

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA BOUMERDES



Faculté des Sciences

Thèse de Doctorat

Présentée par :

M^{me} YAHIA Zineb

Filière : Chimie

Option : Physico Chimie des Matériaux

TITRE

**Réduction de la charge polluante de la margine des huileries
d'olives par procédé de photo d'oxydation avancée**

Soutenue le : 12/04/2021

Devant le jury composé de :

Mr. DJELALI Nacer-Eddine	Professeur	U.M.B.Boumerdès	Président
Mme. CHERIFI Ouiza	Professeur	U.S.T.H.B. Alger	Examinatrice
Mr. SAIDI Mohamed	Professeur	U.M.B.Boumerdès	Examineur
Mme. SOUAG Rafika	MCA	U.M.B.Boumerdès	Examinatrice
Mr. ZIATI Mounir	MCA	U.M.B.Boumerdès	Rapporteur
Mr. BOUNOUGHAZ Moussa	Professeur	U.M.B.Boumerdès	Invité

Année universitaire : 2020/2021

DEDICACE

Je dédie ce travail

A

Mes chers parents

Mon mari

Romaissa

Amira

Mes grands-parents

Mes sœurs et mon frère

Ma belle famille

Mes amis(e)

Tous ceux qui me sont
chers.



REMERCIEMENTS



*Je remercie en premier lieu **DIEU** de m'avoir donné le courage et la patience pour réaliser et finir ma thèse de doctorat.*

*Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de traitement et mise en forme des polymères (**L.T.M.F.P**) de l'université de M'Hamed BOUGARA de Boumerdès. À cet effet, je profite de cette occasion pour remercier le Professeur **Djamel ALIOUCHE**, directeur de laboratoire pour m'avoir accueilli dans son laboratoire de recherche durant les années de mon doctorat.*

*Je tiens tout d'abord à exprimer mes profonds remerciements à Monsieur **Mounir ZIATI** directeur de thèse, qui m'a permis, par ses perpétuels encouragements, de mener à terme un tel sujet de thèse. Il a su m'orienter et me faire profiter de son expérience et son soutien dans de nombreux moments de découragements et d'avoir toujours trouvé de quoi me remonter la morale quand les manipulations ne marchaient pas.*

Je lui suis très reconnaissante pour son esprit critique, pour ses conseils précieux, pour son aide et pour m'avoir permis de travailler dans un esprit de confiance et d'amitié. Ses qualités humaines, ses compétences scientifiques et ses principes font un directeur de thèse au sens propre du terme

*Je tiens à témoigner mes sincères remerciements à Monsieur **Nacer-Eddine DJELALI**, de m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de ma thèse.*

*Je tiens à exprimer mes remerciements à Mme **Ouiza CHERIFI**, Professeur à USTHB, pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant d'être examinatrice de ce travail.*

*Je remercie encore Mr **Mohamed SAIDI**, Professeur à l'université M'hamed Bougara de Boumerdès d'avoir bien voulu être examinateur de mes travaux.*

*J'exprime également mes sincères remerciements à Mme **Rafika SOUAG** Maitre de conférences « A » à l'université M'hamed Bougara de Boumerdès, d'avoir accepté d'être membre de jury.*

*Je remercie chaleureusement Monsieur **Moussa BOUNOUGHAZ**, Professeur à l'université M'hamed Bougara de Boumerdès. Qu'il trouve ici l'expression de toute ma gratitude pour la disponibilité et les discussions scientifique. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance pour son soutien et de ses encouragements ainsi que pour les fructueuses discussions.*

*Mes plus sincères remerciements vont également à Monsieur **Jamel ZERRIRI**, chef de département de chimie de l'environnement au centre de recherche et développement (**CRD**), pour les encouragements et le soutien durant mon stage pratique.*

*Je remercie infiniment **Mr Madani BEZOUÏ** et **Said ALEM** pour les formations faites sur la rédaction des articles scientifiques, LATEX, ZOTERO, ENDNOTE, merci beaucoup. Sans oublier ma très chère amie, **Nabila AISSIOU**.*

*Je remercie encore les ingénieurs du centre de recherche et développement (**CRD**) Faiza, Rabah, Djamel et Samir etc, et les techniciens de laboratoires de département de chimie : Samira, Farida, Taous, Karim, Sarah, etc.*

Enfin, je remercie, toutes les personnes qui m'ont encouragé et soutenu de près ou de loin durant la réalisation de ce travail.

La connaissance s'acquiert par l'expérience, tout le reste n'est que de l'information.

Albert Einstein.

ملخص:

تعتبر النفايات السائلة الناتجة عن معمل زيت الزيتون منتج ثانوي لإنتاج هذه المادة، والتي ترمى في المحيط دون أي معالجة مسبقة مما يسبب أضراراً للبيئة ويشكل خطراً كبيراً.

أظهرت التحاليل الفيزيوكيميائية لهذه المخلفات السائلة درجة تلوث كبيرة متمثلة في المواد العضوية كالطلب الكيميائي والبيولوجي للأكسجين، الكربون العضوي الكلي والبوليفينول، لهذا يجب معالجة هذه النفايات.

الهدف من هذه الدراسة هو التخلص من هذه الملوثات العضوية من النفايات السائلة لمعمل زيت الزيتون من خلال عملية فيزيوكيميائية معترف بها، سهلة الاستخدام وغير مكلفة، تسمى عملية الأكسدة المتقدمة.

تم اختبار العديد من المؤكسدين والمحفزات مثل: التحليل الضوئي المباشر، التحليل الضوئي مع بيروكسيد الهيدروجين، الفنتون، الفوتوفنتون، التحفيز الضوئي الغير متجانس (ZnO/H_2O_2)، ($ZnO/H_2O_2/UV$) و الإلكتروليت ($Fe^{2+}/Cu^{2+}/Mn^{2+}/H_2O_2/UV$) والإلكتروليتون.

من خلال نتائج المعالجة المتحصل عليها، أثبتت كل تقنيات الأكسدة المتقدمة المستعملة نجاعتها بدرجات متفاوتة، إلا أن الطريقة الأكثر فعالية هي التحفيز الضوئي الغير متجانس باستخدام المؤكسدات التالية: ($Fe^{2+}/Cu^{2+}/Mn^{2+}/H_2O_2/UV$). حيث كانت نسبة ازالة الملوثات كالتالي: الطلب الكيميائي للأكسجين (95%)، الطلب البيولوجي للأكسجين خلال خمسة أيام (80%) الكربون العضوي الكلي (75%) و البوليفينول (59%). الدراسة الحركية من الدرجة الأولى في جميع الحالات.

من جهة أخرى، تؤكد الدراسة الكهروكيميائية لسلوك الفولاذ الكربوني بالنسبة للنفايات السائلة الناتجة عن معمل زيت الزيتون على تكوين طبقة الأوكسيد على سطح القطب العامل الذي يشكل حاجزاً بين القطب والمحلل الكهربائي.

أخيراً، بغرض تهمين هذه المخلفات السائلة المعالجة مسبقاً قمنا باستخلاص المواد العضوية الموجودة في هذه المخلفات لمعمل إنتاج زيت الزيتون بواسطة تقنية سائل/ سائل مما سمح لنا بمعرفة هذه المواد المستخلصة كالأحماض الدهنية، الدهون والهيدروكربونات العطرية.

الكلمات المفتاحية: البيئة، التلوث، النفايات السائلة، المعالجة، عمليات الأكسدة المتقدمة.

Résumé

La margine est identifiée comme un sous-produit de l'industrie de l'huile d'olive, dont le rejet sans aucun traitement préalable nuit à l'environnement et pose de sérieux problèmes.

La caractérisation de cet effluent, par analyse de plusieurs paramètres physico-chimiques, a montré une charge polluante importante exprimée notamment par la matière organique (DCO, DBO₅, COT et polyphénols). Donc le traitement de ces eaux s'impose.

L'objectif de cette étude est l'élimination de ces polluants organiques de la margine par un procédé physicochimique reconnu, d'emploi facile et peu coûteux, appelé procédé d'oxydation avancée (POA).

Différents oxydants ont été testés tels que : la photolyse directe, la photolyse du peroxyde d'hydrogène, le Fenton (Fe^{+2}/H_2O_2), le photo Fenton ($Fe^{+2}/UV/H_2O_2$), la photocatalyse hétérogène (ZnO/H_2O_2), ($ZnO/H_2O_2/UV$), ($Fe^{2+}/Cu^{2+}/Mn^{2+}/H_2O_2/UV$) et l'électro Fenton.

D'après les résultats expérimentaux trouvés, toutes les techniques de POA ont montré leur efficacité ; néanmoins, le meilleur traitement est par association des sels ternaires ($Fe^{2+}/Cu^{2+}/Mn^{2+}/H_2O_2/UV$) où il y a une bonne élimination des paramètres suivis : 95 % pour la DCO, 75 % pour le COT, 80 % pour la DBO₅ et 59 % pour les polyphénols. Des cinétiques de dégradation d'ordre 1 apparent ont été observées dans tous les cas.

D'autre part, l'étude électrochimique relative au comportement de l'acier en carbone vis-à-vis la margine confirme une formation d'une couche d'oxyde sur la surface de l'électrode de travail qui forme une barrière entre l'électrode et l'électrolyte.

Enfin, en vue d'une valorisation éventuelle de cette margine prétraitée, l'extraction liquide/liquide de la matière organique présente dans la margine nous a permis d'identifier les molécules extraites comme les acides gras, les lipides et les hydrocarbures aromatiques.

Mots-clés : *Environnement, pollution, margine, caractérisation, traitement, procédés d'oxydation avancée.*

Abstract

The olive mill wastewater (OMW) is identified as a by-product of the olive oil industry; this effluent is harmful to the environment and poses serious problems if it has not been any pre-treatment.

