al.,2005; Lau et al.,2007], composés pharmaceutiques (Gebhardt et Schroeder.2007), surfactants (Amat et al.,2007), colorants (Hsing et al.,2007; Wu et Chang.2006; Yonar et al.,2005; Shu et Chang.2004), nitrobenzène (Tong et al., 2005), antibiotiques (Akmehmet et Otker.2004).

#### - **Photo-Fenton ( $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$ )**

Le procédé Fenton, décrit précédemment, utilise le fer comme catalyseur pour ainsi produire, par l'intermédiaire du peroxyde d'hydrogène, des radicaux hydroxyles. Le procédé photo-Fenton est un POA hybride qui utilise une source d'irradiation, généralement un rayonnement UV, pour augmenter le taux de radicaux libres en stimulant la réduction du  $Fe^{3+}$  en  $Fe^{2+}$ . Lors de ce procédé, l'irradiation possède une double fonctionnalité. Celle-ci permet de décomposer par photolyse le peroxyde d'hydrogène pour former deux radicaux hydroxyles mais aussi d'augmenter l'activité catalytique du fer.



Les procédés de photo-oxydation ont été fréquemment étudiés pour le traitement d'effluents issus d'industries textiles [Kang et al.,1999, 2000; Prakash et al.,2007; Xu et al.,2008], de pâte de papier [Helmy et al.,2003; Kulkarni et al., 2006; Moiseev et al., 2004] et d'extraction d'huile d'olive [Azabou et al., 2007; Miranda et al.,2001; Najjar et al.,2007].

### *II.3.3. Procédé d'oxydation photocatalytique en phase hétérogène*

La photocatalyse hétérogène est une technologie basée sur l'irradiation d'un catalyseur, en général un semi-conducteur, qui peut être photo-excité pour former des sites électro-donneurs ou électro-accepteurs d'électrons et ainsi induire des réactions d'oxydoréduction.

L'oxyde de titane  $\text{TiO}_2$  est le plus utilisé, 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 [Iboukhoulef.H, 2014].

### *II.3.4. Procédé d'oxydation sonochimique*

Les ultrasons sont de plus en plus utilisés en milieu industriel pour notamment accélérer ou activer un mécanisme réactionnel. L'intérêt des ultrasons réside dans leur aspect non polluant et leur facilité d'automatisation. En milieu aqueux, les ultrasons peuvent agir suivant deux modes d'action, soit par action chimique (indirecte), ou encore par une action physique (directe). L'action indirecte, souvent obtenue à haute fréquence 20 kHz et 1 MHz, conduit à la génération de radicaux libres.

L'objectif, dans le cas du traitement des eaux usées contenant des composés persistants, est de produire un maximum de radicaux libres  $\text{OH}^\cdot$ . Des études [Riez et al., 1985] ont montré qu'à fréquence peu élevée (100 à 20 kHz), l'intensité de la cavitation augmente impliquant alors une plus grande formation de radicaux libres et donc une meilleure efficacité de dégradation des composés à l'intérieur de la bulle de cavitation.

En 2018, [Sivagami et al., 2018], ont étudié le traitement, par combinaison de l'ultrason et le réactif de Fenton, d'une boue huileuse déversée à partir d'une industrie pétrolière près de Chennai (Inde). Le couplage des deux techniques abouti à une efficacité d'élimination des hydrocarbures pétroliers de 84,25%.

### *II.3.5. Procédé d'oxydation électrochimique*

L'électrochimie est principalement basée sur un transfert d'électrons, ce qui la rend particulièrement intéressante du point de vue environnemental et peut s'appliquer sur un grand nombre de polluants.

L'électrochimie a prouvé son efficacité pour le traitement d'effluents toxiques contenant des cyanures ou pour la récupération de métaux lourds par réduction cathodique. En outre, elle peut également traiter des solutions aqueuses chargées en matière organique, soit sous forme d'un prétraitement pour transformer les composés réfractaires en produits biodégradables, ou soit en traitement final pour minéraliser complètement les composés organiques. L'oxydation électrochimique présente l'avantage de pouvoir réagir sur les polluants de deux manières différentes, soit de manière directe ou indirecte.

#### II.4. Avantages et inconvénients des POA

Les différents POA présentent des avantages mais également des inconvénients.

**Tableau II.1:** Principaux POA : avantages et inconvénients.

Procédé	Avantages	Inconvénients
Fenton	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Oxydant puissant,</li> <li>-Décoloration rapide de la solution,</li> <li>-Minéralisation des colorants organique.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Requiert un apport constant en <math>H_2O_2</math>,</li> <li>-Régénération limitée du catalyseur, Transport, stockage et manipulation de <math>H_2O_2</math>.</li> </ul>
Photocatalyse	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Source importante et directe de radicaux hydroxyles,</li> <li>-100% de rendement quantique de la photolyse,</li> <li>. Installation simple.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Transport, stockage et manipulation de <math>H_2O_2</math>,</li> <li>-Efficacité et durée de vie des lampes UV limitée,</li> <li>-Faible coefficient d'absorption de <math>H_2O_2</math>,</li> <li>-Production de sous-produits inconnus,</li> <li>-Nécessité de récupération du</li> </ul>

		catalyseur après réaction;
Peroxonation	-Oxydant puissant, -Production relativement simple de radicaux libres.	-O <sub>3</sub> peu soluble dans les solutions aqueuses.
Procédés électrochimique	-Élimination efficace des composés organiques, -Pas d'ajout supplémentaire de réactifs chimiques, -Action directe et indirecte du courant électrique.	-Efficacité de courant diminue au cours du traitement, - Réaction parasite (formation d'O <sub>2</sub> moléculaire).
Sonochimie	-Excellent transfert de masse, - Facilité d'automatisation	-Procédé coûteux, -Très sensible aux caractéristiques de l'effluent.

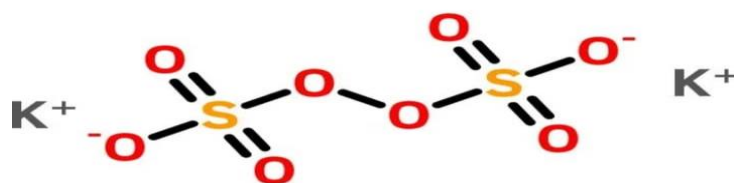
L'oxydation chimique est une technique utilisée pour la dégradation et l'élimination des polluants en utilisant des oxydants chimiques forts, comme le persulfate, le peroxyde d'hydrogène, le permanganate et l'ozone.

Cependant, l'application des procédés d'oxydation avancée à base d'hydroxyle (HR-AOPS) est partiellement limitée en raison des conditions environnementales acides requises (pH=2 ;4) en particulier dans la réaction de Fenton, et de l'instabilité H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [Guerra-Rodriguez. S et al.2022].

Les procédés d'oxydation avancée représenté par le procédé d'oxydation au persulfate attirent de plus en plus l'attention en raison de ses caractéristiques économique, pratique, de sécurité et de stabilité ouvrant de nouvelles idées dans les domaines de traitement des eaux usées et de la protection de l'environnement.

## II.5. Chimie des Persulfates

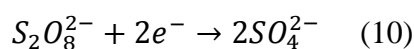
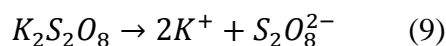
Comme il a été indiqué, les procédés d'oxydation avancée présentent plusieurs avantages par rapport aux traitements conventionnels qui sont devenu un choix valable pour le traitement et la dégradation des contaminants. Le persulfate de potassium, aussi connu sous le nom peroxydisulfate de potassium, est un composé inorganique de formule chimique  $K_2S_2O_8$  avec une masse molaire de  $270,33g.mol^{-1}$ , il se présente sous forme de petits cristaux solides de couleur blanche, très soluble dans l'eau et c'est un oxydant puissant.



**Figure II.2** : Structure moléculaire de persulfate de potassium.

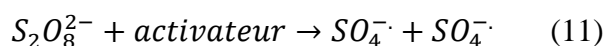
Les procédés d'oxydation avancée à base de radicaux sulfates présentent plusieurs avantages par rapport aux procédés à base de radicaux hydroxyles ( $OH\cdot$ ) tel qu'un potentiel d'oxydation plus élevé 2,5-3,1V (selon la méthode d'activation), une demi vie  $40\mu s$  beaucoup plus longue que celle de  $OH\cdot$   $<1\mu s$  [Hoelderich et kollmer.2000]. Le radical  $SO_4^{\cdot-}$  est plus stable que  $OH\cdot$ , il possède une sélectivité et une efficacité plus élevée pour oxyder les polluants avec des cycles aromatiques, une grande gamme de pH et durée de vie radicale plus longue [Guerra-Rodriguez et al.,2022].

Les peroxydisulfate (PDS,  $S_2O_8^{2-}$ ) et le peroxymonosulfates (PMS;  $HSO_5^-$ ) sont les espèces chimique les plus utilisés pour la génération des radicaux sulfates ( $SO_4^{\cdot-}$ ). Le persulfate de potassium( $K_2S_2O_8$ ) se dissocie dans l'eau pour former l'anion persulfate ( $S_2O_8^{2-}$ ) puis l'anion sulfate ( $SO_4^{2-}$ ), selon les demi-réactions suivantes :



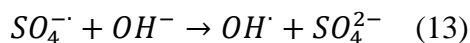
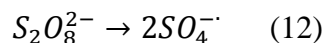
L'activation du persulfate provoque la génération de radicaux  $SO_4^{2-}$  qui sont des oxydants plus puissants, pouvant dégrader d'avantage de composés organiques ( $E^\circ = 2,6 \text{ V/ENH}$ ). De plus, l'utilisation des persulfates est peu couteuse par rapport aux autres oxydants utilisés *in situ*.

Le PDS peut être activé par plusieurs techniques, à savoir; l'activation thermique, photolyse, électronique, par ozonation ou par utilisation de catalyseurs. L'objectif de l'activation est de favoriser la génération des radicaux sulfates ( $SO_4^{\cdot-}$ ).



### II.5.1 Mécanismes des réactions des persulfates

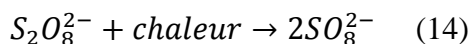
La chaleur, la lumière UV et les ultrasons transmettent de l'énergie à l'anion persulfate, ce qui entraîne le clivage de la liaison peroxyde et la formation de deux radicaux sulfate. Alternativement, le persulfate peut subir une réaction d'oxydoréduction avec un donneur d'électron à partir d'un métal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



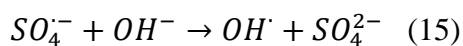
### II.5.2 Réactions de dégradation par type d'activation

#### a) Activation thermique

Des études ont montré que le PDS peut être activé à température ambiante, mais de bons résultats sont obtenus si la température est augmentée. L'activation thermique consiste donc à augmenter la température du milieu :



Zhao et al.,2013 ont montré que  $OH^{\cdot}$  joue un rôle principale lors de l'activation thermique de processus PS, indiquant que  $SO_4^{\cdot-}$  se transforme rapidement en milieu basique en  $OH^{\cdot}$  comme le montre la réaction :



Ren et al., 2021 ont dégradé à 100% 1-alkyl-3-méthylimidazolium bromides par activation thermique du PS avec une température de 60°C pendant 20min.

### b) Activation par lumière

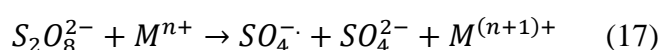
L'une des techniques les plus répandues pour la génération de radicaux est l'irradiation. Plusieurs types de rayonnement se sont avérés efficaces dans l'activation à la fois du PMS et du PDS, y compris l'UV et les ultrasons. Le rayonnement UV est actuellement considéré comme l'un des moyens les plus efficaces d'activer les radicaux avec la longueur d'onde la plus couramment utilisé étant 254nm comme suit :



Le phenacetin a été dégradé par le processus PDS/UV avec un taux de dégradation de 96.3% après 30min à pH 7 à une longueur d'onde 254nm [Gao et al., 2021].

### c) Activation catalytique

Les métaux de transition, ainsi leurs oxydes peuvent également activer le PDS et le PMS par le transfert d'un électron formant ainsi les radicaux sulfates, le fer et le cuivre sont les métaux les plus étudiés, selon la littérature à cause de leur préparation est simple et économique.



### d) Activation électronique

Les radicaux sulfates peuvent être générés par l'activation de PDS par des matériaux à base de carbone, suivant la conduction électronique.



### e) Activation par ozone

L'ozone est un oxydant puissant. Son couplage avec le persulfate mène à une efficacité supérieure du processus d'oxydation. Pour la réaction du PS activé par O<sub>3</sub>, Qiao et al., 2019 ont

utilisé  $2,5\text{mmol.L}^{-1}$  de PS pour dégradé  $0,2\text{g.L}^{-1}$  de nitrobenzène, le taux de dégradation a atteint 90,59% dans les conditions  $60\text{mg.L}^{-1}$  de vitesse de gaz  $\text{O}_3$  et pH 10 pendant 30min.

## II.6. Traitement des eaux usées par les persulfates

L'industrie textile est considérée comme un secteur de production de colorants de premier plan [Paul SA et al.,2012]. L'utilisation de divers types de couleurs en plus des substances chimiques dans les processus de teinture génère des eaux usées avec des caractéristiques uniques telles que le pH, la couleur et la composition.

Plusieurs techniques avancées dans des études récentes ont été rapportées pour le traitement des eaux usées contenant des colorants azoïque [Chakma,S et al.,2017]. Ce processus crée fondamentalement des radicaux sulfates ( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ) [Rahdar.S et al.,2018]. Le persulfate activé est largement appliqué pour l'assainissement de l'environnement car les radicaux produits réagissent facilement avec les composés organiques par minéralisation complète ou partielle. Il a été démontré que pour une concentration initial de colorant ( $[\text{AB}_{92}]_0 = 100\text{mg.L}^{-1}$ ), le persulfate élimine 65,5% de DCO.