The characterization of this rejection, by analyzing of several physico-chemical parameters, showed a significant pollutant load, expressed in particular by organic matter (COD, BOD₅, TOC and polyphenols). So the treatment of these wastewater is essential.

The objective of this study is to remove these organic pollutants from the olive mill wastewater by a recognized physicochemical process, called the advanced oxidation process, which is considered as an easy and inexpensive method of treatment.

Differents oxidants were tested, such as direct photolysis, hydrogen peroxide photolysis, Fenton (Fe²⁺/H₂O₂), photo Fenton (Fe²⁺/UV/H₂O₂), heterogeneous photocatalysis ((ZnO/H₂O₂), (ZnO/H₂O₂/UV), (Fe²⁺/Cu²⁺/Mn²⁺/ H₂O₂ / UV) and electro Fenton.

According to the experimental results found, all advanced oxidation process have shown their effectiveness; however, the best treatment is by combining ternary salts (Fe²⁺/Cu²⁺/Mn²⁺/ H₂O₂ / UV) where there is good elimination of the parameters monitored: 95 % of COD, 75 % of TOC, 80 % of BOD₅ and 59 % of polyphenols. Apparent first-order degradation kinetics were observed in all cases.

On the other part, the electrochemical study on the behaviour of carbon steel towards olive mill wastewater confirms the formation of an oxide layer on the surface of the working electrode that forms a barrier between the electrode and the electrolyte.

Finally, for the purpose of a possible valorization of the pretreated olive mill wastewater, the liquid/liquid extraction of the organic matter present in this effluent allowed us to identify the molecules extracted as fatty acids, lipids and aromatic hydrocarbons.

Keywords: *Environment, pollution, olive mill wastewater, characterization, treatment, advanced oxidation processes.*

LISTE DES ABREVIATIONS

DCO	Demande chimique en oxygène
COT	Carbone organique total
DBO₅	Demande biologique en oxygène pendant cinq jours
PPT	Polyphénols totaux
TKN	Kjeldahl-nitrogen
CPA	Chlorure Polyaluminium
MES	Matières en suspension
Ji	Flux
MS	Matière sèche
MEB	Microscope électronique à balayage
CPG	Chromatographie en phase gazeuse
GC/MS	Chromatographie en phase gazeuse couplé à une spectroscopie de masse
GC/FID	Chromatographie en phase gazeuse /détecteur à ionisation de flamme
FTIR	spectroscopie infrarouge à transformée de fourier
POA	procédé d'oxydation avancée
BDD	Boron Doped Diamond
C_o	Concentration initiale de l'échantillon (mg/L)
C	Concentration de l'échantillon à l'instant t (mg/L)
m_f	Masse de la capsule plus la margine séchée
m_i	Masse de la capsule vide
V	Volume de la prise d'essai
N	Normalité
PE	Prise d'essai
ICP	Inductively Coupled Plasma
T(%)	Taux d'élimination.
T	Transmittance
I	Intensité transmise
I₀	Intensité incidente

R°	radical alkyl
EIS	Spectroscopie d'impédance électrochimique
OCP	Potentiel à circuit ouvert
Rp	Résistance de polarisation
E_{corr}	Potentiel de corrosion
v	vitesse de dégradation photocatalytique
K_{app}	Constante apparente de dégradation
T	Température
DDP	Différence du potentiel
CE	Conductivité électrique
OH°	Radical hydroxyle
λ	Longueur d'onde
v	Nombre d'onde
UV-V	Ultraviolette de vide
UV	Ultra-violet
γ	Rayon gamma
pH	Potentiel d'hydrogène
J	Joule
I	Courant
E	Energie
W	Watt
Bv	Bande de valence
Bc	Bande de conduction
C_E	Consommation d'énergie
Ba	Pente anodique
Bc	Pente cathodique
U	Potentiel
V	Volt
R²	Coefficients de corrélation
A	Absorbance
h⁺	Trou
ECS	Electrode au calomel saturé
ENH	Electrode normale à hydrogène

ET	Electrode de travail
EA	Electrode auxiliaire
ER	Electrode de référence

N°	Titre du Tableau	Page
I.1	Composition des olives (statistiques sur les valeurs moyennes de 60 variétés françaises).....	6
I.2	Composition chimique générale de la margine.....	9
III.1	Classification des procédés d'oxydation avancée.....	20
V.1	Caractérisation physicochimique de la margine.....	63
V.2	Tableaux récapitulatif regroupant toutes les techniques de traitement de la margine.....	87
V.3	Résultats relatif au calcul de consommation d'énergie et puissance.....	88
V.4	Paramètre cinétique de la dégradation des polluants DCO, DBO ₅ , polyphénols et COT.....	94
V.5	Paramètre de la courbe de polarisation (Tafel).....	99
V.6	Identification des composés de la margine par CPG/MS.....	105

N°	Titre de Figure	Page
I.1	Les olives noires et verts.....	5
I.2	Schéma de l'industrie oléicole avec le système de presse.....	7
I.3	Le cours d'eau de l'oued Sahel (commune Boudjellil à Bejaia) contaminé par le rejet de la margine.....	8
III.1	Principe de la photocatalyse hétérogène sur une particule de semi-conducteur.....	32
IV.1	Dispositif expérimental du procédé Fenton.....	51
IV.2	Dispositif expérimental du photo-Fenton.....	52
IV.3	Dispositif expérimental d'électro-Fenton.....	53
IV.4	Dispositif de mesures électrochimiques.....	54
IV.5	Électrode du travail en acier au carbone X 60.....	55
IV.6	Électrode auxiliaire (le graphite).....	55
IV.7	Électrode de référence au calomel saturé (ECS).....	56
V.1	Spectre infrarouge de la margine brute.....	65
V.2	Efficacité d'élimination de la demande chimique en oxygène (DCO) en fonction du temps à différentes longueurs d'ondes, des rayons UV (T=25 C°, P = 1 atm).....	66
V.3	L'efficacité d'élimination des polyphénols en fonction du temps à différentes longueurs d'ondes (des rayons UV, T=25 C°, P = 1 atm).....	67
V.4	Efficacité d'élimination de la demande biologique en oxygène pendant 5 jours (DBO ₅) en fonction du temps à différentes longueurs d'ondes des rayons UV (T=25 C°, P = 1 atm).....	67
V.5	Efficacité d'élimination de la demande chimique en oxygène en fonction du temps, à différentes concentrations du H ₂ O ₂ (T=25 C°, P = 1 atm).....	69
V.6	Efficacité d'élimination de la demande biologique en oxygène pendant cinq jours en fonction du temps, à différentes concentrations du H ₂ O ₂ (T=25 C°, P = 1 atm).....	69
V.7	Efficacité d'élimination du carbone organique total en fonction du temps, à différentes concentrations du H ₂ O ₂ (T=25 C°, P = 1 atm).....	70
V.8	Efficacité d'élimination des polyphénols en fonction du temps, à différentes concentrations du H ₂ O ₂ (T=25 C°, P = 1 atm).....	70

V.9	Efficacité d'élimination des polyphénols en fonction du temps, à différentes concentrations du Fe^{2+} ($T=25\text{ C}^\circ$, $P = 1\text{ atm}$).....	71
V.10	Efficacité d'élimination de la demande chimique en oxygène en fonction du temps, à différentes concentrations du Fe^{2+} ($T=25\text{ C}^\circ$, $P = 1\text{ atm}$).....	72
V.11	Efficacité d'élimination de la demande biologique en oxygène pendant cinq jours en fonction du temps, à différentes concentrations du Fe^{2+} , ($T=25\text{ C}^\circ$, $P = 1\text{ atm}$).....	72
V.12	Efficacité d'élimination du carbone organique total en fonction du temps, à différentes concentrations du Fe^{2+} ($T=25\text{ C}^\circ$, $P = 1\text{ atm}$).....	73
V.13	Efficacité d'élimination de la demande chimique en oxygène en fonction du temps, à différentes concentrations du Fe^{2+} ($\text{H}_2\text{O}_2 = 30\text{g/L}$, $\text{UV}=365\text{ nm}$, $T= 25\text{ C}^\circ$, $P = 1\text{ atm}$).....	74
V.14	Efficacité d'élimination de la demande biologique en oxygène pendant cinq jours en fonction du temps, à différentes concentrations du Fe^{2+} ($\text{H}_2\text{O}_2=30\text{g/L}$, $\text{UV}=365\text{nm}$, $T=25\text{ C}^\circ$, $P = 1\text{ atm}$).....	74
V.15	Efficacité d'élimination du carbone organique total en fonction du temps, à différentes concentrations du Fe^{2+} ($\text{H}_2\text{O}_2 = 30\text{ g/L}$, $\text{UV}=365\text{ nm}$, $T = 25\text{ C}^\circ$, $P = 1\text{ atm}$).....	75
V.16	Efficacité d'élimination des polyphénols en fonction du temps, à différentes concentrations du Fe^{2+} ($\text{H}_2\text{O}_2 = 30\text{ g/L}$, $\text{UV} = 365\text{ nm}$, $T= 25\text{ C}^\circ$, $P = 1\text{ atm}$).....	75
V.17	Efficacité d'élimination de la demande chimique en oxygène en fonction du temps, à différentes concentrations du ZnO ($\text{H}_2\text{O}_2 = 30\text{ g/L}$, $T = 25\text{ C}^\circ$, $P = 1\text{ atm}$).....	76
V.18	Efficacité d'élimination de la demande biologique en oxygène pendant cinq jours en fonction du temps, à différentes concentrations du ZnO ($\text{H}_2\text{O}_2 = 30\text{ g/L}$, $T = 25\text{ C}^\circ$, $P = 1\text{ atm}$).....	77
V.19	Efficacité d'élimination du carbone organique total en fonction du temps, à différentes concentrations du ZnO ($\text{H}_2\text{O}_2 = 30\text{ g/L}$, $T = 25\text{ C}^\circ$, $P = 1\text{ atm}$).....	77
V.20	Efficacité d'élimination des polyphénols en fonction du temps, à différentes concentrations du ZnO ($\text{H}_2\text{O}_2 = 30\text{ g/L}$, $T = 25\text{ C}^\circ$, $P = 1\text{ atm}$).	78

V.21	Efficacité d'élimination de la demande chimique en oxygène en fonction du temps à différentes concentrations du ZnO ($H_2O_2 = 30$ g/L, UV= 365 nm, T = 25 C°, P = 1 atm).....	79
V.22	Efficacité d'élimination de la demande biologique en oxygène pendant cinq jours en fonction du temps à différentes concentrations du ZnO ($H_2O_2 = 30$ g/L, UV = 365 nm, T=25 C°, P = 1 atm).....	79
V.23	Efficacité d'élimination du carbone organique total en fonction du temps à différentes concentrations du ZnO ($H_2O_2 = 30$ g/L, UV = 365 nm, T = 25 C°, P = 1 atm).....	80
V.24	Efficacité d'élimination des polyphénols en fonction du temps à différentes concentrations du ZnO ($H_2O_2 = 30$ g/L, UV = 365 nm, T = 25 C°, P = 1 atm).....	80
V.25	Efficacité d'élimination de la demande chimique en oxygène en fonction du temps, à différentes concentrations du $Fe^{2+}/Cu^{2+}/Mn^{2+}$ ($H_2O_2 = 30$ g/L, UV = 365 nm, T=25 C°, P = 1 atm).....	81
V.26	Efficacité d'élimination de la demande biologique en oxygène pendant cinq jours en fonction du temps, à différentes concentrations du $Fe^{2+}/Cu^{2+}/Mn^{2+}$ ($H_2O_2 = 30$ g/L, UV = 365 nm, T = 25 C°, P = 1 atm).....	82
V.27	Efficacité du carbone organique total en fonction du temps, à différentes concentrations du $Fe^{2+}/Cu^{2+}/Mn^{2+}$ ($H_2O_2 = 30$ g/L, UV = 365 nm, T = 25C°, P = 1 atm).....	82
V.28	Efficacité des polyphénols en fonction du temps, pour différentes concentrations du $Fe^{2+}/Cu^{2+}/Mn^{2+}$ ($H_2O_2 = 30$ g/L, UV = 365 nm, T = 25 C°, P = 1 atm).....	83
V.29	Efficacité d'élimination des polyphénols en fonction du temps, à différentes potentiels ($H_2O_2 = 30$ g/L, T=25 C°, P = 1 atm).....	84
V.30	Efficacité de la DCO en fonction du temps, à différentes potentiels ($H_2O_2 = 30$ g/L, T=25 C°, P = 1 atm).....	85
V.31	Efficacité d'élimination des polyphénols en fonction du temps à différents valeurs du pH, ($H_2O_2 = 30$ g/L, DDP = 2 V, T=25 C°, P = 1 atm).....	86
V.32	Efficacité d'élimination de la DCO en fonction du temps à différents valeurs du pH ($H_2O_2 = 30$ g/L, DDP = 2 V, T=25 C°, P = 1 atm).....	87

V.33	Application du modèle de pseudo premier ordre, Polyphénols, DCO et COT en fonction du temps dans les conditions optimales $\lambda=365$ nm.....	90
V.34	Application du modèle de pseudo premier ordre, Polyphénols, DCO, DBO ₅ et COT en fonction du temps dans les conditions optimales (H ₂ O ₂ =30 g/L et $\lambda=365$ nm).....	90
V.35	Application du modèle de pseudo premier ordre, Polyphénols, DCO, DBO ₅ et COT en fonction du temps dans les conditions optimales (Fe ²⁺ =0.6 g/L et H ₂ O ₂ =30 g/L).....	91
V.36	Application du modèle de pseudo premier ordre, Polyphénols, DCO, DBO ₅ et COT en fonction du temps dans les conditions optimales (ZnO =1.2 g/L et H ₂ O ₂ =30 g/L).....	91
V.37	Application du modèle de pseudo premier ordre, Polyphénols, DCO, DBO ₅ et COT en fonction du temps dans les conditions optimales (ZnO =1.2 g/L, H ₂ O ₂ =30 g/L et $\lambda =365$ nm).....	92
V.38	Application du modèle de pseudo premier ordre, Polyphénols, DCO, DBO ₅ et COT en fonction du temps dans les conditions optimales (Cu ²⁺ = 5.4 mM, Mn ²⁺ =5.4 mM, Fe ²⁺ =5.4 mM, H ₂ O ₂ =30 g/L et $\lambda =365$ nm).....	92
V.39	Application du modèle de pseudo premier ordre, Polyphénols et DCO en fonction du temps dans les conditions optimales (DDP = 2 V et H ₂ O ₂ =30 g/L).....	93
V.40	Application du modèle de pseudo premier ordre, Polyphénols et DCO en fonction du temps dans les conditions optimales (DDP =2 V et H ₂ O ₂ =30 g/L).....	93
V.41	Potentiel à circuit ouvert de l'acier au carbone immergé dans la margine pendant 1 heure, 2 jours et 7 jours en fonction du temps.....	96
V.42	Diagramme d'impédance de l'acier au carbone immergé dans la margine pendant 1 heure, 2 jours et 7 jours.....	97
V.43	Courbe de polarisation de l'acier au carbone immergé dans la margine pendant 1 heure, 2 jours et 7 jours.....	98
V.44	Images MEB de l'acier au carbone brut.....	99
V.45	Images MEB de l'acier au carbone immergé pendant 2 jours.....	100
V.46	Images MEB de l'acier au carbone immergé pendant 7 jours.....	100

V.47	Chromatogramme de la margine par chromatographie en phase gazeuse /FID.....	101
V.49	Chromatogramme de la margine par chromatographie en phase gazeuse /MS après intégration.....	103
A.1	Spectrophotomètre UV de marque JENWAY 6305.....	113
A.2	Courbe d'étalonnage pour le dosage des PPT en équivalent d'acide gallique.....	114
A.3	Protocole du dosage des polyphénols.....	114
A.4	Dosimètre des chlorures.....	118
A.5	Les flacons de la DBO ₅ dans l'agitateur pendant cinq jours.....	120
A.6	Appareil de mesure de la demande biologique en oxygène pendant cinq jours.....	121
A.7	Equipements utilisés pour la mesure de DCO.....	122
A.8	Mode opératoire pour la mesure du COT.....	123
A.9	Appareil de mesure du carbone organique total.....	124

SOMMAIRE

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
PARTIE THÉORIQUE	
Chapitre I : GÉNÉRALITÉS SUR LA MARGINE	
Introduction.....	5
I.1. Industrie oléicole.....	5
<i>I.1.1. L'olivier</i>	<i>5</i>
<i>I.1.1.1. Modes d'extraction d'huile d'olive.....</i>	<i>6</i>
<i>I.1.2. Grignons d'olives.....</i>	<i>8</i>
<i>I.1.3. La margine.....</i>	<i>8</i>
<i>I.1.4. Toxicité de la margine.....</i>	<i>10</i>
Références bibliographiques.....	11
Chapitre II : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LE TRAITEMENT DE LA MARGINE	
Introduction.....	14
II.1. Traitement chimique.....	14
<i>II.1.1. Traitement de la margine par adsorption.....</i>	<i>14</i>
<i>II.1.2. Traitement de la margine par coagulation-floculation.....</i>	<i>14</i>
<i>II.1.3. Traitement de la margine par photocatalyse.....</i>	<i>15</i>
II.2. Traitement de la margine par techniques membranaires.....	16
II.3. Traitement de la margine par électrocoagulation.....	18
Références bibliographiques.....	
Chapitre III : PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE	
Introduction.....	20
III.1. Généralités.....	20
III.2. Principe.....	21
III.3. Les différents procédés d'oxydation avancée.....	22
<i>III.3.1. Les procédés non photochimiques.....</i>	<i>22</i>
<i>III.3.2. Les procédés photochimiques.....</i>	<i>29</i>
Références bibliographiques.....	36
PARTIE EXPÉRIMENTALE	
Chapitre IV : MATÉRIELS ET MÉTHODES	
Introduction.....	43

SOMMAIRE

IV.1. Caractérisation physicochimique de la margine	44
<i>IV.1.1. Prélèvement et stockage de la margine</i>	44
<i>IV.1.2. Prétraitement de la margine</i>	44
<i>IV.1.3. Analyse physicochimique de la margine</i>	44
IV.2. Traitement de la margine par les procédés d'oxydation avancée	49
<i>IV.2.1. Traitement de la margine par photolyse directe (UV)</i>	50
<i>IV.2.2. Traitement de la margine par photolyse (H₂O₂/UV)</i>	50
<i>IV.2.3. Le procédé Fenton (H₂O₂/Fe⁺²)</i>	50
<i>IV.2.4. Le procédé photo-Fenton (Fe⁺²/UV/H₂O₂)</i>	51
<i>IV.2.5. Traitement de la margine par photocatalyse hétérogène (ZnO / H₂O₂ / UV)</i>	52
<i>IV.2.6. Traitement de la margine par combinaison des trois métaux (Fe²⁺/Cu²⁺/Mn²⁺/ H₂O₂ / UV)</i>	52
<i>IV.2.7. Le procédé d'électro-Fenton</i>	52
IV.3. Effet de la margine sur les conduites en acier au carbone	54
<i>IV.3.1. Dispositif expérimental des mesures électrochimiques</i>	54
<i>IV.3.1.1. Cellule électrochimique</i>	54
<i>IV.3.2. Méthodes de mesures électrochimiques</i>	56
<i>IV.3.2.1. Potentiel de corrosion (E_{corr}) à circuit ouvert</i>	56
<i>IV.3.2.2. Courbe de polarisation (Tafel)</i>	57
<i>IV.3.2.3. Impédance électrochimique</i>	57
<i>IV.3.3. Analyse par Microscope électronique à balayage</i>	57
IV.4. Identification de la nature de la matière organique de la margine	58
<i>IV.4.1. Procédé d'extraction liquide / liquide</i>	58
<i>IV.4.1.1. Préparation des solutions d'extractions</i>	58
<i>IV.4.1.2. Extraction</i>	59
<i>IV.4.1.3. Purification</i>	59
<i>IV.4.1.4. Concentration</i>	59
<i>IV.4.2. Analyse des produits extraits par chromatographie en phase gazeuse GC/FID</i>	59
<i>IV.4.3. Analyse de l'échantillon par chromatographie en phase gazeuse couplé à une spectroscopie de masse GC/MS</i>	60