## II.7. Traitement des margines par les persulfates

L'ajout de peroxodisulfate de potassium dans le traitement de la margine est bénéfique pour la dégradation et la minéralisation car celui-ci produit des radicaux sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) qui sont des espèces oxydantes puissantes qui réagissent ensuite avec  $\text{H}_2\text{O}$  pour libérer les radicaux  $\text{OH}\cdot$  qu'à leur tour sont responsables de la dégradation de la matière organique. Iboukhoulef et al., 2019, ont trouvé un taux d'abattement en composés phénoliques et en DCO de 83% et 98% en activant les PS par l'ozone en présence d'un oxyde à pH=12 au bout de 30min de dégradation.

### III- Méthodologie des plans d'expériences

#### III.1. Définitions

La méthodologie de la recherche expérimentale appelée communément plans d'expériences est préconisée afin d'optimiser l'organisation des essais. L'objectif de cette méthodologie qui obéit à des règles mathématiques strictes est d'obtenir un maximum d'informations avec un minimum d'expériences [Boudissa, 2009].

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

- **Facteur**

Un facteur est une grandeur physique ou chimique, modifiable ou contrôlable par l'expérimentateur et qui peut avoir une influence sur la réponse [Iboukhoulef, 2014]. La valeur donnée à un facteur pour réaliser une expérience est appelée niveau, le concept fait généralement varier le facteur entre deux niveaux : un niveau bas (-1) et un niveau haut (+1).

- **Réponse**

Une réponse est la grandeur physique observée dans l'étude d'un phénomène, la valeur d'une réponse ne peut être modifiée que de manière indirecte en variant les facteurs.

- **Variables codées**

Comme les variables naturelles ne peuvent pas toutes être exprimées dans le même système d'unités, la comparaison de leurs effets est quasi-impossible. Pour cela elles sont transformées en variables codées sans dimensions.

Soit A, la variable naturelle dont les niveaux bas (A-) et haut (A+) correspondent aux variables normées (-1) et (+1) respectivement. La valeur centrale au milieu du domaine est :

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

On introduit également la notion de pas :

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

Le passage des variables naturelles A aux variables codées, notées X, est donné par :

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

- **Matrice d'expériences**

Une matrice d'expériences, toujours écrite sous forme codée ou normée, représente l'ensemble des expériences à réaliser. Elle comprend N lignes correspondant à N expériences à réaliser et k colonnes correspondant à k facteurs à faire varier.

- **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 réelles. 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 pas de risque.

- **Méthodologie**

L'objectif des plans d'expérience est défini en fonction des informations que nous désirons obtenir. Les objectifs sont classés en cinq catégories :

1. Recherche exploratoire,
2. Criblage de facteurs (screening),
3. Etude quantitative de facteurs,
4. Etude quantitative des surfaces de réponses,
5. Etude des Mélanges.

Quelque soit la stratégie adoptée, 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 et du plan d'expériences puis l'expérimentation).

### **III.2. Criblage de facteurs (screening)**

La technique de criblage permet de déterminer rapidement parmi les facteurs potentiellement influents sur une réponse donnée ceux qui le sont réellement.

Les matrices de Hadamard sont les matrices les plus utilisées pour le criblage des facteurs. Dans ces matrices, les niveaux des facteurs ne prennent généralement que deux niveaux distincts notés -1 et +1 en variables codées. Elles permettent d'estimer le "poids" de chaque facteur. La variance de l'estimation de chaque facteur est donnée par la relation :

$$Var(b_j) = \sigma^2/N$$

- $\sigma^2$  : est la variance de la réponse.
- N: le nombre d'expériences à réaliser.
- $b_j$ : l'estimation du poids du facteur j.

Pour K facteurs à deux niveaux, le nombre d'expériences N à réaliser est un multiple de 4 et doit satisfaire la condition :

$$N \geq K+1$$

L'algorithme de construction d'une matrice de Hadamard à K facteurs et N expériences est le suivant :

- Ecrire la première ligne ou la première colonne (Annexe 1).
- Les autres lignes ou colonnes sont générées par permutation circulaire à droite,
- On s'arrête à la (N-1)<sup>ème</sup> ligne.
- La dernière ligne ne comporte que des (- 1) puis supprimer les colonnes superflues.

### III.3. Plans d'expériences pour surfaces de réponses (MSR)

La méthodologie des surfaces de réponses, souvent utilisée à la suite d'un screening, vise à déterminer les conditions expérimentales optimales. Cet outil est souvent basé sur un modèle du second ordre permet de calculer, en chaque point du domaine expérimental d'intérêt, la valeur de la réponse avec une précision au moins égale à celle qu'on obtiendrait si l'on faisait l'expérience [Goupy, 2001]. Les surfaces de réponse permettent d'analyser le processus, de le modéliser et enfin de déterminer les conditions optimales.

Parmi les différents types de plans des surfaces de réponses couramment utilisés, nous citons : les matrices composites centrées, les matrices de Doehlert, les matrices de Box- Benhken et les matrices hybrides. Dans ce travail, nous avons choisi un plan composite centré.

#### III.3.1. Plan composite centrée

Le plan composite centré, qui est un plan de surface de réponse, consiste à réaliser les expériences du plan factoriel complet, complété par des essais au centre du domaine, en étoiles et des points tests. Le nombre total d'expériences N à réaliser est :

$$N = N_F + N_\alpha + N_0 = 2^k + 2K + N_0$$

-  $N_f$  essais du plan factoriel complet : les facteurs ne peuvent prendre que deux niveaux distincts notés -1 et +1 en variable codées. Le nombre d'expériences à réaliser est  $N = 2^K$ . Les points expérimentaux sont aux sommets du domaine d'étude ( $N_f = 2^k$ ),

-  $N_\alpha$  des points axiaux (en étoile) qui sont situés à la même distance ( $\pm \alpha$ ) du centre du domaine d'étude ( $N_\alpha = 2k$ ). Dans le cas d'un domaine cubique ( $\alpha = 1$ ) et pour la géométrie sphérique ( $\alpha = (N_f)^{1/4}$ );

-  $N_0$  points au centre du domaine d'étude ( $N_0$ ).

### ➤ Définition de ou des objectif(s) de l'étude

L'objectif visé lors de cette étude de surface de réponse est de:

- Optimiser (maximiser/minimiser) une ou plusieurs réponses,
- Trouver un compromis satisfaisant entre plusieurs réponses et donner une cartographie de la variation d'une réponse dans un plan.

La recherche d'un optimum nécessite généralement d'avoir délimité, au préalable, une zone probable de variation des paramètres qui apportent une solution au problème. C'est pourquoi, une étude préliminaire des effets des facteurs (criblage ou étude quantitative) est souvent nécessaire et permet parfois d'apporter des premiers éléments de réponse.

### ➤ Modèle mathématique

Le modèle mathématique postulé pour un plan composite centré est un polynôme du second degré avec interactions. Il est donné par :

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^K b_i X_i + \sum_{i=1}^K b_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{K-1} \sum_{j=i+1}^K b_{ij} X_i X_j$$

Où,  $X_i$ ,  $X_j$  représentent les variables codées,  $b_0$ ,  $b_i$  ( $i = 1, 2, \dots, k$ ),  $b_{ii}$  ( $i = 1, 2, \dots, k$ ) et  $b_{ij}$  ( $i = 1, 2, \dots, k-1$ ;  $j = 2, 3, \dots, k$ ) sont respectivement les coefficients de régression pour les termes d'ordonnée à l'origine, linéaire, quadratique et d'interaction.

### ➤ Matrices d'expériences

Le domaine expérimental dans les surfaces de réponses peut être de forme cubique, sphérique ou même quelconque. Généralement, on utilise un domaine expérimental cubique lorsque la région à

étudier est bornée par des contraintes individuelles. Dans les matrices sphériques, les points expérimentaux sont disposés sur une sphère.

➤ **Points au centre du domaine**

Il est toujours nécessaire dans l'étude des surfaces de réponses de réaliser des expériences au centre du domaine qui permettront de :

- Avoir certaines propriétés comme l'orthogonalité, l'isovariance par rotation et la précision uniforme.
- Obtenir une information sur la variabilité de la réponse expérimentale (estimation de la variance expérimentale)
- Tester la validité du modèle postulé.

➤ **Isovariance par rotation**

La fonction de variance dépend des coordonnées du point pour lequel la valeur de la réponse est calculée. Nous ne pouvons pas comparer les valeurs calculées au point A et au point B si les variances en ces points sont différentes.

Une première approche consiste à rendre l'erreur de prédiction identique pour tous les points situés à égale distance du centre du domaine, c'est-à-dire rendre la fonction de variance indépendante de l'orientation.

### III.4. Validation du modèle

Trois tests sont nécessaires pour la validation du modèle ; les valeurs des coefficients de déterminations et ajustés qui doivent être proches de l'unité, le test de Student et l'analyse de variance (ANOVA). Cette dernière consiste à comparer à l'aide d'un test F la somme des carrés des écarts due uniquement à la régression (ou modèle), avec la somme des carrés des résidus. On définit :

- La variation due à la liaison linéaire :  $SCEL = \sum (y_{calc} - y_{moy})^2 = \sum (y_{calc} - b_0)^2$

**SCEL** se lit : "somme des carrés des écarts dues à la liaison".

- La variation résiduelle :  $SCER = \sum (y_{exp} - y_{calc})^2 = \sum (e_i)^2$

**SCER** se lit : "somme des carrés des écarts des résidus".

- La variation totale :  $STCE = SCEL + SCER$

**STCE** se lit : " somme totale des carrés des écarts".

On définit de plus un "carré moyen" qui est le quotient d'une somme de carrés par son degré de liberté.

Le tableau d'ANOVA se présente comme suit :

Variation due à	Somme des carrés	ddl	Carré moyen	F
Liaison	SCEL	p-1	$CML = \frac{SCEL}{p-1}$	$F_{obs} = \frac{CML}{s^2}$
Résidus	SCER	N-p	$s^2 = \frac{SCER}{N-p}$	
Totale	SCET	N-1		

Le test F permet alors de comparer pour un risque fixé à l'avance le  $F_{obs}$  que l'on a calculé dans le tableau précédent avec un  $F_{(critique)}$  lu dans la table de Fisher-Snedecor avec (p-1) et (N - p) degrés de liberté.

## **PARTIE B : Matériels et méthodes**

Dans cette seconde partie, on décrit les différentes méthodes expérimentales utilisées pour la dégradation des composés phénoliques des margines.

## I. Origine des margines utilisées

Les margines utilisées ont été prélevées d'une huilerie à chaîne continue sise à Tizi-Rached dans la wilaya de Tizi-Ouzou, durant la campagne oléicole 2021-2022. Les échantillons sont filtrés puis stockés dans des bouteilles en plastique (1L) au frais et à l'abri de la lumière jusqu'à leur utilisation.

## II. Méthodes expérimentales

### 1- Caractérisation de la margine

La caractérisation physico-chimique des margines est basée sur l'étude des paramètres suivants : pH, conductivité, turbidité, teneur en matières en suspension, teneur en matières sèches, teneur en cendres, teneur en matières volatiles et teneur en composés phénoliques.

- **Acidité**

Le pH ou le potentiel hydrogène permet d'évaluer la concentration de l'ion hydrogène dans une solution. Cette grandeur mesure le caractère acide ou basique d'une solution aqueuse. Le pH des margines a été déterminé à l'aide d'un pH-mètre de paillasse HANNA INSTRUMENT. L'étalonnage de l'appareil a été fait avec des solutions tampons. Le procédé consiste à introduire la sonde du pH-mètre dans un bécher contenant 50 ml de margines et lire ensuite la valeur.

- **Conductivité**

La conductivité électrique est utilisée comme diagnostic de la salinité des produits organiques. Elle permet de mesurer la concentration en ions de la phase liquide d'un substrat en utilisant la propriété d'une solution aqueuse à conduire l'électricité proportionnellement à sa concentration en ions. La conductivité des margines étudiées a été déterminée à l'aide d'un conductimètre de type WWT cond1970i.

- **Turbidité**

La turbidité désigne la teneur d'une eau en particules en suspension. La turbidité a été mesurée en unités de turbidité néphalométriques (NTU) à l'aide d'un turbidimètre. Cet instrument envoie un rayon lumineux (rayon incident) à travers un échantillon d'eau ensuite mesure l'intensité de la lumière dispersée à un angle de 90° par rapport au trajet de la lumière incidente. La turbidité est déterminée à l'aide d'un turbidimètre de marque EUTECH Instrument TN-100. Après l'avoir étalonné avec de l'eau distillée et le rincer avec la margine, la cuve de mesure a été remplie avec l'échantillon, une lecture a été effectuée.

- **Teneur en matière en suspension (MES)**

Les matières en suspension sont déterminées par centrifugation d'un volume de 20 ml de margines à 2500 tours/mn pendant 20 minutes. Le culot est mis dans une coupelle en porcelaine

préalablement pesée puis séchée à l'étuve à 105°C pendant 24 heures. La différence entre le poids de l'échantillon séché et celui de la coupelle détermine le taux de MES. Il est exprimé en g/l. Dans le but de vérifier la reproductibilité, l'expérience est répétée 3 fois.

- **Teneur en matière sèche (MS)**

La matière sèche représente le produit résultant de la déshydratation d'un composé solide ou liquide. A l'aide d'une balance, la masse du creuset vide est pesée  $m_0$ . Par la suite 10 ml de margine est introduite, l'ensemble est mis dans une étuve à 105°C pendant 24h. La détermination de la matière sèche est donnée par la relation ci-dessous. Dans le but de vérifier la reproductibilité, l'expérience est répétée 3 fois.

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

MS: matière sèche en g/l.

$m_0$  : masse du creuset vide en g.

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

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

- **Teneur en cendres**

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

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

C: teneur en cendres (g/l).

$m_0$ : masse du creuset vide (g).