SOMMAIRE

Références bibliographiques.....	61
Chapitre V : RÉSULTATS ET DISCUSSION	
V.1. Résultats de la caractérisation physicochimique de la margine.....	63
V.2. Résultats des essais de traitement de la margine par procédé d'oxydation avancée (POA).....	65
<i>V.2.1. Photolyse directe.....</i>	<i>65</i>
<i>V.2.2. Traitement de la margine par photolyse (H₂O₂/UV).....</i>	<i>68</i>
<i>V.2.3. Traitement de la margine par le procédé Fenton (Fe²⁺/ H₂O₂).....</i>	<i>71</i>
<i>V.2.4. Traitement de la margine par photo-Fenton (Fe²⁺/ H₂O₂ / UV)</i>	<i>73</i>
<i>V.2.5. Traitement de la margine par photocatalyse hétérogène (ZnO/H₂O₂)</i>	<i>76</i>
<i>V.2.6. Traitement de la margine par photocatalyse hétérogène (ZnO/H₂O₂/UV)</i>	<i>78</i>
<i>V.2.7. Traitement de la margine par combinaison des trois métaux (Fe²⁺/Cu²⁺/Mn²⁺/ H₂O₂ / UV).....</i>	<i>81</i>
<i>V.2.8. Traitement de la margine par électro-Fenton.....</i>	<i>83</i>
<i>V.2.8.1. Influence de la différence de potentiel appliqué.....</i>	<i>83</i>
<i>V.2.8.2. Effet du pH.....</i>	<i>85</i>
<i>V.2.9. Calcul de la consommation d'énergie.....</i>	<i>88</i>
V.3. Modélisation de la cinétique.....	88
V.4. Résultats relatifs à l'effet de la corrosion des conduites en acier au carbone vis-à-vis la margine.....	95
<i>V.4.1. Potentiel à circuit ouvert (OCP).....</i>	<i>95</i>
<i>V.4.2. Impédance électrochimique (EIS).....</i>	<i>96</i>
<i>V.4.3. Courbe de polarisation (Tafel).....</i>	<i>97</i>
<i>V.4.4. Analyse par microscope électronique à balayage (MEB).....</i>	<i>99</i>
V.5. Résultats de l'extraction de la matière organique (MO) de la margine	101
<i>V.5.1. Analyse de la margine par chromatographie en phase gazeuse et détection par ionisation de flamme (FID).....</i>	<i>101</i>
<i>V.5.2. Analyse de la margine par chromatographie en phase gazeuse couplé à une spectroscopie de masse.....</i>	<i>102</i>
Références bibliographiques.....	106
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	110
ANNEXES.....	113

INTRODUCTION GENERALE

Les ressources en eau, menacées par les activités humaines, industrielles, agricoles et par l'évolution climatique sont devenues un enjeu majeur, auquel le monde entier, à tout stade de développement qu'il soit, attache aujourd'hui une très grande importance.

L'industrie oléicole génère, en plus de sa production principale (huile d'olive vierge et huile de grignons), deux résidus : l'un liquide (la margine) et l'autre solide (les grignons). Les quantités et les caractéristiques de la margine est de plus en plus importantes et très variées et constituent un danger croissant pour le milieu naturel. Elles provoquent des altérations du milieu environnant à cause de sa charge en matières en suspension et en polluants organiques dissouts, qui sont toxiques et peuvent être persistants [1].

En Algérie, la margine ne subit aucun traitement et elle est déversée dans la nature. Il en résulte un impact négatif sur l'environnement, qui se traduit par le colmatage des sols, la pollution des eaux superficielles et souterraines et le dégagement de mauvaises odeurs [2]. En effet, cet effluent a une charge saline élevée avec une conductivité d'environ 10 mS/cm, due principalement aux ions potassium, chlorures, calcium et magnésium et de pH acide entre 4,5 - 5,5, riche en matière organique et en polyphénols à faible biodégradabilité [3,4].

Plusieurs facteurs peuvent influencer sur la quantité, la qualité et la composition physico-chimique de la margine : le climat, les conditions du sol, des cultivars d'oliviers, la variété d'olive, la maturité des fruits, le lieu et l'âge de la croissance, les variations annuelles, la période de récolte, le temps et les conditions de stockage des olives et les procédés d'extraction d'huile [5].

Le traitement des effluents liquides des huileries d'olive est l'un des plus importants problèmes environnementaux des pays méditerranéens. Pour réduire leurs effets négatifs, plusieurs procédés d'épuration sont mis en œuvre. Parmi tous les procédés, testés pour la valorisation et le traitement de la margine, très peu sont appliqués à l'échelle industrielle. Les traitements biologiques classiques aérobie ou anaérobie s'avèrent très difficiles en raison des teneurs élevées de la margine en matières en suspension et en substances organiques comme les polyphénols, les sucres, les acides organiques et les tannins. Concernant les traitements thermiques, seuls quelques procédés utilisant les grignons comme source d'énergie ont été appliqués à l'échelle industrielle. Par contre, plusieurs technologies physico-chimiques connues ont déjà fait leurs preuves dans le domaine du

traitement de ces effluents. Parmi celles-ci, figure les procédés d'oxydation avancée (POA) [6].

Ces techniques apparaissent comme des procédés de choix, car elles permettent d'obtenir une dégradation totale du polluant en association avec une diminution de la toxicité globale de l'effluent. Ces procédés ont déjà montré leur potentiel dans le traitement des polluants organiques toxiques et récalcitrants [7].

Les POA reposent sur la formation in situ des radicaux hydroxyles OH° qui possèdent un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants traditionnels tels que H_2O_2 , Cl_2 , ClO_2 ou O_3 . Ces radicaux sont capables de minéraliser partiellement ou en totalité la plupart des composés organiques et organométalliques [8-11].

L'objectif de cette étude est de montrer l'intérêt des procédés d'oxydation avancée pour le traitement de cet effluent liquide, par la réduction des polluants suivants : DCO, DBO_5 , COT et les polyphénols. Divers procédés d'oxydation ont été utilisés afin de trouver le meilleur traitement du rejet étudié : photolyse directe, photolyse du peroxyde d'hydrogène, le Fenton ($\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$), le photo Fenton ($\text{Fe}^{+2}/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$), la photocatalyse hétérogène $\text{ZnO}/\text{H}_2\text{O}_2$, ($\text{ZnO}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), ($\text{Fe}^{2+}/\text{Cu}^{2+}/\text{Mn}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) et l'électro Fenton.

D'autre part, une étude électrochimique a été faite pour étudier le comportement de l'acier au carbone immergé dans la margine et voir le comportement vis à vis la corrosion.

En vue de déterminer l'indice des hydrocarbures de cet effluent, une opération d'extraction liquide/liquide de la matière organique présente dans la margine prétraitée a été réalisée.

Ce travail est structuré en deux grandes parties :

- La partie bibliographique est composée de trois chapitres,
 - Des généralités sur le rejet choisi, rassemblant des informations sur les olives, la margine et son impact sur l'environnement.
 - Une description des procédés d'oxydation avancée.
 - Une synthèse bibliographique sur le traitement de la margine.
- La partie expérimentale est structurée en deux chapitres :

✓ Matériels et méthodes qui comprennent :

- la caractérisation physicochimique de la margine.
 - le traitement de la margine par POA.
 - l'effet de la margine sur les conduites en acier au carbone.
 - l'identification de la matière organique de la margine.
- ✓ Les résultats obtenus et leurs discussions.

Enfin une conclusion générale, ainsi que quelques perspectives seront présentées à la fin de ce manuscrit.

« Bonne lecture » 

Références bibliographiques

- [1] A. Ramos-Cormenzana, M. Monteoliva-Sanchez and M. J. Lopez, « Bioremediation of Alpechin », *International Biodeterior. Biodegrad.*, vol. 35, p. 249-268, 1995.
- [2] H. Iboukhoulef, « Traitement des margines des huileries d'olive par les procédés d'oxydation avancée basés sur le système Fenton-like (H_2O_2/Cu) », Thèse de doctorat en chimie des matériaux, UMMTO, 2014, p. 139.
- [3] G. A. Baddi, M. Hafidi, V. Gilard and J.-C. Revel, « Characterization of humic acids produced during composting of olive mill wastes: elemental and spectroscopic analyses (FTIR and ^{13}C -NMR) », *Agronomie*, vol. 23, n° 7, p. 661-666, 2003.
- [4] A. Samsunlu, O. Tünay and K. Alp, « Characteristic and treatment of olive oil wastewater », in *Proceedings of the Sixth Control of Industrial Pollution Symposium*, Istanbul, ITU, p. 93-99, 1998.
- [5] B. K. Mert, T. Yonar, M. Y. Kiliç and K. Kestioğlu, « Pre-treatment studies on olive oil mill effluent using physicochemical, Fenton and Fenton-like oxidations processes », *J. Hazard. Mater.*, vol. 174, n° 1-3, p. 122-128, 2010.
- [6] G. Sbai and M. Loukli, « Traitement électrochimique des margines et identification des composés avant et après traitement par chromatographie en phase gazeuse couplée par spectroscopie de masse », *Larhyss J*, no. 22, p. 139-152, 2015.
- [7] P. Stiriolo, « Oxydation d'effluents organiques aqueux par le peroxyde d'hydrogène à haute température : Procédé W.P.O. », Thèse de l'institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, France, n° 178, p. 262, 1992.
- [8] C. P. Huang, C. Dong and Z. Tang, « Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment », *Waste Manag.*, vol. 13, n° 5-7, p. 361-377, 1993.
- [9] J. Chen, W. H. Rulkens and H. Bruning, « Photochemical elimination of phenols and COD in industrial wastewaters », *Water Sci. Technol.*, vol. 35, n° 4, p. 231-238, 1997.
- [10] E. Lipczynska-Kochany, « Degradation of aqueous nitrophenols and nitrobenzene by means of the Fenton reaction », *Chemosphere*, vol. 22, n° 5-6, p. 529-536, 1991.
- [11] A. Mokrini, D. Ousse and S. Esplugas, « Oxidation of aromatic compounds with UV radiation/ozone/hydrogen peroxide », *Water Sci. Technol.*, vol. 35, n° 4, p. 95-102, 1997.

PARTIE THÉORIQUE

CHAPITRE I : GÉNÉRALITÉS SUR
LA MARGINE

Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons un résumé bibliographique sur la margine (l'eau de végétation), qui a fait l'objet de notre étude. Nous commençons par une présentation générale des olives, des grignons d'olives et de la margine, enfin nous exposons l'impact de cet effluent (la margine) sur l'environnement.

I.1. Industrie oléicole

I.1.1. L'olivier

L'olivier (*olea europaea. L*) est un arbre typique de la région méditerranéenne largement cultivé pour la production de l'huile d'olive. Il est classé parmi les plus riches en composés antioxydants. Sur le plan botanique, il s'agit d'une drupe c'est-à-dire un fruit à noyau de forme ellipsoïdale à peau lisse. Sa mésocarpe, charnu riche en matière grasse, renferme un noyau ligneux contenant une graine. Sa forme ovoïde est spécifique. Sa couleur est d'abord verte et elle vire au noir à maturité complète chez la plupart des variétés (figure I.1).

Dans l'hémisphère nord, la maturité est atteinte entre octobre et décembre. Son fruit ainsi que son huile retiennent de plus en plus l'attention des scientifiques et des économistes pour leur haute valeur diététique associée à leur richesse en antioxydants phénoliques.

Le tableau I.1 ci-dessous présente la composition des olives.



Figure I.1 : Les olives noires et verts.

Tableau I.1. Composition des olives (statistiques sur les valeurs moyennes de 60 variétés françaises) [1].

Pulpe et noyau	Valeur minimale	Valeur moyenne	Valeur Maximale
Poids moyen des fruits	1.11g	2 ,54 g	5.50g
Teneur en huile	12.4%	18.5%	27.5%
Teneur en eau	39.0%	55.2%	67.2%
Teneur en matière sèche non grasse	18.1%	26.3%	38.4%
Rendement biologique	0.43 %	0.72 %	1.05 %
Poids moyen de matière par fruit	0.56 g	1.14 g	2.11 g
Rendement moulin calculé	10.8 %	17.1%	27.0%

1.1.1.1. Mode d'extraction d'huile d'olive

Le pressing des olives donne de l'huile d'olive et des sous-produits polluants nécessitant des traitements adaptés.

Les systèmes d'extraction de l'huile d'olive sont de trois types :

1) Procédé physique discontinu par pression

La pression est le procédé d'extraction de l'huile le plus ancien. La pâte est répartie en couche sur des scourtins, disques en fibre naturelle ou synthétique, faisant office d'armature et permettant la filtration lors de la pression. Ces disques sont empilés les uns sur les autres pour être ensuite pressés. On obtient deux phases : une phase liquide (l'huile et l'eau de végétation, et une phase solide formée de grignons (pulpe et noyaux) piégés sur les scourtins.

La figure I.2 résume les différentes étapes d'extraction d'huile d'olive dans l'industrie oléicole avec le système de presse par le procédé discontinu.

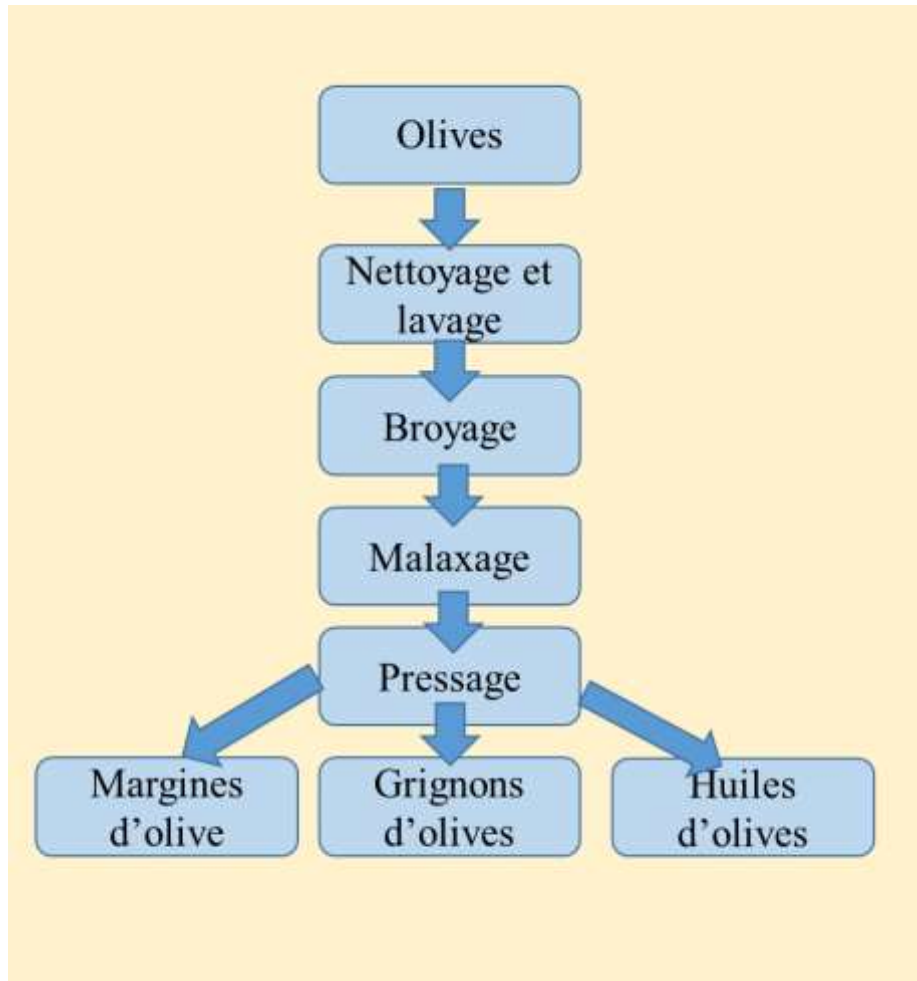


Figure I.2 : Procédé d'extraction par le système de presse [2].

2) Système d'extraction continu avec centrifugation à deux phases

Ce procédé ne nécessite pas l'ajout d'eau pour la séparation des phases huileuses et solides contenant le grignon et la margine. Ce système permet d'extraire une huile d'olive de bonne qualité. Son seul inconvénient est la production de grignon humide [3].

3) Système d'extraction continu avec centrifugation à trois phases

Ce procédé se fait à travers des phases successives contrairement au procédé discontinu. Les olives sont lavées, broyées, mélangées avec de l'eau chaude et malaxées pour former la pâte d'olive qui est ensuite diluée. Les phases liquides et solides sont séparées par centrifugation donnant les grignons et le mout. Le mout subit à son tour une centrifugation pour séparer l'huile des effluents d'huileries d'olive. Les trois phases obtenues sont : huile, margine et grignon [3].

I.1.2. Grignons d'olives

Les principaux déchets solides générés lors de l'extraction de l'huile d'olive sont les grignons.

Ces derniers contiennent une quantité d'huile résiduelle qu'il n'est pas possible d'extraire par des moyens physiques. La composition des grignons dépend étroitement de la variété d'olives, le degré de maturation des olives et le système employé lors de l'extraction de l'huile d'olive.

I.1.3. La margine

- Origine

La margine ou l'eau de végétation est l'effluent issu de l'extraction de l'huile d'olive en quantités variables, allant de 400 à 500 L/tonne d'olives pour les unités traditionnelles [4].

C'est un liquide d'aspect trouble et de coloration brun-rougeâtre à noire [5]. Sa couleur noire est due à la présence des polyphénols [6]. Son odeur, à l'état frais, rappelle celle de l'huile d'olive [7], mais elle peut devenir gênante lors des phénomènes de rancissement ou de fermentation anaérobie [8]. La qualité et la quantité de la margine dépend de l'opération d'extraction d'huile d'olive. Elles sont aussi influencées par la variété d'olives, la période de récolte, le taux de maturation des fruits et les conditions climatiques [9]. Les différentes techniques d'extraction d'huile d'olive aboutissent à la formation de la margine. La figure I.3 illustre le rejet de la margine pris à la commune Boudjellil, wilaya de Bejaïa.



Figure I.3 : Le cours d'eau de l'oued Sahel (commune Boudjellil à Bejaïa) contaminé par le rejet de la margine.