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

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

- **Teneur en matière volatile (MV)**

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

- **Teneur en composés phénoliques**

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

phosphomolybdique ( $H_3PMO_{12}O_{40}$ ). En milieu basique, le réactif de Folin-Ciocalteu oxyde les composés phénoliques. Le produit de la réduction de deux acides est un mélange bleu d'oxyde de tungstène et de molybdène. L'intensité de la coloration est proportionnelle à la quantité des composés phénoliques présents dans l'échantillon. L'absorbance est mesurée à 751 nm. Le spectrophotomètre utilisé est de type SHIMADZU UV- 1800. Le compartiment échantillon est doté de cellule en quartz de 1cm d'épaisseur. Le principe de cette méthode est le suivant :

- Prélever 0,5 ml de l'échantillon qu'on mettra dans des tubes à essais,
- Ajouter 10 ml d'eau distillée puis on agite pour homogénéiser,
- Ajouter 0,5 ml de réactif de Folin-Ciocalteu,
- Après 3 minutes, ajouter 1 ml d'une solution de carbonate de sodium saturée à 20%,
- Laisser incuber pendant une demi-heure à température ambiante et à l'abri de la lumière,
- Pour le blanc on procède de la même manière, à la place de 0,5 ml de 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 référant à la courbe d'étalonnage tracée avec l'acide gallique (Annexe 2).

## **2. Traitement des margines**

Le procédé d'oxydation avancée, fait intervenir un certain nombre de facteurs expérimentaux qui affectent la dégradation et favorisent la minéralisation. Dans ce travail, nous avons choisi la méthode de plan d'expériences afin d'enrichir les résultats expérimentaux. Cette méthodologie repose sur la mise en place d'une situation particulière qui comporte autant de ligne que d'expériences et autant de colonnes que de variables. On obtient ainsi une matrice représentant un tableau où chaque point de la matrice d'expérience correspond à un point du plan d'expérimentation. Le processus est alors représenté par un modèle empirique polynômial qui nous permettra d'écrire les réponses en fonction des facteurs indépendants choisis.

### **2.1. Dispositif expérimental**

Les tests d'oxydation des margines ont été réalisés dans un réacteur en verre (figure II.1), de capacité de 500 ml, équipée d'une double enveloppe dans laquelle circule de l'eau provenant d'un bain thermostaté qui permet de maintenir la température de la solution constante durant l'expérience. L'homogénéisation est assurée grâce à une agitation magnétique à une vitesse de 200 tr/mn.

Le montage expérimental du traitement des margines est donné dans la figure II.1 :



**Figure II.1:** Montage expérimental de traitement des margines par AOP

### ➤ Mode opératoire

A 100 ml de margines, on rajoute une quantité bien précise de peroxosulfate activé de plusieurs manières (par chaleur, par ozonation, par UV et par un métal de transition).

Les échantillons à analyser sont prélevés au cours de la réaction, le suivi de la dégradation des margines a été fait par la détermination du taux d'abattement en composés phénoliques, donné par la formule :

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

Avec :

$C_0$  : concentration initiale en g/l,

$C$  : concentration finale en g/l,

$Y$  : taux d'abattement en (%).

## 2.2.Activation des persulfates

### ➤ Activation catalytique $S_2O_8^{2-}/Cu(II)$

Cette méthode consiste à activer les persulfates avec un métal de transition. Dans notre travail, nous avons choisi le cuivre (II). A un volume de 100 mL de margines diluée, à une température de 30°C, on ajoute 10mL de peroxosulfate (oxydant) à 0,1g.L<sup>-1</sup> puis 10mL de Cu(II)

à  $0,5\text{g.L}^{-1}$ . L'ensemble est mis sous agitation magnétique pendant 30mn. Des prélèvements ont été effectués pour l'analyse des composés phénoliques.

➤ **Activation par l'ozone  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{O}_3$**

L'activation par ozonation est basée sur l'utilisation d'un générateur d'ozone. L'ozone est un puissant oxydant capable d'oxyder les polluants organique. A un volume de 100mL de margines diluée, à une température de  $30^\circ\text{C}$ , on ajoute 10mL de peroxosulfate (oxydant) à  $0,1\text{g.L}^{-1}$  et on place la pipette de générateur dans la cellule contenant les margines. L'ensemble est mis sous agitation magnétique pendant 30mn. Des prélèvements ont été effectués pour l'analyse des composés phénoliques.

➤ **Activation par photolyse  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$**

La lampe UV de source lumineuse a été appliquée dans l'activation des persulfates pour éliminer efficacement les polluants organiques. A un volume de 100mL de margines diluée, à une température de  $30^\circ\text{C}$ , on ajoute 10mL de peroxosulfate (oxydant) à  $0,1\text{g.L}^{-1}$ . L'ensemble est mis sous agitation magnétique pendant 30mn. Des prélèvements ont été effectués pour l'analyse des composés phénoliques.

➤ **Activation thermique  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{chaleur}$**

A la température ambiante, le persulfate est stable et sa dégradation est lente [Petri et al.,2011c]. Dans le but de confirmer l'effet de la température, des expériences ont été menées à des températures allant de  $30^\circ\text{C}$  à  $60^\circ\text{C}$ . A un volume de 100mL de margines diluée, à une température précise, on ajoute 10mL de peroxosulfate (oxydant) à  $0,1\text{g.L}^{-1}$ . L'ensemble est mis sous agitation magnétique pendant 30mn. Des prélèvements ont été effectués pour l'analyse des composés phénoliques.

## **PARTIE C : RESULTATS ET DISCUSSION**

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons présenté les résultats de la caractérisation des margines, l'ensemble des conclusions des tests préliminaires réalisés afin de sélectionner le système de dégradation ainsi que le niveau des facteurs ayant une influence sur l'abattement des composés phénoliques des margines.

La deuxième partie est consacrée à la modélisation et l'optimisation avec la méthode des plans d'expérience.

### III. Résultats et discussions

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons présenté les résultats de la caractérisation des margines, l'ensemble des conclusions des tests préliminaires réalisés afin de sélectionner le système de dégradation ainsi que le niveau des facteurs ayant une influence sur l'abattement des composés phénoliques des margines.

La deuxième partie est consacrée à la modélisation et l'optimisation avec la méthode des plans d'expérience.

#### III.1. Caractérisation physico-chimique des margines

La caractérisation des margines étudiées a été effectuée par l'étude des paramètres suivants : le pH, la conductivité, la turbidité, la teneur en matière en suspension, la teneur en matière sèche, teneur en cendres, teneur en matières volatiles et la teneur en composés phénoliques. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau III.1.

Tableau III.1:Caractérisation des margines.

Paramètre	Unité	Valeur
pH	-	4,6
Conductivité	mS.cm <sup>-1</sup>	7,04
Turbidité	NTU	54
Teneur en matière sèche	g.L <sup>-1</sup>	33,5
Teneur en cendres	g.L <sup>-1</sup>	6
Teneur en matière volatiles	g.L <sup>-1</sup>	27,5
Teneur en composés phénoliques	Eq g d'AG.L <sup>-1</sup>	3,726

Après analyse des résultats reportés dans le tableau ci-dessus, nous constatons que l'effluent est acide (pH = 4,6). Cette valeur enregistrée se trouve dans la fourchette citée dans la littérature (3 à 5,5) [Cabeci et al.2016,Azzam.2018, Bampolioutas et al.2019].

La composition minérale des margines présentent une forte charge saline due particulièrement aux chlorure de sodium, liée à la richesse naturelle des olives en sels minéraux. Ceci pourra expliquer la valeur élevée de la conductivité électrique (7,045mS.cm<sup>-1</sup>). Cette valeur est proche de celle trouvée dans la littérature (7.47mS.cm<sup>-1</sup>) [Sébaoui. 2018].

La turbidité de la margine étudiée vaut 54NTU, cela est due aux particules en suspensions qui y sont présentes.

La teneur des margines en matières sèche et volatile sont respectivement de l'ordre de  $33,5\text{g.L}^{-1}$  et  $27,5\text{g.L}^{-1}$ . La matière volatile représente 82% de la matière sèche ce qui confirme la nature organique des margines.

La teneur en composés phénoliques est de l'ordre de  $3,726\text{g.L}^{-1}$ . Cette valeur se situe dans la fourchette donnée par plusieurs auteurs [ $1,2\text{g.L}^{-1}$ . Garcia et al.2000] et [ $16,5\text{g.L}^{-1}$ . Iboukhoulef et al.2013]. Ces composés phénoliques ont un pouvoir antimicrobien qui limite toute biodégradation naturelle entraînant une perturbation plus au moins importante de tout l'écosystème.

### III.2. Test préliminaires

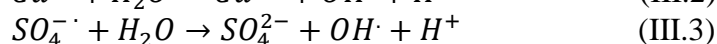
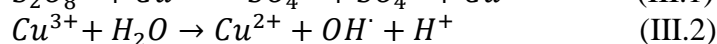
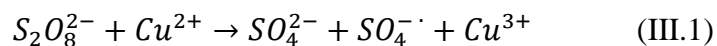
Les radicaux hydroxyles ont fait l'objet de nombreuses études dans le traitement des rejets [Iboukhoulef 2019], dans ce travail, nous avons choisi d'utiliser les radicaux sulfates. Ces derniers, sont plus efficaces que les radicaux hydroxyles dans l'oxydation des composés organiques. Ils ont un potentiel redox plus élevé (2,5-3,1V), une demi-vie plus longue (30-40  $\mu\text{s}$ ) et une plus grande sélectivité par rapport aux radicaux hydroxyles (1,89-2,72V ;  $10^{-3}\mu\text{s}$ ) [Wang et Wang.2017].

Dans cette partie, nous allons présenté l'ensemble des résultats liés aux expériences réalisées afin de choisir le mode d'activation des ions persulfates et de sélectionner les paramètres qui pourraient avoir une influence sur le taux d'abattement des composés phénoliques.

Rappelons que, les radicaux sulfates ( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ) peuvent être générés par différentes méthodes d'activation du persulfate (PS ou  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ). Nous avons testé quatre modes d'activation des ions persulfates :

#### III.2.1. Activation catalytique (PS/Cu(II))

Le cuivre  $\text{Cu}^{2+}$  a été choisi et utilisé pour dégradation catalytique des composés phénoliques des margines. Il a été prouvé qu'il possède une haute efficacité en tant que réactifs de type Fenton [Peng J ; Lu X.2018]. Ce système a indiqué que  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  pourrait être activé par  $\text{Cu}^{2+}$  pour former le radical sulfate et l'ion  $\text{Cu}^{3+}$ . Ce dernier est instable, il conduit à la formation des radicaux hydroxyles [Peng J ; Lu X.2018] selon les réactions :



En plus des radicaux sulfates formés, les réactions III. (2-3) conduisent à la formation des radicaux hydroxyles [Fuwei sun 2022].

### III.2.2. Activation par photolyse (PS/UV)

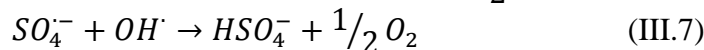
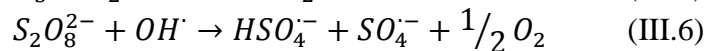
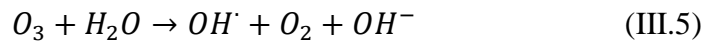
Les persulfates peuvent être activés par la lumière UV. Ces rayonnements, par la scission homolytique de la liaison O-O, forment les radicaux sulfates selon la réaction :



La longueur d'onde la plus utilisée est 254nm [Laura.W, Metzke.K.2016].

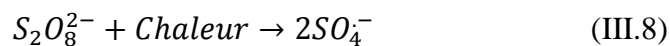
### III.2.3. Activation par O<sub>3</sub> (PS/O<sub>3</sub>)

Avec la présence de l'ozone (O<sub>3</sub>) dans la solution de S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>, il serait possible d'augmenter la teneur en OH<sup>·</sup>, puis conduire à la production de SO<sub>4</sub><sup>·-</sup> par activation de S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> [S.S.Abu Amr. 2014]. En tant que produit du à l'auto-décomposition de O<sub>3</sub> dans l'eau, OH<sup>·</sup> pourrait conduire à la génération de SO<sub>4</sub><sup>·-</sup> et HSO<sub>4</sub><sup>·-</sup> améliorant ainsi la capacité d'oxydation des composés phénoliques [Iboukoulef et al. 2019].



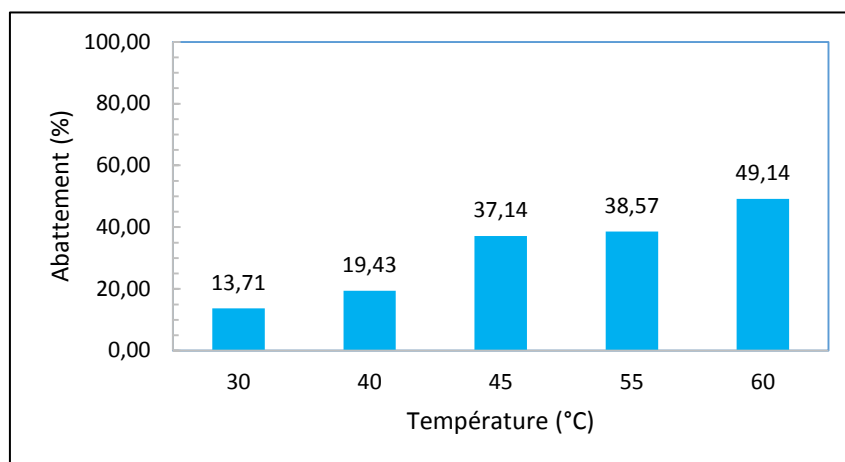
### III.2.4. Activation thermique (PS/chaueur)

Les persulfates forment deux radicaux sulfates par scission de la liaison peroxyde résultant de l'absorption d'énergie thermique. L'énergie d'activation de la réaction est de 119-129 KJ.mol<sup>-1</sup>, 134-139 KJ.mol<sup>-1</sup> et 100-116 KJ.mol<sup>-1</sup> dans les conditions neutre, basique et acide respectivement [Laura.W, Metzke.K.2016].



Afin d'évaluer l'efficacité de la thermo activation du PS, des expériences ont été réalisées à 30, 40, 45, 55 et 60°C. Les résultats obtenus ne montrent aucune variation sensible pour le rapport C/C<sub>0</sub> en fonction du temps au-delà d'un temps de dégradation de 5 minutes. En revanche, un taux de dégradation maximum de 49,14% est obtenu à 60°C au bout de 5 minutes

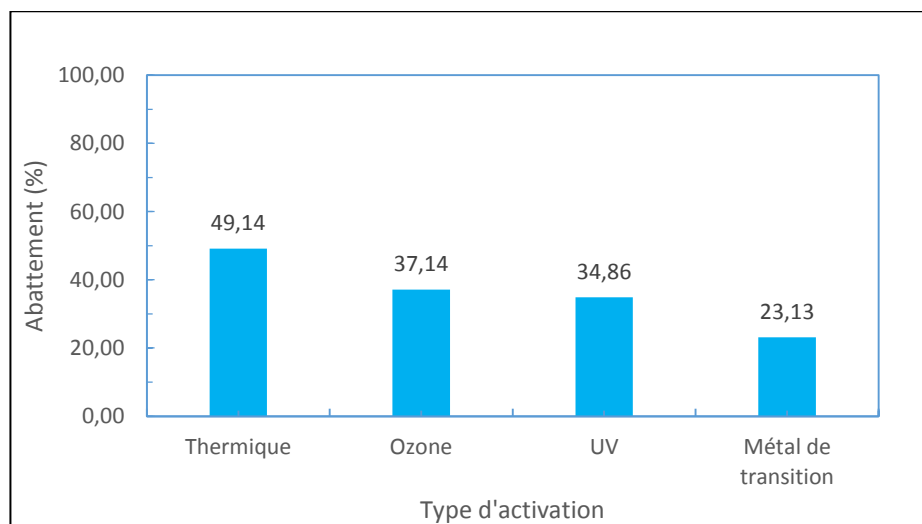
de dégradation seulement. Ce taux est 3 fois plus grand que celui trouvé à 30°C dans les mêmes conditions (figure III.1). Ce résultat serait attribué à la thermo-activation des PS par la chaleur (équation III.5).



**Figure III.1.** Activation thermique des persulfates  
[S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>] = 0.1 g/L, pH=4.6, agitation magnétique, t= 5 mn, T= 30, 40, 45, 55 et 60°C.

L'activation thermique des persulfates pour la dégradation des polluants organiques a été étudié précédemment [Devi et al.2016 ; Matzek et Carter.2016 ; Wang et Wang.2018]. Ces travaux ont montré que le système réactionnel activé thermiquement est généralement maintenue entre 40 et 80°C. Une température basse limitera la génération de SO<sub>4</sub><sup>-</sup> et empêchera une oxydation supplémentaire, tandis qu'une température trop élevée augmentera la consommation d'énergie.

Fan et al, 2015 ont montré que le sulfamethazine a été dégradé à 100% avec une température de 50°C pendant 150 min tandis que Norzaee et al, 2018 ont obtenu une dégradation de 98% de la pénicilline G a une température de 80°C pendant 75min.



**Figure III.2.** Comparaison entre les méthodes d'activation des persulfates par la chaleur (60°C), par ozonation, par UV et par un métal de transition :  $[S_2O_8^{2-}] = 0.1$  g/L, pH=4,6 ; t= 5 mn, agitation magnétique, T= 30°C.

Après avoir choisi la meilleure température de dégradation, nous allons comparer l'activation thermique des persulfates avec l'activation par l'ozone (O<sub>3</sub>), par l'UV et par le cuivre. Les taux d'abattement obtenus pour un maximum de dégradation sont illustrés dans la figure III.2.

L'analyse de cette figure montre que l'élimination des composés phénoliques, qui n'était que de 23,13% avec une activation catalytique, passe à 34,86% en activant les persulfates par l'UV puis à 37,14% en utilisant l'ozone comme activateur.

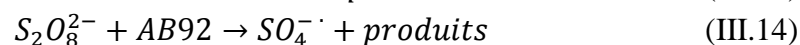
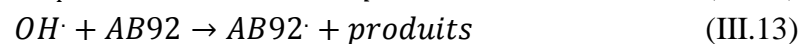
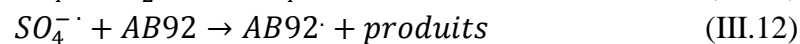
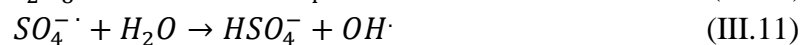
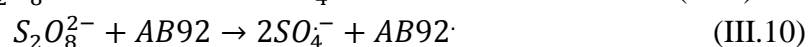
Le taux de dégradation obtenu en chauffant à 60°C est le plus important, il vaut le double de la valeur trouvée dans le cas d'une activation avec le cuivre. Une augmentation de 52,93% a été trouvée (figure III.3).



**Figure III.3.** Aspects des margines avant et après dégradation par plusieurs systèmes.

Une élimination des composés phénoliques est obtenue avec tous les systèmes d'activation choisis. Le taux le plus élevé a été trouvée avec une activation thermique qui peut être attribuée à une plus grande production de radicaux sulfates. Ces derniers vont probablement participer dans la décomposition des composés phénoliques via l'abstraction d'hydrogène affectant les doubles liaisons et le transfert d'électrons.

Ahmadi et al, 2019 ont suivi la dégradation du colorant AB92 par le PS activé thermiquement, des résultats similaires ont été obtenu, le mécanisme proposé est à la base des équations (III.9-III.14), le PS pourraient réagir directement avec l'AB92 pour générer des radicaux sulfates, ce qui entraîne la décomposition progressive de l'AB92. Les radicaux libres générés peuvent provoquer une série de réactions en chaîne dans la production de radicaux et des attaques sur les molécules d'AB92, ce qui entraîne la dégradation de l'AB92 comme suit :



Par conséquent, la dégradation des composés phénoliques est affectée d'une manière significative par les radicaux sulfates issus d'une activation thermique à 60°C. Dans la deuxième partie de ce travail et afin d'améliorer cette dégradation, nous avons choisi de combiner l'activation thermique avec l'activation catalytique.

### III. 3. Criblage des facteurs

Après les tests préliminaires qui nous ont permis de choisir le système d'activation des persulfates et le niveau des paramètres qui pourraient avoir une influence sur l'oxydation catalytique des composés phénoliques des margines, nous allons faire un criblage des facteurs.

On rappelle que la technique de criblage est une méthode qui permet de déterminer parmi un ensemble initial de facteurs supposés influents, ceux qui le sont réellement, donc il s'agit d'un procédé de sélection et de tamisage.

Les facteurs qui peuvent avoir une influence sur l'élimination des composés phénoliques des margines ainsi que leurs niveaux de variation sont regroupés dans le tableau III.2.

**Tableau III.2** : Domaine expérimental des facteurs

Facteur	Symbole		Niveau		Centre	Pas de variation
			bas	Haut		
[S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> ] (g/l)	Ox	X <sub>1</sub>	0,10	1	0,55	0,45
[Cu <sup>2+</sup> ] (g/L)	Cu	X <sub>2</sub>	0,10	0,50	0,30	0,20
Temps de traitement (min)	T	X <sub>3</sub>	5	30	17,50	12,50
Température (°C)	T	X <sub>4</sub>	30	60	45	15
pH	pH	X <sub>5</sub>	4,60	10,00	7,30	5,40

#### III.3.1.Stratégie du criblage

Dans le criblage, l'additivité est une hypothèse forte : on détermine donc le « poids » de chacun des facteurs et on considère qu'il n'y a pas d'interactions. Ainsi, le modèle mathématique utilisé est un modèle linéaire du 1er degré.

$$y_{calc} = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_4X_4 + b_5X_5$$

$y_{calc}$  : abattement théorique (calculé) par le modèle,

$b_j$  : coefficients du modèle.

### III.3.2. Plan et matrice d'expérience – résultats expérimentaux

Nous avons utilisé une matrice d' Hadamard. Comme le nombre de facteurs  $k = 5$ , le nombre d'expérience à réaliser serait de huit expériences. Le nombre de facteurs étant peu élevé, nous ne pouvons pas utiliser les outils d'aide à l'interprétation pour identifier les facteurs influents. Pour avoir une variance expérimentale, nous avons doublé le plan. La matrice d'expériences, construite par permutation circulaire à droite, le plan d'expérimentation ainsi que l'abattement en composés phénoliques sont donnés par le tableau III.3.

Dans le domaine expérimental étudié, l'abattement des composés phénoliques varie de 32,29 à 71,43%. Cette grande variation indique qu'un facteur au moins a un effet sur la réponse.

**Tableau III.3 :** Matrice d'expériences et plan d'expérimentation

N°	Variables codées					Variables réelles					Abattement ( $y_{\text{exp}}$ ) (%)
	X1	X2	X3	X4	X5	[ox]	[Cu(II)]	t	T	pH	
						g/L	g/L	mn	°C	-	
1	1	1	1	-1	1	1	0,5	30	30	10	39,43
2	1	1	1	-1	1	1	0,5	30	30	10	44,86
3	-1	1	1	1	-1	0,1	0,5	30	60	4,6	32,29
4	-1	1	1	1	-1	0,1	0,5	30	60	4,6	34,00
5	-1	-1	1	1	1	0,1	0,1	30	60	10	57,72
6	-1	-1	1	1	1	0,1	0,1	30	60	10	63,72
7	1	-1	-1	1	1	1	0,1	5	60	10	71,43
8	1	-1	-1	1	1	1	0,1	5	60	10	64,57
9	-1	1	-1	-1	1	0,1	0,5	5	30	10	36,00
10	-1	1	-1	-1	1	0,1	0,5	5	30	10	41,43
11	1	-1	1	-1	-1	1	0,1	30	30	4,6	64,86
12	1	-1	1	-1	-1	1	0,1	30	30	4,6	62,00
13	1	1	-1	1	-1	1	0,5	5	60	4,6	34,58
14	1	1	-1	1	-1	1	0,5	5	60	4,6	40,86
15	-1	-1	-1	-1	-1	0,1	0,1	5	30	4,6	48,57
16	-1	-1	-1	-1	-1	0,1	0,1	5	30	4,6	39,72

### III.3.3. Estimation des effets – analyse statistique des résultats

L'analyse statistique permet de déterminer les facteurs qui régissent sur le taux d'abattement ainsi que la signification de chaque effet. Le tableau de l'analyse statistique comprend les coefficients du modèle, l'erreur standard, les valeurs du test t de Student et le niveau de confiance des facteurs. Les estimations des effets  $b_j$ , les écart-types ainsi que le seuil de signification sont calculées par Excel et confirmé avec le logiciel Nemrodw [Mathieu D., 2007]. Les diagrammes ont été tracés avec le logiciel Nemrodw.

Pour identifier les facteurs influents, nous devons calculer l'écart-type, le t de Student [GOUPY, 2006], ils sont donnés par :

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

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

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

$\sigma$  est l'écart-type,

$N$  est le nombre d'expériences,

$P$  le nombre des constantes du modèle,

$e_i$  représente les résidus : il correspond à la différence entre la valeur expérimentale et la valeur calculée en utilisant le modèle.

On considère généralement que si le seuil de signification est inférieur à 5 %, le facteur est influent ou bien connaissant  $t_{\text{exp}}$  et le nombre de degrés de liberté (ddl), on compare  $t_{\text{exp}}$  au t critique donné par la table de Student.

*Si  $t_{\text{exp}} > t_{\text{crit}}$  le facteur est influent,*

*Si  $t_{\text{exp}} < t_{\text{crit}}$  le facteur est non influent.*

Un modèle théorique est d'autant proche des réponses expérimentales lorsque les coefficients de détermination et le coefficient d'ajustement sont proches de 1. Ils sont donnés par :

$$R^2 = 1 - \frac{\Sigma(y_{exp} - y_{calc})^2}{\Sigma(y_{exp} - b_0)^2}$$

$$R_A^2 = 1 - \frac{\frac{\Sigma(y_{exp} - y_{calc})^2}{N-p}}{\frac{\Sigma(y_{exp} - y_{moy})^2}{N-1}}$$

N : est le nombre d'expériences,

P : le nombre des constantes du modèle.

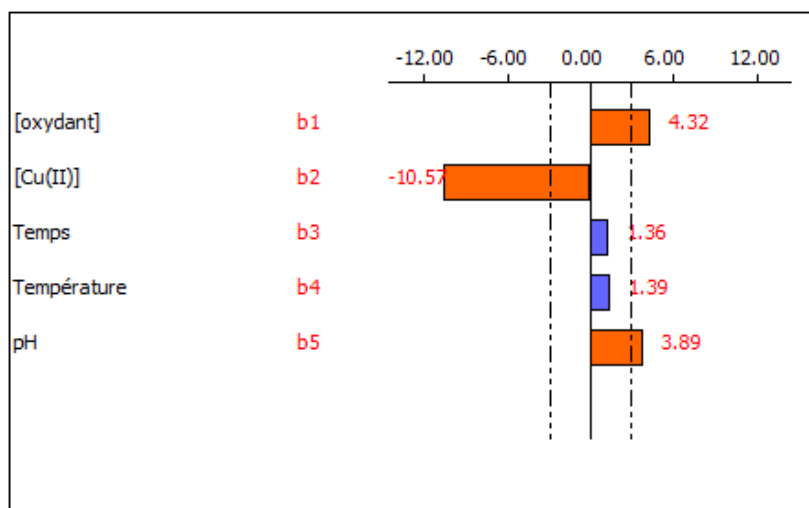
Les résultats des estimations des coefficients pour l'abattement en polyphénols sont représentés dans le tableau III.4.