- Caractéristiques physico-chimiques

En général, la margine contient une variété de composés organiques et minéraux de nature et de concentration variables [10]. Elle est caractérisée par un pH acide situé entre 3 et 5 et une bonne conductivité électrique (8 mS/cm), causée par la présence des ions potassium, chlorure, calcium et magnésium ; elle possède une demande chimique en oxygène (DCO) appréciable (50-220 g/L), une demande biologique en oxygène pendant cinq jours (DBO₅) (12.6 g/L) et des substances phénoliques de l'ordre de 10 g/L [11-15]. Le tableau I.2 ci-dessous représente la composition chimique de la margine.

Tableau I.2 : Composition chimique générale de la margine [16,17].

Composant	Teneur (%)
Eau	83-88
Matière organique	10,5-15
Matières minérales	1,5-2
Matières azotées totales	1,25-2,4
Polyphénols	1,0-1,5
Matières grasses	0,03-1

- Valorisation de la matière organique de la margine

Beaucoup de recherches sur l'utilisation de la margine dans les domaines de la biotechnologie, de la chimie, de l'agriculture et voire même du génie civile [18]. Certaines d'entre elles sont très récentes, il s'agit, en particulier de la récupération des composés aromatiques et phénoliques tels que l'oleuropéine et l'hydroxytyrosol qui ont un pouvoir antioxydant très élevé [19]. On outre la margine peut être utiliser à l'état brut pour équilibrer le taux d'humidité du compost au cours de son évolution [20].

- Caractéristiques microbiologiques

Les études microbiologiques effectuées sur plusieurs échantillons de la margine ont confirmé l'absence totale de micro-organismes pathogènes. Donc ces effluents ne posent aucun problème hygiéno-sanitaire. La margine favorise le développement des levures et les champignons mieux que les bactéries [21].

1.1.4. Toxicité de la margine

Sans aucun traitement préalable, la margine est considérée parmi les effluents les plus polluants des industries agroalimentaires. La margine, sans traitement, affecte l'environnement des lieux où elle est déchargée. Elles causent de sérieux dégâts environnementaux tels que :

➤ Pollution des sols [22]

La matière organique présente dans la margine cause des effets phytotoxique sur les oliviers. Il provoque une toxicité pour certains micro-organismes. Les acides, la matière minérale et les substances organiques aboutissent à une destruction de la capacité d'échange cationique du sol, par la suite, une réduction de sa fertilité.

La microflore bactérienne du sol peut être détruite suite à l'acidification du milieu. D'autre part le caractère visqueux de la margine entraine la formation d'un dépôt huileux qui provoque l'imperméabilisation du sol dans un premier lieu et son asphyxie par la suite.

➤ Pollution des oueds et des barrages [23]

La margine est rejetée dans des récepteurs naturels, des cours d'eau, sans aucun contrôle préalable et nuisent fortement à la qualité de ces eaux de surface. En outre, elle empêche à ces eaux de s'auto épurer et la pollution peut s'étendre sur de très longues distances. D'autre part, la margine riche en matière azotée peut provoquer la pollution des nappes souterraines situés dans la zone à proximité du site d'épandage et souiller la qualité de l'eau potable. Par ailleurs, les lipides présentes dans la margine forment un film impénétrable à la surface des rivières et ses bords empêchant ainsi la pénétration de la lumière et de l'oxygène.

➤ Effet de la margine sur les conduites en acier au carbone [24,25]

La margine est riche en composés organiques, cations et anions (Cl^- , Po_4^{3-} , NO_2^- , NO_3^-) ; ces derniers provoquent la corrosion des aciers. On note aussi une destruction des canalisations par la formation des couches d'oxydes sur leur surface interne et le bouchage des canalisations due à la présence des matières en suspension dans la margine.

Références bibliographiques

- [1] A. Dalby, *Siren feasts, iren Feasts* « A History of Food and Gastronomy in Greece, Andrew Dalby *a history of food and gastronomy in Greece*», Ed. Routledge, vol. 18, n°2, 0-4151-1620-1 p. 336, 2013.
- [2] M. Hamdi, « Nouvelle conception d'un procédé de dépollution biologique des margines, effluents liquides de l'extraction de l'huile d'olive », Thèse de doctorat en Biologie cellulaire et Microbiologie, Université de Provence Marseille I, France, p. 190, 1993.
- [3] A. Roig, M. L. Cayuela and M. A. Sánchez-Monedero, « An overview on olive mill wastes and their valorisation methods », *Waste Manag.*, vol. 26, n° 9, p. 960-969, 2006.
- [4] M. Achak, L. Mandi and N. Ouazzani, « Removal of organic pollutants and nutrients from olive mill wastewater by a sand filter », *J. Environ. Manage.*, vol. 90, n° 8, p. 2771-2779, 2009.
- [5] M. Mebirouk, « Rejets des huileries, développement d'un procédé intégré pour la biodégradation des polyphénols dans la margine », *CMPP News*, vol. 11, p. 14, 2002.
- [6] S. Khoufi, F. Feki and S. Sayadi, « Detoxification of olive mill wastewater by electrocoagulation and sedimentation processes », *J. Hazard. Mater.*, vol. 142, n° 1-2, p. 58-67, 2007.
- [7] H. Iboukhoulef, « Traitement des margines des huileries d'olive par les procédés d'oxydation avancée basés sur le système Fenton-like (H_2O_2/Cu) », Thèse de doctorat en chimie des matériaux, UMMTO, Algérie, p. 139, 2014.
- [8] A. Ranalli, « L'effluent des huiles d'olives: propositions en vue de son utilisation et son épuration », *Réf. Aux Normes Ital. En Matière Olivae*, vol. 39, p. 18-34, 1991.
- [9] A. Fiorentino, A. Gentili, M. Isidori, P. Monaco, A. Nardelli, A. Parrella and F. Temussi, « Environmental effects caused by olive mill wastewaters: toxicity comparison of low-molecular-weight phenol components », *J. Agric. Food Chem.*, vol. 51, n° 4, p. 1005-1009, 2003.
- [10] C. M. Galanakis, E. Tornberg and V. Gekas, « A study of the recovery of the dietary fibres from olive mill wastewater and the gelling ability of the soluble fibre fraction », *LWT-Food Sci. Technol.*, vol. 43, n° 7, p. 1009-1017, 2010.
- [11] B. Ibrahimoglu and M. Z. Yilmazoglu, « Disposal of olive mill wastewater with DC arc plasma method », *J. Environ. Manage.*, vol. 217, p. 727-734, 2018.

- [12] M. Anderson, M. Elliott and C. Hickson, « Factory-scale proving trials using combined mixtures of three by-product wastes (including incinerated sewage sludge ash) in clay building bricks », *J. Chem. Technol. Biotechnol.* vol. 77, n° 3, p. 345-351, 2002.
- [13] H. El Hajjouji, N. Fakharedine, G. Ait. Baddi, P. Winterton, J. R. Bailly, J. C. Revel and M. Hafidi, « Treatment of olive mill waste-water by aerobic biodegradation: an analytical study using gel permeation chromatography, ultraviolet-visible and Fourier transform infrared spectroscopy », *Bioresour. Technol.*, vol. 98, n° 18, p. 3513-3520, 2007.
- [14] M. Ziati, F. Khemmari, O. Cherifi and F.-Y. Didouche, « Removal of polyphenols from olive mill wastewater by adsorption on activated carbon prepared from peach stones », *Rev Roum Chim*, vol. 62, n° 11, p. 865-874, 2017.
- [15] H. Aissam, « Etude de la biodégradation des effluents des huileries (Margines) et leur valorisation par production de l'enzyme tannase », Thèse de doctorat, Université Dhar El Mehraz, Fès. Maroc, p. 182, 2003.
- [16] R. Sansoucy, « Utilisation des sous-produits de l'olivier en alimentation animale dans le bassin Méditerranéen », étude FAO production et santé animales, 43, 1983.
- [17] R. Sandoval-Jabalera, E. Arias-del Campo, J. G. Chacón-Nava, A. Martínez-Villafañe, J. M. Malo-Tamayo and J. L. Mora-Mendoza, « Corrosion behavior of engineering alloys in synthetic wastewater », *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 15, n° 1, p. 53-58, 2006.
- [18] M. Tyouri, A. Elbouardi, A. Manal, A. Homari, H. Ezbakhe, and T. Ajzoul, "Propriétés thermophysiques du sable émulsion margineux utilisé dans la réalisation des pistes agricoles," in *JITH 2007*, Albi, France, 2007, p. 5p. Accessed: May 16, 2021.
- [19] L. Yvette, and B. Gilbert, *Maghreb, Moyen Orient Europe France Israël Palestine Economie Monde Rural, Agriculture*. p. 137, edition L'harmattan, 2007.
- [20] Z. Rais, M. El Haji, M. Benabbou, Z. Majbar, K. Lahlou, and M. Taleb, "Margines : traitement, valorisation dans la germination des graines de tomate et dans la filière de compostage," *Rev. Sci. Eau*, vol. 30, no. 1, p. 57, 2017.
- [21] J. A. Fiestas Ros de Ursinos and R. Borja Padilla, « Use and treatment of olive mill wastewater: current situation and prospects in Spain », *Grasas Aceites*, vol. 43, n° 2, p. 101-106, 1992.
- [22] S. Filidei, G. Masciandaro, and B. Ceccanti, "Anaerobic digestion of olive oil mill effluents: evaluation of wastewater organic load and phytotoxicity reduction," *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 145, no. 1-4, pp. 79-94, 2003.

[23] B. Hocine, « Impacts Des Margines Sur Les Eaux De Oued Bouchtata (Wilaya De Skikda) », Mémoire de Magister, en Pollution Chimique et Environnement, Université du 20 Août 1955 SKIKDA, Algerie, p. 101, 2008.