**Tableau III.4** : Estimation et statistiques des coefficients

Facteur	Nom	Coefficient	Ecart-Type	t.exp.		Signif. %
	b0	48.503	1.287	37.70		< 0.01 ***
[S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> ]	b1	4.321	1.287	<b>3.36</b>	t <sub>Student</sub> (0.05; 10) = 2.22	0.726 **
[Cu <sup>2+</sup> ]	b2	-10.571	1.287	<b>8.22</b>		< 0.01 ***
t	b3	1.357	1.287	1.05		31.6
T	b4	1.393	1.287	1.08		30.4
pH	b5	3.893	1.287	<b>3.03</b>		1.28 *

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

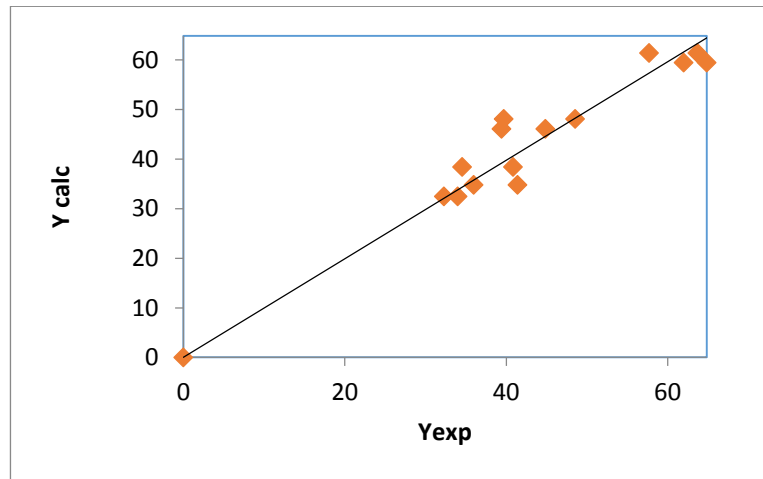
Contrairement au coefficient b<sub>2</sub>, les coefficients b<sub>1</sub>, b<sub>3</sub>, b<sub>4</sub> et b<sub>5</sub> sont positifs. Leurs influences est donc positive sur la dégradation des composés phénoliques. La concentration en cuivre influe de manière négative sur l'abattement des composés phénoliques. Les effets de ces facteurs montrent que l'effet de la concentration en cuivre est le plus élevé. Il est suivi par l'effet de la concentration en persulfates, du pH, de la température et enfin du temps de traitement (figure III.4).



**Figure III.4.** Etude graphique des effets sur l'abattement des composés phénoliques

Pour un risque  $\alpha$  de 5%, la valeur de  $t_{(0,05; 10)}$  donnée par la table de Student est égale à 2,22. Cette valeur est inférieure aux valeurs calculées de  $[Cu^{2+}]$ , [PS] et pH. Cependant, elle est supérieure à celles de la température et du temps de traitement (tableau III.4). Par conséquent, les facteurs qui ont un effet significatif sur la réponse sont la concentration en cuivre et en PS et le pH des marges. Ce sont les facteurs à retenir pour une étude d'optimisation.

Le coefficient de détermination est estimé à 0,90 indiquant ainsi une haute fiabilité du modèle dans la prévision de la dégradation des composés phénoliques. Ceci indique aussi que 90 % des résultats prédit sont fiables et que le modèle décrit bien les résultats. La valeur de  $R^2$  ajusté ( $R_A^2=0,850$ ) consolide le résultat précédent et confirme que le modèle représentatif est bon [Iboukhoulef, 2021]. La représentation graphique de l'abattement calculé en fonction des valeurs expérimentales, donnée par la Fig. III.5, montre que l'ajustement est satisfaisant.

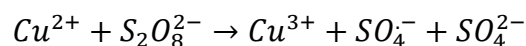


**Figure III.5.** Tracé des valeurs prédites en fonction des valeurs expérimentales

La concentration en persulfate [ $S_2O_8^{2-}$ ] joue un rôle important dans les processus d'activation en vue de traitement des différents polluants. L'augmentation de la concentration en PS entraîne une amélioration dans la dégradation des composés phénoliques des margines, ce qui pourrait être expliquée par l'augmentation de quantité de radicaux sulfates ( $SO_4^{\cdot-}$ ) générés dans le milieu réactionnel.

Des résultats similaires ont été rapportés dans la littérature, en effet, Dibène et al.2019, ont étudié la dégradation du paracétamol par la thermo activation du PS, la dégradation passe de 86 à 99% en 120minutes lorsque la concentration en PS passe de 5 à 8 mmole.

La réaction entre le  $Cu^{2+}$  et le persulfate dans les processus de traitement des polluants organiques conduit à la génération des radicaux sulfate ( $SO_4^{\cdot-}$ ) [X.Xu et al. 2008] comme suit :



Ces radicaux participeront dans la dégradation des composés phénoliques présents dans les margines.

La valeur du pH est un facteur important dans toutes les méthodes d'activation. Les substances actives d'oxydation utilisées auront des formes différentes à des valeurs de pH différentes. Dans les conditions acides, les principales substances actives d'oxydation est le  $SO_4^{\cdot-}$ , dans les conditions faiblement alcalines, les principales substances actives deviennent  $OH^{\cdot}$  Et elles seront transformées en  $O_2^{\cdot-}$  dans les conditions fortement alcalines [Huang et Huang, 2009].

L'augmentation du pH au-dessus de 8,5-9 peut provoquer une transition d'un processus d'oxydation dominé par  $\text{SO}_4^-$  à un processus d'oxydation dominé par  $\text{OH}^-$  [Criquet.J et al.2009].

#### IV. Optimisation de la dégradation des composés phénoliques

L'étude de criblage a montré que les facteurs influençant la dégradation des margines dans l'ordre décroissant de leur effet sur l'abattement des composés phénoliques sont : la concentration en cuivre  $[Cu^{2+}]$ , la concentration en oxydant  $[S_2O_8^{2-}]$  et le pH du milieu.

Cette deuxième partie consiste à optimiser ces facteurs et, par conséquent, modéliser l'abattement des composés phénoliques dans le domaine expérimental étudié. Il existe plusieurs plans de modélisation. Nous avons choisi la méthodologie des surfaces de réponse basée sur la matrice composite centrée à trois niveaux. Ce modèle comprend 10 termes : 01 terme constant, 03 termes linéaires, 03 termes quadratiques et 03 termes d'interaction.

##### IV.1. Domaine de variation des facteurs

L'étude des surfaces de réponses permet de calculer en chaque point du domaine expérimental d'intérêt la valeur de la réponse avec une précision au moins égale à celle qu'on obtiendrait si l'on faisait l'expérience. L'étude de criblage nous a permis de fixer la température à 60°C et le temps à 30mn. Dans cette étude, les facteurs à prendre à compte sont

- La concentration en oxydant  $[S_2O_8^{2-}]$ ,
- La concentration en catalyseur  $[Cu(II)]$ ,
- Le pH.

Le domaine de variation de chaque facteur est reporté dans le tableau IV.1.

**Tableau IV.1** : Domaine expérimental des facteurs

Facteur	Symbole		Niveau		Centre	Pas de variation
	réel	codé	bas	Haut		
$[S_2O_8^{2-}]$ (g/l)	ox	$X_1$	0.10	1	0.55	0.45
$[Cu^{2+}]$ (g/L)	Cu	$X_2$	0.10	0.50	0.30	0.20
pH	pH	$X_3$	4.60	10.00	7.30	5.40

##### IV.2. Matrice d'expérience

La matrice d'expérience choisie est une matrice composite centrée. Le domaine expérimental est cubique. Les points seront disposés sur un cube.

Le nombre d'expériences à réaliser est :

$$N = N_f + N_\alpha + N_0$$

Le nombre de facteurs à étudier étant 3, nous aurons :

$$N_f = 2^3 = 8 \text{ points factoriels,}$$

$$N_\alpha = 2 * 3 = 6 \text{ points axiaux,}$$

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

Donc le nombre d'expériences à réaliser sera de :

$$N = 2^3 + 2 * 3 + 4 = 18 \text{ expériences.}$$

Afin de vérifier la validité du modèle postulé [Goupy.2006], nous avons ajouté à cette matrice 4 points tests répartis uniformément dans le domaine expérimental. Dans l'ensemble, nous aurons au total 22 expériences à réaliser. La matrice d'expérience, le plan d'expérimentation ainsi que les résultats du taux de dégradation des composés phénoliques ont été regroupés dans le tableau IV.2.

### IV.3. Modèle mathématique

Pour traduire la dépendance de l'abattement des composés phénoliques des margines des facteurs choisis, nous avons utilisé un modèle polynomial du second degré :

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_1X_1^2 + b_2X_2^2 + b_3X_3^2 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3$$

### IV.4. Critères d'optimalité

Pour réaliser une étude de surface de réponse, avant de passer à l'expérimental, il faut satisfaire deux critères d'optimalité [Goupy.2006] :

**Tableau IV.2.** Matrice d'expériences et plan d'expérimentation

N°Exp	Variables codées			Variables réelles			Abattement (%)
	X1	X2	X3	[S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> ]	[Cu (II)]	pH	
				g/L	g/L		
1	-1,00	-1,00	-1,00	0,10	0,10	4,60	53,72
2	1,00	-1,00	-1,00	1,00	0,10	4,60	58,86
3	-1,00	1,00	-1,00	0,10	0,50	4,60	32,00
4	1,00	1,00	-1,00	1,00	0,50	4,60	57,15
5	-1,00	-1,00	1,00	0,10	0,10	10,00	61,15
6	1,00	-1,00	1,00	1,00	0,10	10,00	63,72
7	-1,00	1,00	1,00	0,10	0,50	10,00	40,00
8	1,00	1,00	1,00	1,00	0,50	10,00	56,23
9	-1,00	0,00	0,00	0,10	0,30	7,30	42,86
10	1,00	0,00	0,00	1,00	0,30	7,30	51,43
11	0,00	-1,00	0,00	0,55	0,10	7,30	55,72
12	0,00	1,00	0,00	0,55	0,50	7,30	38,00
13	0,00	0,00	-1,00	0,55	0,30	4,60	38,23
14	0,00	0,00	1,00	0,55	0,30	10,00	47,15
15	0,00	0,00	0,00	0,55	0,30	7,30	51,43
16	0,00	0,00	0,00	0,55	0,30	7,30	48,21
17	0,00	0,00	0,00	0,55	0,30	7,30	44,58
18	0,00	0,00	0,00	0,55	0,30	7,30	45,43
19	-0,41	-0,24	-0,17	0,37	0,25	6,85	49,23
20	0,41	-0,24	-0,17	0,73	0,25	6,85	46,88
21	0,00	0,47	-0,17	0,55	0,39	6,85	35,43
22	0,00	0,00	0,50	0,55	0,30	8,65	39,25

#### IV.4.1. Fonction de variance de prédiction

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

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

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

$d_A$ : fonction de variance au point A donnée par :

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

$X_A^t$  est la matrice transposée de  $X_A$ ,

$X_A^t X_A$  est la matrice d'information,

$(X_A^t X)^{-1}$  est la matrice de dispersion.

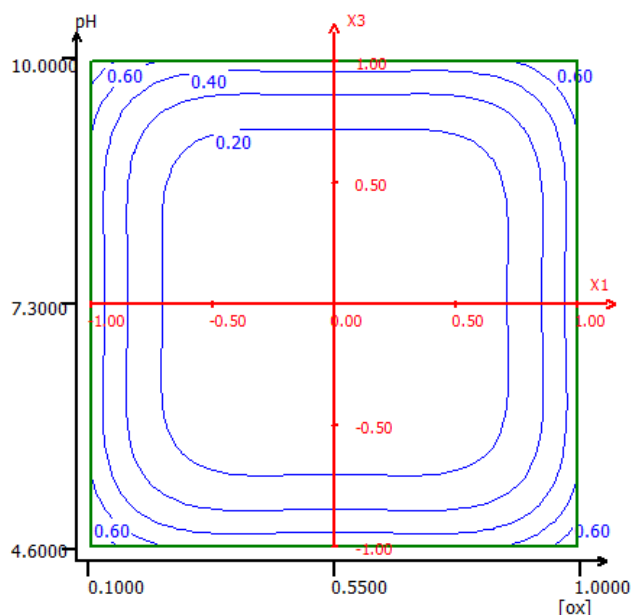
La fonction de la variance  $d_A$  ne dépend que des coordonnées du point considéré, de la matrice d'expériences et du modèle postulé. Elle ne dépend pas donc des résultats expérimentaux. Ainsi, on déterminera la fonction de variance maximale  $d_{\max}$  qui doit être inférieure ou voisine à l'unité, c'est-à-dire  $d_{\max} \leq 1$ . Il est très utile de connaître la valeur de  $d_{\max}$  pour juger de l'opportunité à réaliser l'expérimentation. Dans notre cas  $d_{\max} = 0,79$ .

#### IV.4.2. Isovariance par rotation

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

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

Cette propriété appelé isovariance par rotation est bien assurée comme le montre la figure IV.1.



**Figure IV.1 :** Variation de la fonction de variance dans  
le plan : [Ox] , pH, [Cu] = 0,30 g/L

Etant donné que la fonction de variance  $d_{\max}$  est inférieure à l'unité et que l'isovariance par rotation est assurée, nous pouvons réaliser l'expérimentation. Les résultats de l'abattement en composés phénoliques sont donnés dans le tableau IV.2.

#### IV.5. Discussion des résultats

L'examen des résultats consignés dans le tableau IV.2 montre que les taux d'abattement en composés phénoliques varient de 32,00 à 63,72 %. Ces grandes variations confirment l'influence significative des concentrations en cuivre, en oxydant et du pH sur la dégradation.

L'analyse statistique des résultats expérimentaux repose essentiellement sur le calcul des coefficients du modèle, leur signification par rapport à l'erreur expérimentale, le calcul des résidus et l'analyse de la variance de la régression. Tous ces calculs statistiques ont été effectués en utilisant le logiciel Nemrodw. Nous allons étudier la validité des résultats sans les points test puis en les introduisant.

##### IV.5.1. Validation du modèle de l'abattement sans les points tests

Les résultats de l'analyse statistique des résultats expérimentaux sont mentionnés dans le tableau IV.3. Les valeurs de coefficients de détermination ( $R^2$ ) et de détermination ajusté

( $R^2_A$ ) obtenue sont respectivement 0,92 et 0,84, ce qui indique que l'ajustement est acceptable [Goupy.2006].

**Tableau IV.3** : Estimations des coefficients du modèle sans les points tests

Nom	Coefficient	Ecart-Type	t.exp.	Signif. %
b0	45,320	1,396	32,47	< 0,01 ***
b1	5,766	1,122	5,14	0,0886 ***
b2	-6,979	1,122	-6,22	0,0254 ***
b3	2,829	1,122	2,52	3,57 *
b1-1	3,917	2,155	1,82	10,7
b2-2	3,632	2,155	1,68	13,0
b3-3	-0,538	2,155	-0,25	80,9
b1-2	4,209	1,254	3,36	1,00 *
b1-3	-1,436	1,254	-1,14	28,5
b2-3	-0,651	1,254	-0,52	61,8

\* : significatif au niveau de confiance 95 %, \*\* \*: significatif au niveau de confiance 99,9 %

L'équation du modèle en termes de variables codées peut être écrite comme suit:

$$Y = 45,32 + 5,77X_1 - 6,98X_2 + 2,83X_3 + 3,92X_1^2 + 3,63X_2^2 - 0,54X_3^2 + 4,21X_1X_2 - 1,44X_1X_3 - 0,65X_2X_3$$

#### IV.5.2. Modèle mathématique affiné (avec les points tests)

Pour tester la validité du modèle, nous avons réalisé quatre expériences en des points tests situés les plus loin possible des points expérimentaux. Les résultats des tests statistiques appliqués à la différence entre les valeurs expérimentales et celles calculées en ces points ( $Y_{\text{exp}} - Y_{\text{cal}}$ ) montrent que celles-ci se situe dans la gamme de l'erreur expérimentale (le tableau IV.4).

**Tableau IV.4 :** Tests statistiques appliqués aux points tests

N°	Y <sub>exp</sub>	Y <sub>calc</sub>	ei	t <sub>exp</sub>	dU	ddl	Ecart-type	Signif %
19	49,23	45,26	3,97	1,04	0,16	8	3,82	32,9
20	46,88	49,35	-2,47	-0,65	0,16	8	3,82	53,5
21	35,43	42,40	-6,97	-1,82	0,17	8	3,82	10,6
22	39,25	46,60	-7,35	-1,91	0,17	8	3,82	9,2

Les résultats de l'analyse statistique des résultats expérimentaux sont mentionnés dans le tableau IV.5.

**Tableau IV.5 :** Estimation et statistique des coefficients

Nom	Coefficient	Ecart-Type	t.exp.	Signif. %
b0	44,131	1,333	33,10	< 0,01 ***
b1	5,512	1,293	4,26	0,110 **
b2	-7,325	1,293	-5,66	0,0105 ***
b3	2,569	1,294	1,99	7,0
b1-1	4,971	2,479	2,01	6,8
b2-2	3,872	2,479	1,56	14,4
b3-3	-0,542	2,471	-0,22	83,0
b1-2	4,284	1,468	2,92	1,29 *
b1-3	-1,383	1,469	-0,94	36,5
b2-3	-0,579	1,469	-0,39	70,0

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

Les valeurs des coefficients de détermination  $R^2$  et  $R^2_A$  sont respectivement 0,87 et 0,77. L'ajustement est acceptable, l'équation du modèle affiné pour la réponse étudiée est donnée

par :

$$Y = 44,13 + 5,5X_1 - 7,32X_2 + 2,57X_3 + 4,97X_1^2 + 3,87X_2^2 - 0,54X_3^2 + 4,28X_1X_2 - 1,38X_1X_3 - 0,58X_2X_3$$

#### IV.6. Analyse des résidus

Les résidus correspondent à l'écart entre l'abatement expérimental et l'abatement théorique calculé avec le modèle postulé. Le diagramme des résidus (figure IV.2) ne laisse apparaître aucune relation entre les valeurs prédites (calculées) et les résidus car les points semblent disposés aléatoirement. Ce résultat traduit l'absence d'information dans les résidus et que toute l'information est expliquée par le modèle obtenu. En outre, le tracé des valeurs expérimentales en fonctions des valeurs théoriques (figure IV.3) montre que l'ensemble des points se situe autour de la première bissectrice.

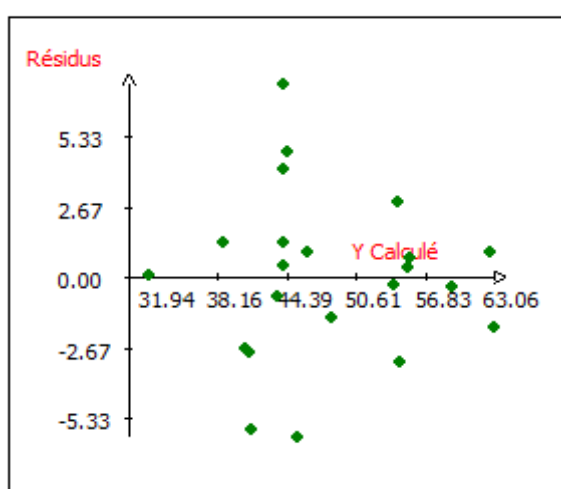


Figure IV.2 : Tracé des résidus

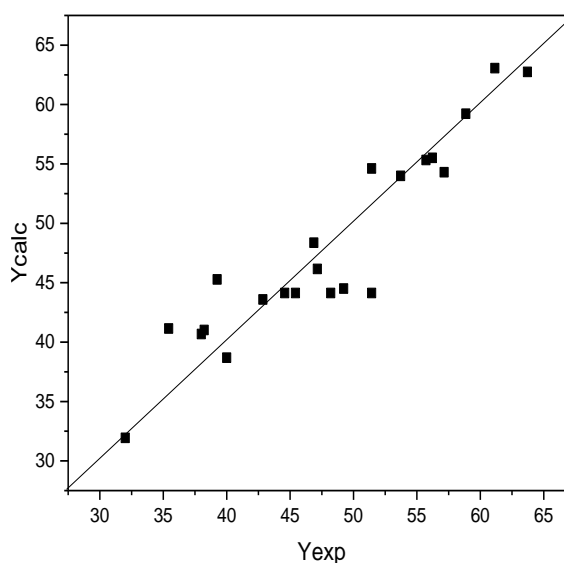


Figure IV.3 : Tracé de  $Y_{\text{calc}}$  en fonction de  $Y_{\text{exp}}$

#### IV.7. Analyse de variance (ANOVA)

Afin de procéder à une analyse de l'importance statistique du modèle élaboré sur la dégradation des composés phénoliques des margines, il existe un outil appelé test-F (ou F-ratio), du nom de Test de Fisher, qui est utilisé pour confirmer la validité du modèle. La variation est considérée comme significative sur la réponse si la valeur de son F-ratio est supérieure à la valeur critique donnée par la table de Fisher [Berkane.2019]. La valeur de F-ratio est calculée suivant la relation donnée dans le chapitre I (III.3). L'analyse de variance (ANOVA) a été appliquée aux données expérimentales avec un niveau de confiance de 95 %, les résultats obtenus sont consignés dans le tableau IV.6.

**Tableau IV.6 :** Analyse de la variance pour l'abattement des composés phénoliques

Source de variation	Somme des carrés	ddl	Carré moyen	Ratio	Signif (%)
Régression	1392,50	9	154,72	8,95	0,0419***
Résidus	207,29	12	17,27		
Validité	178,56	9	19,84	2,07	29,8
Erreur	28,73	3	9,58		
Total	1603,54	21			

$F_{critique}(0,05; 9; 12) = 2,8$ ; \*\*\* significatif au niveau de confiance 99,9 %.

La valeur de ratio-F est de 4,32, il est supérieur à la valeur critique donnée par la table de Fischer pour un risque alpha de 5% (2,8). On conclut que le modèle est validé. Nous pouvons aussi raisonner avec la signification, elle est de l'ordre de 29,8%, elle est supérieure à 5% donc le modèle est validé [Sébaoui.2016].

L'ensemble des résultats (analyse statistique, les résidus et l'ANOVA) indiquent que le modèle obtenu décrit parfaitement la dégradation des composés phénoliques des margines dans les conditions choisies, il sera donc exploité pour la détermination de l'optimum.

## V. Déterminations de l'optimum

L'optimisation a été effectuée en utilisant la fonction de désirabilité, cette dernière est l'une des approches les plus utilisées lors de l'optimisation simultanée de plusieurs réponses [Harrington, 1965 ; Derringer et Suich, 1980]. Les valeurs des fonctions de désirabilité ( $d_i$ ) sont comprises entre 0 et 1. Une désirabilité de 0 appelée aussi « désirabilité élémentaire » prenant la valeur nulle, représente une solution inacceptable pour l'objectif choisi, alors qu'une désirabilité prenant la valeur 1 indique la performance maximale souhaitée donc aucune amélioration n'est plus possible.

L'équation du modèle obtenue par le plan composite centré a été utilisée pour déterminer les valeurs de l'optimum. Nous avons choisi la fonction de désirabilité en se basant sur la bibliographie [Khennous.2011 ; Oukili.2019]. Dans notre cas, l'objectif est de maximiser le taux de dégradation des composés phénoliques ( $Y_1$ ), afin qu'il atteigne une désirabilité cible de 100 %, à savoir une dégradation en composés phénoliques de 100%.

La fonction de désirabilité appliquée au modèle affiné nous a permis d'avoir les conditions optimales conduisant au meilleur taux d'abattement des composés phénoliques (tableau IV.7). Les résultats regroupés dans ce tableau montrent que les valeurs expérimentales sont en accord avec les valeurs prédites par le modèle. L'écart observé de 1,29% est inférieur à 5%, nous constatons que le modèle élaboré est validé.

**Tableau IV.7** : Valeurs optimales des variables et les taux d'abattement expérimental et calculé

	valeurs optimales		Abattement (%)	
	Codées	réelles	calculé	expérimental
[PS]	+1	1 g/L	62,09	62,91
[Cu]	-1	0,1 g/L		
pH	+1	10		



**Figure IV.4.** Aspect des margines avant et après traitement dans les conditions optimales

## Conclusion générale

En amont de la modélisation par les plans d'expérience qui occupe la place la plus importante, l'objectif principal de ce travail était de sélectionner la méthode d'activation adéquate des persulfates.

Le criblage des facteurs a été réalisé avec une matrice d' Hadamard à cinq facteurs. Pour accéder à la variance expérimentale, nous avons doublé le plan d'expérimentation. Les variables identifiées comme ayant un « poids » significatif sur la dégradation des composés phénoliques des margines sont : les concentrations en persulfates, en cuivre et le pH. Deux paramètres ont été donc éliminés, il s'agit de la température et du temps de dégradation.

Le modèle mathématique élaboré décrit correctement l'abattement des composés phénoliques lors du traitement des margines par les POA basé sur les radicaux sulfates produits par une activation thermo-catalytique du persulfate (PS).

La validation du modèle mathématique postulé par les points tests puis par l'analyse de variance une fois le modèle affiné, atteste que l'équation du modèle empirique mis en place permet le calcul de l'abattement en composés phénoliques en tout point du domaine expérimental.

La fonction de désirabilité appliquée au modèle affiné nous a permis d'avoir les conditions optimales conduisant au meilleur taux d'abattement des composés phénoliques. Les résultats montrent que les valeurs expérimentales sont en accord avec les valeurs prédites par le modèle. L'écart observé de 1,29% est inférieur à 5%, nous constatons que le modèle élaboré est validé.

## Références bibliographique

Ahmadi S · AdaobiIgwegbe C· Rahdar S, The application of thermally activated persulfate for degradation of Acid Blue 92 in aqueous solution, *International Journal of Industrial Chemistry* (2019) 10:249–260,<https://doi.org/10.1007/s40090-019-0188->

Akmehmet B. I and Okte M (2004). Pre-treatment of antibiotic formulation wastewater by O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and O<sub>3</sub>/UV processes. *Turkish J.Eng. Environ. Sci.* 28, 325-331.

Amat A. M. Aroues A. Miranda M.A. Vincente R and Segui S (2007). Degradation of two commercial anionic surfactants by means of ozone and/or UV irradiation. *Environ. Eng. Sci.*24, 790-794.

Azabou S., W.Najjar, A.Gargoubi, A.Ghorbel et S.Sayadi (2007).Catalytic wet peroxide photo-oxidation of phenolic olive oil mill waste water contaminants. Part II. Degradation and detoxification of low-molecular mass phenolic compounds in model and real effluent. *Appl. Cat .B : Environ.*, 77,166-174.

Baccari M. Majone M. Riccardi C. Savarese F. Torrisi L (1999) Intergrated treatment of olive oil mill effluents : Effect of chemical and phydical pretreatment on anaerobic treatability. *Wat. Sci. Tech.* 40, 347-355.

Balice V. Boari Cera O et Abbaticchio P. (1982). Indagine analitiche sulle acque di vegetazione.Nota I.*Inquinamento*.7, 49-53.

Barb G. Baxendale J et Hargrave R (1951) : Réaction de ferros et ferri ions avec le peroxyde d'hydrogène. *Trans Faraday Soc.* 47, 462-500,591-615.

Barbeni M. Minero C et Pellizzetti L (1987). Chemical degradation of chloro phenols with Fenton's reagent. *Chemosphere*.16, 2225-2232.

Benlemlih M. Ghanam J. Joyeux H. Polyphénols d'huile d'olive, un trésor de santé : Polyphénols aux actions antioxydantes, anti-inflammatoires, anticancéreuses, anti-âge et protectrices cardio-vasculaires. *Medicatrix*. 2<sup>ème</sup> Ed 2012.

Boudissa F. Influence des radiations micro-onde sur l'extraction de l'huile de grignons d'olive imprégné de margines. Thèse de Magister. Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, 2012.

Buxton G. U. Greenstock C.L. Helman W.C and Ross A.B (1988). Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (HO/O<sup>-</sup>) in aqueous solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 17, 513-759.

Casa R. D'Annibale A. Pieruccetti F. Stazi S. Giovannazzi R. Sermanni G et Lo Cascio B.(2003). Reduction of phenolic components in olive mill wastewater by an enzymatic treatment and its effect on durum wheat (*Triticum durum* Desf) germinability. *Chemosphere*, 50 (8),959-66.

Chakma S, Das L, Moholkar VS (2015) Décoloration des colorants avec des procédés hybrides d'oxydation avancée comprenant des systèmes sonolyse/Fenton-like/photo-ferrioxalate : une enquête mécaniste. Septembre Purif Technol 156:596–607.

Chakma S, Moholkar VS (2016) Analyse mécaniste du système hybride sono-photo-ferrioxalate pour la décoloration du colorant azoïque. J Taiwan Inst Chem Eng 60:469–478

Chakma S, Praneeth S, Moholkar VS (2017) Enquêtes mécanistes dans les techniques sono-hybrides (ultrasons/ $\text{Fe}^{2+}$ /UVC) d'activation du persulfate pour la dégradation de l'azorubine. Ultrason Sonochem 38:652–663.