[24] K. Komnitsas, D. Zaharaki, M. Doula and V. Kavvadias, « Origin of recalcitrant heavy metals present in olive mill wastewater evaporation ponds and nearby agricultural soils », *Environ. Forensics*, vol. 12, n° 4, p. 319-326, 2011.

[25] D. B. Mitton, J.-H. Yoon, J. A. Cline, H.-S. Kim, N. Eliaz and R. M. Latanision, « Corrosion behavior of nickel-based alloys in supercritical water oxidation systems », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 39, n° 12, p. 4689-4696, 2000.

CHAPITRE II : SYNTHÈSE
BIBLIOGRAPHIQUE SUR LE
TRAITEMENT DE LA MARGINE

Introduction

Il y a assez de recherche fondamentale et appliquée pour réduire le degré de pollution de la margine. On peut classer les techniques de traitement en :

- Traitement chimique
 - L'adsorption
 - La coagulation-floculation
 - La photocatalyse
- Traitement membranaire
- Traitement électrochimique
 - L'électrocoagulation
 - L'électrolyse

II.1. Traitement chimique

II.1.1. Traitement de la margine par adsorption

Achak et al. [1] ont étudié l'efficacité du traitement de la margine diluée par adsorption sur filtre en sable. Les conclusions suivantes ont été tirées :

L'élimination des matières en suspension (MES) est très importante (90%). Par ailleurs, le taux de réduction de la DCO totale et de la DCO dissoute était respectivement de 90 et 92 %. En outre, l'élimination de l'azote est très importante, le développement du biofilm a permis une élimination remarquable des TKN (Kjeldahl-nitrogen) (91%), NH_4^+ (97 %), NO_3^- (99 %) et PO_4^{3-} (99%).

Ouabou et al. [2] ont révélé que la filtration de la margine sur un filtre à base d'argile et la sciure du bois peut être un traitement efficace et moins onéreux. Les taux d'abattelements de la salinité, la DCO, les composés phénoliques, la DBO_5 et la turbidité étaient de : 14 %, 42 %, 57 %, 66 % et 98 % respectivement.

II.1.2. Traitement de la margine par coagulation-floculation

Vuppala et al. [3] ont utilisé deux coagulants le sulfate d'aluminium et chitosane pour réduire la toxicité de la margine. Ils ont trouvé que le sulfate d'aluminium est le meilleur coagulant dans des conditions optimales ($\text{pH} > 4$, $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3] = 800 \text{ mg/L}$ et 60 minutes de traitement), le taux d'élimination de la turbidité, le COT et les polyphénols étaient : 99%, 16 % et 57 % respectivement.

Esteves et al. [4] ont utilisé deux procédés : le Fenton like et la combinaison du photo Fenton like et coagulation/floculation. Le taux d'élimination du COT, DCO et polyphénols par le Fenton like étaient 34 %, 55 % et 81 % respectivement à pH = 3, T = 25 °C et le rapport massique Fe/H₂O₂ = 0.04. En présence d'irradiation UV (photo Fenton), l'efficacité d'élimination augmentent jusqu'à 41 %, 63 % et 83 % des mêmes paramètres. Enfin l'utilisation de chlorure de fer comme coagulant/floculant et après une heure de sédimentation, le taux d'élimination des polluants est amélioré pour atteindre 76 % de DCO et 96 % des polyphénols.

II.1.3. Traitement de la margine par photocatalyse

De nombreux travaux ont été réalisés sur le traitement de la margine par POA :

En 2009, Kallel et al. [5] ont étudié le traitement de la margine par le procédé Fenton en fonction des conditions expérimentale (pH du milieu et concentration du H₂O₂).

Les résultats trouvés montrent qu'un pH acide (inférieur à 4) et une concentration de 0.06 M de H₂O₂, le taux d'élimination de la DCO est maximale 92 % pendant un temps de contact de 24 heures.

En 2011, Nieto et al. [6] ont traité la margine par photocatalyse de type Fenton like (Fe³⁺/H₂O₂). Ce procédé a montré une efficacité d'élimination 90% des polyphénols avec un rapport massique (catalyseur/peroxyde d'hydrogène) compris entre 0,02 et 0,04 dans un milieu acide.

En 2019, Bampalioutas et al. [7] ont utilisé le réactif du Fenton suivi d'une analyse anaérobie pour le traitement de la margine et la production du méthane, le taux d'élimination étaient 88.8 % pour les polyphénols et 35.4 % pour le COT avec la production de 20.1 L du biométhane.

II.2. Traitement de la margine par techniques membranaires

Cassano et al. [8] confirment que l'utilisation de deux procédés membranaires l'ultrafiltration (UF) suivi de nanofiltration (NF) est la meilleure technique pour la purification de la margine. Les résultats expérimentaux de ces deux procédés permettent d'avoir une réduction importante de la charge polluante de la margine : les polyphénols 93% et le carbone organique total : 96 %, ce qui permettra la valorisation de ces composés en industrie cosmétique, alimentaire, pharmaceutique et d'autre part la production du biogaz.

Ochando et al. [9] ont utilisé la technique d'osmose inverse, composée d'une couche mince (polyamine/polysulfone), après un prétraitement par oxydation chimique par le réactif de

Fenton et la floculation-sédimentation. Les taux d'élimination des polluants sont 99% et 98 % pour la DCO et les polyphénols respectivement.

Un autre type de membrane en céramique a été utilisé par Değermenci et al. [10] avec un bioréacteur composé d'un filtre à cartouche, le taux d'élimination des polyphénols et DCO sont : 93 % et 87 % respectivement.

II.3. Traitement de la margine par électrocoagulation

Plusieurs auteurs ont utilisé la technique d'électrocoagulation comme un procédé de traitement pour éliminer ou réduire la charge polluante de la margine, parmi eux on peut citer :

Adhoum et al. en 2004 [11] ont montré que le traitement par électrocoagulation permet une élimination rapide de la DCO (76%), polyphénols (91%) et 95% de couleur foncée présente dans la margine. La valeur optimale de la densité de courant pendant 25 minutes est de 75 mA.cm⁻².

En 2007, Khoufi et al. [12] ont étudié la faisabilité du traitement de la margine par électrocoagulation en utilisant des électrodes en fer et en aluminium avec addition de H₂O₂ et de chlorure polyaluminium (CPA) comme coagulant. Les résultats obtenus ont montré que les composés phénoliques de la margine ont été polymérisés puis sédimentés. Le rapport DCO/DBO₅ a diminué de 3.4 à 2.3. Ce traitement a permis d'éliminer jusqu'à 73.8 % des composés phénoliques et 60.7 % de DCO.

En 2015, Sbai et al. [13] ont constaté que l'électrolyse de la margine à l'aide d'un réacteur électrochimique, dans lequel la cathode est constitué de feutre en titane patinée et une grille de même matériaux constitue l'anode. L'intensité et le potentiel de générateur de la cellule électrochimiques sont 5 A et 15 V respectivement. Ce procédé de traitement a permis de réduire jusqu'à (70 %) de la couleur, (68%) de la demande chimique en oxygène, (70 %) des polyphénols, (82 %) des chlorures, (74 %) d'ammonium, (72 %) du zinc, (73 %) du fer et (79 %) de la turbidité, avec une consommation électrique modérée (2,36 kWh/L).

En 2017, Rais et al. [14] ont montré que le traitement de la margine par électrocoagulation est une bonne technique, en utilisant l'électrode d'aluminium pour réduire la charge polluante de cet effluent liquide. Il permet l'élimination de la quasi-totalité de la charge organique, le taux d'élimination des polluants DCO et DBO₅ étaient 98 % et 74 % respectivement.

En 2019, Reza Khani et al. [15] ont combiné le procédé d'électrocoagulation et le sonoproxone catalytique. L'efficacité d'élimination du COT et de la turbidité est 75 % et 82 % respectivement.

Références bibliographiques

- [1] M. Achak, L. Mandi and N. Ouazzani, « Removal of organic pollutants and nutrients from olive mill wastewater by a sand filter », *J. Environ. Manage.*, vol. 90, n° 8, p. 2771-2779, 2009.
- [2] E. Ouabou, A. Anouar and S. Hilali, « Élimination des polluants organiques présents dans la margine d'huile d'olive par filtration sur colonne d'argile et sciure de bois d'eucalyptus », *J. Appl. Biosc.*, vol. 75, p. 6232-6238, 2014.
- [3] S. Vuppala, I. Bavasso, M. Stoller, L. Di Palma and G. Vilardi, « Olive mill wastewater integrated purification through pre-treatments using coagulants and biological methods: Experimental, modelling and scale-up » *J. Clean. Prod.*, vol. 236, p. 7611-7622, 2019.
- [4] B. M. Esteves, C. S. Rodrigues, F. J. Maldonado-Hódar and L. M. Madeira, « Treatment of high-strength olive mill wastewater by combined Fenton-like oxidation and coagulation/flocculation » *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 7, no. 4, p. 3252-3258, 2019.
- [5] M. Kallel, C. Belaid, T. Mechichi, M. Ksibi and B. Elleuch, « Removal of organic load and phenolic compounds from olive mill wastewater by Fenton oxidation with zero-valent iron », *Chem. Eng. J.*, vol. 150, no 2-3, p. 391-395, 2009.
- [6] L. M. Nieto, G. Hodaifa, S. Rodríguez, J. A. Giménez and J. Ochando, « Degradation of organic matter in olive-oil mill wastewater through homogeneous Fenton-like reaction », *Chem. Eng. J.*, vol. 173, no 2, p. 503-510, 2011.
- [7] K. Bampalioutas, A. Vlysidis, G. Lyberatos and A. Vlyssides, « Detoxification and methane production kinetics from three-phase olive mill wastewater using Fenton's reagent followed by anaerobic digestion, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 94, no 1, p. 265-275, 2019.
- [8] A. Cassano, C. Conidi, L. Giorno and E. Drioli, « Fractionation of olive mill wastewaters by membrane separation techniques » *J. Hazard. Mater.*, vol. 248, pp. 185-193, 2013.
- [9] J. M. Ochando-Pulido, S. Rodriguez-Vives, G. Hodaifa and A. Martinez-Ferez, « Impacts of operating conditions on reverse osmosis performance of pretreated olive mill wastewater » *Water Res.*, vol. 46, no. 15, p. 4621-4632, 2012.
- [10] N. Değermenci, İ. Cengiz, E. Yildiz and A. Nuhoglu, « Performance investigation of a jet loop membrane bioreactor for the treatment of an actual olive mill wastewater » *J. Environ. Manage.*, vol. 184, p. 441-447, 2016.