Colobert L.Montagnon B. Nofre C (1962). Effet microbicide sur Escherichia coli de systèmes chimiques générateurs du radical libre hydroxyle. Mécanisme de l'activité bactéricide du peroxyde d'hydrogène et de l'acide ascorbique. Ann. Inst. Pasteur. 102, 278-291.

Criquet J. Leitner N.K.V (2009).Degradation of acetic acid with sulfate radical generated by persulfate ions photolysis. Chemosphere.77(2), 194-200.

Crissot F (1996). Oxydation catalytique de composés organiques aqueux par le peroxyde d'hydrogène en phase hétérogène. Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, Ecole Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers, France, 152p.

Derringer, G., Suich, R. (1980). Simultaneous Optimization of Several Response Variables. Journal of Quality Technologie.12, 214 - 219.

Dibene, K, Yahiaoui, I, Aitali, S, Khenniche, L, Amrane ,A et AissaniBenissad,F(2019). Central composite design applied to paracetamol degradation by heat activated peroxydisulfate oxidation process and its relevance as a pretreatment prior to a biological treatment, environmental technology, [http, 10.1080.09593330.2019.1649308](http://dx.doi.org/10.1080/09593330.2019.1649308).

Drouiche M. Le Mignot V. Lounici H. Belhocine D. Grib H. Pauss A et Mameri N. (2004). A compact process for the treatment of olive mill wastewater by combining of UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> techniques. Desalination 169, 81-88.

El Alami B (2000). Contribution à l'étude de l'activité anti-oxydante de la fraction phénolique des margines, Mémoire de 3ème cycle, Institut Agronomique et Vétérinaire. Hassan II. Rabat Maroc,p93.

Fan Y. Yuefei J. Liu K. Kong D. Lu J(2015). Oxydation aux persulfates thermo activé de sulfaméthazole antibiotique et de composés structurellement apparentés.

Fiestas Ros de Ursinos J.A (1981). Différentes utilisations des margines. Actes du séminaire de l'olivier. Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture (FAO). 93-110. Tunisie.

Fiestas Ros de Ursinos J.A et Borja R (1992).Use and treatment of olive mill wastewater : current situation and prospects in Spain. Grasas y aceites. 2,101-106.

Fuwen Sun, Tianhu Chen, Ziang Chu, PeixunZhai, Haibo Liu, Qiang Wang, XuehuaZou, Dong Chen, The synergistic effect of calcite and  $\text{Cu}^{2+}$  on the degradation of sulfadiazine via PDS activation: a role of  $\text{Cu(III)}$ , *Water research* 219 (2022) 118529

Galiatsatou P. Metaxas M. Arapoglou D. Kasserlouri-Rigopoulou (2002). Treatment of olive mill wastewater with activated carbons from agricultural by products 22, 803,812.

Galli E. Pasetti L. Volterra E. Tomati U (1994). Compost from olive processing industry waste water. Congresso Internazionale. L'approccio Integrato della Moderna Biologia : Uomo, Territorio, Ambiente.1,22-25.Settembre Italia.

Gao M. Wang H. Luo H. Sun Y. Wang L. Ding S et al(2021). Caractérisation des microbiomes oropharyngés humains chez les patients infectés par le SRAS-Cov-2 et en rétablissement. *Adv.Sci. (Weinh)* 8(20).

Garcia, I.G., Pena, P.R.J., Venceslada, J.L.B., Martin, M.A, Santos, M.M.A, Gomez, E.R. (2000). Removal of phenol compounds from olive mill wastewater using *Phanerochaete chrysosporium*, *Aspergillus niger*, *Aspergillus terreus* and *Geotrichum candidum*. *Process Biochem.* 35, 751 - 758.

Gaza,J, Lopez Martins.J.A, Castrillo.C. Utilisation des margines comme supplément des fourrages pour la brebis. Option Méditerranéennes : Série A. Séminaires Méditerranéens ; n°16, 1991, 167-169.

Gebhardt W and Schroeder H. F (2007). Liquid Chromathography- (tandem) mass spectrometry for the follow-up of the elimination of persistant pharmaceuticals during wastewater treatment applying biological wastewater treatment and advanced oxidation. *J. Chromatography.* 1160,34-43.

Ginos A. Manios T. Mantzavinos D (2006). Tratment of olive mill effluents by coagulation-floculation, Hydrogen peroxide oxidation and effect on phytotoxicity. *Journal of Hazardous Materials.* 133, 135-142.

Goel R. K. J. R. V. Flora. J. Ferry (2003). Mechanisme for naphthalene removal during electrolytic aeration. *Jornal of water. Research*,37, 891-901.

Guerra-Rodriguez S. Rodriguez-Chueca J. Peres A.J and Lukas M.S (2022). Inactivation of Pathogenic microorganisms with sulfate radical-based advanced oxidation process. *Chemistry in the environment.* 7 ,229-248.

Hafidi M. Amir S. Revel J.C(2005). Structural characterization of olive mill waste water after aerobic degistion using elemental analysis. FTIR and  $^{13}\text{C}$  NMR. *Prod. Biochem.* 40,2615-2622.

Hamdi M et Elloz. R. (1993)Treatment of detoxified olive mill waste waters by anaerobic filter and aerobic fluidized bed processes.*Environmental Technology* .14,183-188.

Hamdi M. (1991) Nouvelle conception d'un procédé de dépollution biologique des margines, effluents liquides de l'extraction de l'huile d'olive. Thèse de doctorat Université de provence 180pp.

Hamdi M. Garcia J.L et Elloz R (1992). Integrated biological process for olive wastewaters treatment. *Bioprocess. Eng.* 8, 79.

Hanafi F. Sadif N. Assobhei O. Mountadar M (2009). Traitement des margines par électrocoagulation avec des électrodes plates en aluminium, 22.473-485.

Harrington, E. (1965). The desirability function, *Industrial Quality Control.* 21, 494 - 498.

Helmy S.M. El Rafie S and Ghaly M.Y (2003). Bioremediation post-photo oxidation and coagulation for black liquor effluent treatment. *Desalination*, 158,331-339.

Hoelderich W.F et Kollmer F (2000). Réaction d'oxydation dans la synthèse de produits chimiques fins et intermédiaires utilisant des oxydants respectueux de l'environnement et le bon système de réacteur. *Application pure.Chim.* Vol72, 1273-1287.

Hsing H. J. Chiang P.C. Chang E. E et Chen M. Y (2007) The decolorization and mineralization of acid orange 6 azo dye in aqueous solution by advanced oxidation processes : A comparative study. *J. Hazard. Mater.*141, 8-16.

Huang Y.F et Huang Y.H (2009). Behavioral evidence of the dominant radicals and intermediates involved in bisphenol. A degradation using an efficient  $\text{Co}^{2+}$ /PMS oxidation process.167, 418-426.

Iboukhoulef H. Kadi H. Moussaoui R (2016). Homogenous photo-Fenton catalytic oxidation of olive mill wastewater using Plackett and Burman's Design.273-280.

Iboukhoulef, H, Douani, R, Amrane, A, Chaouchi, A, Elias, A, Heterogeneous Fenton like degradation of olive Mill wastewater using ozone in the presence of  $\text{BiFeO}_3$  photocatalyst, *Journal of photochemistry and photobiology A*, 383 (2019) 112012.

Iboukhoulef, H., Amrane, A., Kadi, H. (2013): Microwaveenhanced Fenton-like system  $\text{Cu(II)/H}_2\text{O}_2$  for olive millwastewatertreatment. *Environ. Technol.* 34, 853 - 860.

Iboukhoulef H (2014). Traitement des margines des huileries d'olive par les procédés d'oxydation avancée basé sur le système Fenton-Like ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Cu}$ ). Thèse de doctorat de l'Université Mouloud Mammeri. Tizi-Ouzou. Algérie.

Ikehata K. Naghashikar J. N et El Din M.G (2006). Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation process a review. *Ozone. Sci. Eng.* 28,253-414.

Irmak S. Erbatur O et Akgerman A (2005). Degradation of  $17,\beta$ -estradioland bisphenol A in aqueous medium bu using ozone and ozone/UV techniques.*J. Hazard.Mater.* 126,54-62.

Jacques Goupy, Lee Creighton, Introduction aux plans d'expérience, 3eme edition, Dunod,2006.

Jacques Goupy, Lee Creighton, Introduction aux plans d'expérience, 3eme edition, Dunod,2006.

Kang S.F., C.H.Liao et H.P.Hang (1999). Peroxidation treatment of dye manufacturing wastewaters in the presence of ultraviolet light and ferros ions. J. Hazard. Mater. B., 65, 317-333.

Kang S.F.Liao C. H et Hung. H. P (1999). Peroxidation treatment of dye manufacturing wastewater in the presence of ultraviolet light and ferrous ions. J. Hazard. Mater.B. 65, 317-333.

Khennous M(2011). Intégration de l'animation graphique dans les modèles de simulation à événement discret.

Khoufi S. Aloui F. Sayadi S (2006).Treatment of olive oil mill waste water by combined process electro-Fenton reaction and anaerobic degestion.

Knupp G, Rucher G, Ramos-Cormenzana A. Gaarrido Hoyos S. Neugebauer M. Ossenkop T.(1996).Problems of identifying pheolic compounds during the microbial degradation of olive mill wastewater . International Biodeteriraion and Biodegradation.38,277-282.

Kulkarni A.G., R. Tandon et R.M. Mathur (2006). Some chemical aspects of color removal from effluents of paper industry. Ippta J., 18, 55-61.

Kuo W. G (1992). Decolorising dye wastewater with Fenton's reagent water Res. 26,881-886.

Lafi W. K and Al-Qodah. Z (2006). Combined advanced and biological treatment processes for the removal of pesticides from aqueous solutions. J. Hazard. Mater. 137,489-497.

Lau T.K. Chu WW and Graham N (2007). Degradation of the endoctine disruptor carbofuran by UV, O<sub>3</sub> and O<sub>3</sub>/UV. Water Sci. Technol. 55,275-280.

Laura.W, Matzek.K, Carter.E. persulfate activé pour la dégradation chimique organique :examen. Chemosphere,2016, 151,178-188.

Lee E. Lee H. Kim Y.K. Shon K. Lee K. (2011). Hydrogen peroxideninterference in chemical oxygen demande during ozone based advancedoxidation of anaerobically digested live stock wastewater. International jornal Environmental Science and technology. 8, 381-388.

Li Z.M. Comfort S.D et Shea P. J (1997 b). Destruction of 2,4,6-trinitrotoluene by Fenton oxidation. J. Environ. Qual. 26, 480-487.

Li Z.M. Comfort S.D et Shea P. J (1997). Fenton oxidation of 2,4,6-trinitrotoluene in contaminated soil slurries. Environ. Eng. Sci. 14,55.

Loulan P. Y. Thelier Y(1987).Procédé er dispositif de traitement par fermentation méthanique des eaux résiduaires lipidiques. Brevet français 2620439.

Maestre P (1991). Radical Hydroxyle et métaux redox : Application à la toxicité des quinones. Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, France.237p.

Mantzavinos D et Kalogerakis N (2005).Treatment of olive mill effluents : Part I. Organic matter degradation bychemical and biological process. Environment International. 31, 289-295.

Martin A. Borja R. Garcia I. Fiestas J.A (1991) Kinetics of methane production from olive mill waste water. Process. Biochem. 26, 101-107.

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

Mebirouk M. (2002). Rejets des huileries, Développement d'un procédé intégré pour la biodégradation des Polyphénols dans les margines. Cmpp News, n°11.

Minh D.P.,Gallezot.P.,Besson.M. Treatment of olive oil mill wastewater by catalytic wet air oxidation 3.Stability of supported ruthenium catalysts during oxidation of model pollutant p-hydroxybenzoic acid in batch and continuous reactors, ELSEVIER. Science directe. Applied catalysis B : Environmental,2007,71-77.

Miranda M.A. Amat A.M and Arques A (2001). Abatement of the major contaminants present in olive oil industry wastewater by different oxidation methods : ozone and/or UV radiation versus solar light. Water Sci. Technol.44, 325-330.

Moiseev A. Shroeder H. Kotsaridou –Nagel M. Geissen S.U and Vogelpohl A (2004). Photocatalytic polishing of paper-mill effluents .Water Sci. Technol. 49,325-330.

Najjar W. Azabou S. Sayadi S and Ghorbel A(2007). Catalytic wet peroxide photo-oxidation of phenolic olive oil mill wastewater contaminants.Appl. Cat. B. Environ.74,11-18.

Norzaee S. Tagavi M. Djahed B. Mostafapour F.K (2018). Dégradation de la pénicillineG par le persulfate activé par la chaleur en solution aqueuse. 215,316-323.

Oukili K.Loukili M(2019). Optimisation de la dégradation des colorants azoiques textiles par oxydation électrochimique à l'aide de Box-Behnken Design.8,5.

Paul SA. Chavan S.K. Khaube SD (2012). Etude sur la caractérisation des eaux usées industrielles textiles dans la ville de Solapur. Int.J.Chem.Sci.10, 635-642.

Peng,J, Lu,X, Jiang,X, Zhang,Y, Chen,Q, Lai,B, Yao.G. Degradation of atrazine by persulfate activation with copper sulfide (CuS): Kinetics study, degradation pathways and mechanism. Chemical Engineering Journal, 2018. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.038>

Petri B. G. Watts R.G. Tsitonaki A. Crimi M. Thomson N.R. Teel. A. L. 2011c. Fundamentals of in situ using persulfate, in: In Situ chemical Oxidation for Groundwater Remediation. Pp. 147-185.

- Potter et Roth (1993). Oxidation of chlorinated penols using Fenton's reagent. *Hazard. Waste Hazard. Mater.* 10, 157-170.
- Prakash N.S., E.T. Puttaiah, B.R. Kiran, B.K. Harish et K.M. Mahadevan (2007). Photo oxidation of textile industrial effluent in the presence of semiconductor particles by solar exposure. *Res. J. Chem. Environ.*, 11, 73-77.
- Qiao J. Luo S. Yang P. Jiao W and Liu Y (2019). Degradation of nitrobenzen containing wastewater by ozone/persulfate oxidation process in a rotating packrd bed. *Jornal of the Taiwan. Institute of Chemical Engineers.*99, 1-8.
- Rahdar S, Igwegbe CA, Rahdar A, Ahmadi S (2018) Efficacité du processus sono-nano-catalytique de la nanoparticule d'oxyde de magnésium dans l'élimination de la pénicilline G de la solution aqueuse. *Traitement de l'eau de dessalement* 106:330–335.
- Rannali A. (1991) The effluent from olive mill :proposols for re-use and purification with reference to italian legislation. *Olivae.* 38 ,19-34.
- Rannali G. Alfano G. Bahammi M. Belli C. Lustrato G. Gestion des sous-produits de la filière oleicole au Maroc. 2003, 56-78.
- Ren Z. Wang H. Cui G. Lu H. Wang L. Luo H (2021). Alternatives des microbiomes oraux et intestinaux humains et de la lipidomique dans le COVID19. *Gut* 70(7) ,1253-1265.
- Riez P. Berdahl D and Christman C.L (1985). Free radical generation by ultra sound in aquaous and non aquaous solutions. *Environ. Health Perspect.*64, 233-252.
- Roig A. Cayuelo M.L.Sanchez-Monedero. M. A (2006). Anoverview on olive mill wastewater. *Valorisation methodes. Waste management.* 26, 960-969.
- Santi C.A. Cortes S. Dacqui L.P. Sparvoli E et Pushparaj B (2008). Reduction of organic pollutants in olive mill wastewater by using different mineral substrates as adsorbants. *Bioresour .Technol.*99, 1945-1951.
- Sarika R. Kalogerakrs N et Mantzavinos D (2005). Treatment of olive mill effluents : Part II. Cmlplete removal of solids by direct flocculation with poly electrolytes. *Environ.*
- Sebaoui, O, Moussaoui, R, Kadi, H, Michaud, P, Delattre, C. Kinetic Modeling of Pectin Extraction fromWastedCitrus Lemon L.WasteBiomassValorization, DOI: 10.1007/s12649-016-9707-x.
- Sheng H. Lin C. Lo (1997). Fenton process for treatment of desizing wastewater. *Vol.8, N°31,* 2050-2056.
- Shu H.Y. and Chang M.C (2004). Decolorization effects of six azo dyes by O<sub>3</sub>, UV/O<sub>3</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes. *Dye Pigm.* 65, 25-11.

Sivagami.K, Nand.D.A, Divyapriya.G, Nambi.I. Treatment of petroleum oil spill sludge using the combined ultrasound and Fenton oxidation process, *ultrasonics sonochemistry*, 2018,51,340-349.

S.S.Abu Amr, Aziz, H. A, Adlan, M. N. and J.M.A.Alkaseh (2014). Effect of ozone and ozone/persulfate processes on biodegradable and soluble characteristics of semiaerobic stabilized leachate. *Environmental progress & Sustainable Energy*, 33(1): 184-191.

Tanchev S. Joncheva N. Genov N et Codounis M. (1980). Identification of anthocyanins contained in olives. *Georgike Ereuna*.4, 5-43.

Tang W. Z et S Tassos (1997). Oxidation kinetics and mechanisms of trihalomethanes by fenton's reagent. *Water Res.* 31, 1117-1125.

Tong S.P. Chu Y.Q. Ma C.A and Liu W.P (2005). The degradation of acetic acid and nitrobenzene in water by O<sub>3</sub>/UV. *Zhongguo Huanjing Kexue*. 25, 366-369.

Tomati U. Galli E (1992). In *Humus, its structure and role in agriculture and environment*, Kubat J. Ed El Sevier. London. 117.126.

Wang T.H. Kang S.F et Lin Y.H (1999). Comparison among Fenton-related process to remove 2,4-dinitrophenol. *J. Environ. Sci. Health, Part A : Toxic/ Hazard. Subst. Environ. Eng.* A34, 1267-1281.

Wang J and Wang S, *Chem. Eng. J.*, 2018, 334, 1502–1517.

Watts R.J. Jones A. P. Chen P. H et Kenny A (1997). Mineral-Catalyzed Fenton-like oxidation of sorbed chloro benzenes. *Water. Environ. Res.* 69,269-275.

Watts R.J. Udell M. D et P. A. Rauch (1990). Treatment of pentachlorophenol\_Contaminated soils using Fenton's reagent. *Hazard. Mater.* 7, 335-345.

Wu C.H and Chang C.L (2006). Decolorization of reactive red 2 by advanced oxidation processes comparative studies of homo geneous and heterogeneous systems. *J. Hazard. Mater.* 128, 265-272.

X Xu. Q Ye Tang et D Wang (2008).*J. Hazard mater.* 158,410-416.

Xu Y.L. Zhong D.J and Jia J.P (2008). Electrochemical-assisted photodegradation of Allura Red and textile effluent using a half-exposed rotating TiO<sub>2</sub>/Ti disc electrode. *J. Environ. Sci. Health Part A. Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng.*

Yang Y. Pignatello J.Jun Ma. J. Mitch. W. A (2016). Effect of matrix components on UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>and UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> advanced oxidation process for trace organic degradation in reverse osmosis brines from municipal wastewater reuse facilities. 89, 192-200.

Yonar T. Yonar G.K. Kestioglu K and Azbar N (2005). Decolorization of textile effluent using homogeneous photocatalytic oxidation processes. *Color. Technol.* 121,258-264.

Yoshida M. Lee B.D et Hosomi M (2000). Decomposition of aqueous tetrachloroethylene by Fenton oxidation treatment. *Water Sci. Technol.* 42,203-208.

Zahari A. Tazi A. Azzi M. Optimisation des conditions de traitement des margines par un superoxydant K<sub>3</sub>FexMnyO<sub>8</sub>. *J. Mater. Environnement Science.* 5(2), 2014, 484-489.

Zaviska F. Drogui P. Mercier G et Blais J.F (2009). Procédé d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels : Application à la dégradation des polluants réfractaires. *Revue des Sciences de l'eau.* 22(4) ,535-564.

Zhao D. Liao X. Yan X. Huling S.G. Chai T and Tao H (2013). *Jornal Hazard.Mater.*254-255 .228-335.

# Annexes

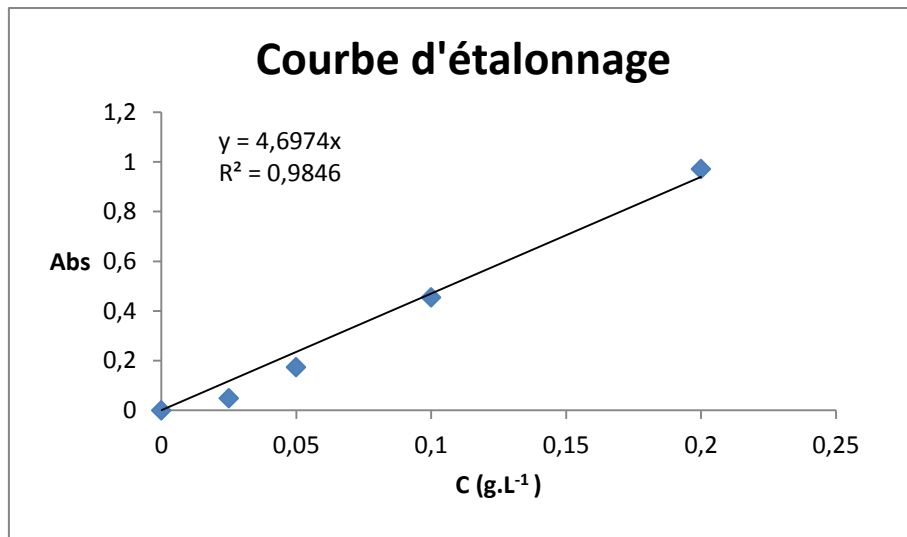
**Annexe1:** Les premières lignes des matrices de Hadamard.

Nombre de facteurs	Nombre d'expériences	ligne de départ
$K \leq 3$	4	++-
$4 \leq K \leq 7$	8	+++---
$8 \leq K \leq 11$	12	++-++++--
$12 \leq K \leq 15$	16	++++-++++--
$16 \leq K \leq 19$	20	+++-----++
$20 \leq K \leq 23$	24	+++++ - + - ++ - - ++ - - + - + - - -

**Annexe 2 : Courbe d'étalonnage de l'acide gallique**

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

- Dans un verre de montre, peser 0,4 g d'acide gallique, puis verser dans une fiole jaugée de 1000 ml,
- Rincer le verre de montre avec de l'eau distillée,
- Agiter bien puis remplir jusqu'au trait de jauge,
- En diluant la solution mère, préparer les solutions filles dont les concentrations :  $C_2=200\text{mg/l}$  ;  $C_3=100\text{mg/l}$  ;  $C_4=50\text{mg/l}$  ;  $C_5=25\text{mg/l}$ .
- Dans des tubes a essais versé 0.5ml des solutions précédentes,
- Ajouter 10 ml d'eau distillée puis agiter pour homogénéiser,
- Ajouter 0.5 ml de réactif de Folin-Ciocalteu,
- Après 3 mn, ajouter 1 ml d'une solution de carbonate de sodium saturée ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) à 20%,
- Laisser incuber pendant une demi-heure à température ambiante et à l'abri de la lumière,
- Lire des absorbances avec un spectrophotomètre UV à 751 nm



### Annexe 3 : Préparation de carbonate de sodium saturée

Dans un verre de montre peser 20 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  les verser dans une fiole de 100ml puis remplir avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

### Annexe 4 : Solution de peroxosulfate

-(0.1M): Dans une fiole de 100ml verser 2.70g de  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , remplir avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge puis agiter la solution,

-(0.3663M): Dans une fiole de 100ml verser 9.90g de  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , remplir avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge puis agiter la solution,

-(0.55M): Dans une fiole de 100ml verser 14.86g de  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , remplir avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge puis agiter la solution,

-(0.7337M): Dans une fiole de 50ml verser 19.83g de  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , remplir avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge puis agiter la solution,

-(1M) : Dans une fiole de 100ml verser 27.03mg de  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , remplir jusqu'au trait de jauge puis agiter la solution.

### Annexe 5: Préparation de catalyseur

-(0.1M): Dans une fiole de 100ml verser 2.49g de sel ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) remplir jusqu'au trait de jauge puis agiter bien la solution,

-(0.25M): Dans une fiole de 100ml verser 6.24g de sel ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) remplir jusqu'au trait de jauge puis agiter bien la solution,

-(0.3M): Dans une fiole de 100ml verser 7.49g de sel ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) remplir jusqu'au trait de jauge puis agiter bien la solution,

-(0.39M): Dans une fiole de 100ml verser 9.74g de sel ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) remplir jusqu'au trait de jauge puis agiter bien la solution,

-(0.5M): Dans une fiole de 100ml verser 12.48g de sel ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) remplir jusqu'au trait de jauge puis agiter bien la solution,

## Annexe 6: Appareils de mesure

1. **Mesure de la turbidité:** appareil de type EUTECH Instrument TN-100.



2. **Conductivité :** appareil de type WWT cond1970i.



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



**4. Mesure des cendres:** A l'aide d'un four à moufle de marque NABERTHERM.



**5. Mesure de l'absorbance :** A l'aide d'un spectrophotomètre de marque SHIMADZU UV-1800.



## Abstract

Sulfate radical based advanced oxidation processes (AOPs) have been received increasing attention in recent years due to their high capability and adaptability for the degradation of emerging contaminants. Persulfate (PS,  $S_2O_8^{2-}$ ) was activated by thermal, ozone ( $O_3$ ), ultraviolet light (UV) and transition metal ( $Cu^{2+}$ ) to form sulfate radical ( $SO_4^{\cdot-}$ ), which is strong oxidant and capable of effectively degrading phenolic compounds. The results showed that thermal activation for PS had an enhancement effect among activation by UV,  $O_3$  and  $Cu^{2+}$ . Compared with PS/ $Cu^{2+}$ , the degradation efficiency increased 52.93% for phenolic compounds degradation.

The effects of process factors have been examined using a screening with Hadamard matrix. A mathematical model was developed with variables identified as influential ([PS], [ $Cu^{2+}$ ] and pH) using combined activation thermal and catalytic methods based on the Response Surface Methodology (RSM) and Central Composite Design (CCD) methods. The selected optimal conditions were [PS] = 1g/l, [ $Cu^{2+}$ ] = 0,1g/l and pH = 10. Under these conditions, the experimental values of degradation for phenolic compounds degradation (62,09% ) was close to the predicted value (62,91%).

## Résumé

Les procédés d'oxydation avancés (AOPs) basés sur les radicaux sulfates ont reçu une attention particulière ces dernières années en raison de leur grande capacité de dégradation des contaminants émergents. Le persulfate (PS,  $S_2O_8^{2-}$ ) a été activé par voie thermique, par l'ozone ( $O_3$ ), par la lumière ultraviolette (UV), par un métal de transition ( $Cu^{2+}$ ) pour former un radical sulfate ( $SO_4^{\cdot-}$ ), qui est un oxydant puissant et capable de dégrader les composés phénoliques. Les résultats ont montré que l'activation thermique du PS possède un effet plus marqué par rapport à l'activation par les UV,  $O_3$  et  $Cu^{2+}$ , par rapport au PS/ $Cu^{2+}$ , l'efficacité de la dégradation des composés phénoliques a augmenté de 52,93%.

Un criblage des facteurs a été fait avec une matrice Hadamard. Un modèle mathématique a été développé avec des variables identifiées comme influentes ([PS], [ $Cu^{2+}$ ] et pH) en combinant l'activation thermique et catalytique avec la méthode de surface de réponse (RSM) et un plan composite centré (CCD). Les conditions optimales sélectionnées : [PS] = 1g/l, [ $Cu^{2+}$ ] = 0,1 g/l et pH = 10. Dans ces conditions, les valeurs expérimentales de la dégradation (62,09%) des composés phénoliques étaient proches de la valeur prédite (62,91%).