-
- [11] N. Adhoum and L. Monser, « Decolourization and removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by electrocoagulation », *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 43, no 10, p. 1281-1287, 2004.
- [12] S. Khoufi, F. Feki and S. Sayadi, « Detoxification of olive mill wastewater by electrocoagulation and sedimentation processes », *J. Hazard. Mater.*, vol. 142, no 1-2, p. 58-67, 2007.
- [13] G. Sbai and M. Loukli, « traitement électrochimique des margines et identification des composés avant et après traitement par chromatographie en phase gazeuse couplée par spectroscopie de masse », *Larhyss. J.*, vol. 22, p. 139-152, 2015.
- [14] Z. Rais, M. El Haji, M. Benabbou, Z. Majbar, K. Lahlou and M. Taleb, « Margines : traitement, valorisation dans la germination des graines de tomate et dans la filière de compostage », *Rev. Sci. Eau*, vol. 30, no 1, p. 57-76, 2017.
- [15] M. R. Khani, H. Kuhestani, L. R. Kalankesh, B. Kamarehei, S. Rodríguez-Couto and M. M. Baneshi, « Rapid and high purification of olive mill wastewater (OMV) with the combination electrocoagulation-catalytic sonoperoxone processes », *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 97, p. 47-53, 2019.

CHAPITRE III : PROCÉDES
D'OXYDATION AVANCÉE

Introduction

Le présent chapitre est consacré à la description des procédés d'oxydation avancée utilisés dans notre travail de recherche.

III.1. Généralités

Afin d'améliorer les systèmes existants de traitement des eaux usées municipales et industrielles, ou de remplacer les technologies conventionnelles peu efficaces pour l'élimination des contaminants organiques réfractaires, inorganiques et microbiens, les scientifiques se sont intéressés aux procédés d'oxydation avancée (POA) depuis les années 1970.

Actuellement, ces procédés sont en plein essor dans le domaine des technologies environnementales [1]. Ces méthodes sont basées sur la formation d'entités chimiques très réactives qui provoquent la décomposition des molécules les plus récalcitrantes en molécules biologiquement dégradables ou en composés minéraux [2].

Si la charge polluante est trop élevée ou le débit est important, il est nécessaire de les associer avec d'autres procédés capables de diminuer cette charge.

Le concept a été initialement proposé par Lee et al. [3] qui ont montré que les POA sont des procédés conduisant à la génération transitoire d'espèces ayant un grand pouvoir oxydant, principalement des radicaux hydroxyles (OH°). Ces radicaux, qui sont très efficaces pour l'oxydation des polluants organiques, peuvent être produits par des méthodes photochimiques ou non photochimiques (Tableau III.1).

Tableau III.1 : Classification des procédés d'oxydation avancée [4].

Procédés non photochimiques	Procédés photochimiques
Peroxonation ($\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$) Procédé Fenton ($\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2$) Sonochimie Radiolyse γ Electro-Fenton (électrode de graphite, etc.) Oxydation électrochimique (Pt, Ti/IrO ₂ , Ti/RuO ₂ , Ti/SnO ₂ , PbO ₂ , Gr, etc).	Photolyse (UV/H ₂ O ₂ ; UV/H ₂ O ₂ /O ₃ ; UV/O ₃) Photo-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) Photolyse de l'eau (UV-V/H ₂ O) Photocatalyse hétérogène (UV/TiO ₂ ; UV/ZnO) Sono-photocatalyse

Les POA offrent de nombreux avantages : [5]

- en général, il est possible d'atteindre une minéralisation totale du polluant, contrairement aux technologies conventionnelles (principalement biologiques), qui n'arrivent pas à oxyder complètement la matière organique (sans utiliser de puissants oxydants).
- ils ne produisent pas des boues qui requièrent un traitement additionnel.
- ils sont très utiles pour diminuer la concentration des composés produits par l'application de pré-traitements tels que la désinfection.
- dans plusieurs cas, ils consomment moins d'énergie que d'autres méthodes (par exemple, l'incinération).
- ils permettent de transformer des polluants réfractaires en produits biodégradables qui peuvent ensuite être traités par des méthodes plus économiques, comme les traitements biologiques.
- ils évitent l'emploi de désinfectants et d'oxydants comme le chlore, dont les résidus peuvent avoir des effets sur la santé.

III.1.2. Principe

Les procédés d'oxydation avancée impliquent la formation «in situ» de radicaux hautement réactifs (radical hydroxyle OH° en particulier), en quantité suffisante pour assurer la purification de l'eau [6]. Grâce à leur potentiel RED/OX standard élevé de 2,81 V/ENH, ces radicaux sont capables d'oxyder les polluants et les transforment de façon ultime en dioxyde de carbone et eau, mais aussi sous forme d'espèces simples telles que les acides formique, acétique, maléique, oxalique, l'acétone ou de dérivés chlorés comme le chloroforme ; cependant ces espèces simples restent très intéressantes, car elles prennent place dans les cycles énergétiques de la plupart des organismes vivants : leur oxydation biologique est alors possible [7].

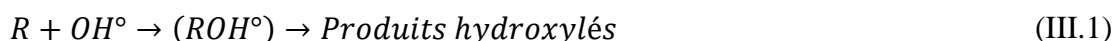
L'utilisation des radicaux hydroxyles dans la dépollution des eaux contaminées est justifiée par un certain nombre d'avantages tel que : la non-toxicité de ces radicaux. Ils sont simples à produire et à utiliser, très réactifs vis-à-vis des polluants à éliminer et ne sont pas corrosifs pour le matériel mis en œuvre [8].

- Réactivité et mode d'action des radicaux hydroxyles

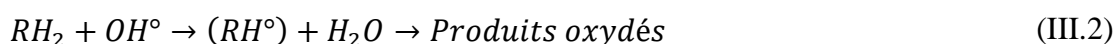
Les réactions d'oxydations impliquant les radicaux hydroxyles en présence de substrats organiques (en milieu aqueux) sont principalement des réactions d'addition électrophile et des réactions d'abstraction d'hydrogène.

Les équations (III.1) et (III.2) ci-dessous ont été proposées par Striolo [9] :

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



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



Dans les deux cas, des radicaux organiques se forment, lesquels 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). L'activation initiale de l'oxydant moléculaire conduit à la génération de radicaux hydroxyles (réaction d'initiation) [10].

En effet, le radical OH° ayant un caractère électrophile marqué, les composés substitués par des groupements donneurs d'électrons réagissent plus rapidement et conduisent principalement à la formation de composés ortho ou para hydroxylé. Crini et al [8] ont montré clairement cette différence de réactivité des noyaux aromatiques porteurs d'un groupement donneurs d'électrons (ex. OH, NH_2 , etc.) comme le phénol et l'aniline, par rapport aux cycles porteurs d'un groupement attracteur d'électrons ($-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$, etc.) comme le nitrobenzène ou l'acide benzoïque.

III.3. Les différents procédés d'oxydation avancée

III.3.1. Les procédés non photochimiques

- a) La peroxonation ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)

Le principe du procédé de peroxonation repose sur le couplage entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène afin de produire des radicaux libres. 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 et ainsi produire beaucoup plus de radicaux hydroxyles [11].

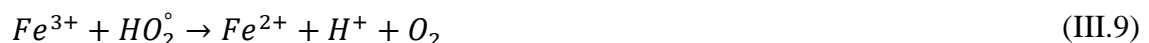
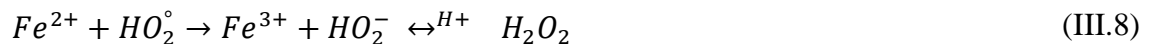


Ce procédé reste limité à cause de la vitesse lente de la réaction en plus de la faible solubilité d' O_3 et la forte consommation énergétique [12].

b) Procédé Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2)

La réaction de Fenton (II.4) en solution aqueuse est basée sur la décomposition du peroxyde d'hydrogène en présence d'ions ferreux pour produire un radical hydroxyle, ce dernier constituant l'espèce oxydante prédominante (pour OH°/H_2O , $E^\circ = 2,81$ V/ENH, à $25^\circ C$ et en milieu acide, alors que pour H_2O_2/H_2O , $E^\circ = 1,76$ V, pour HO_2°/H_2O_2 , $E^\circ = 1,44$ V et pour Fe^{3+}/Fe^{2+} , $E^\circ = 0,77$ V, dans les mêmes conditions) [13].

En milieu acide, les principales réactions se produisant en présence de fer (II) et de peroxyde d'hydrogène sont les suivantes [14].



Il apparaît ainsi que le peroxyde d'hydrogène agit comme un amphotère d'oxydo-réduction, en oxydant d'une part le fer ferreux (réaction III.4), et en réduisant d'autre part le fer ferrique (réaction III.5).

Le réactif de Fenton possède trois caractéristiques attractives pour le traitement des composés organiques :

- les radicaux hydroxyles produits d'après l'équation (III.4) réagissent très rapidement ;
- les réactifs sont simples à manipuler et sans danger pour l'environnement ;
- les produits finaux (H_2O , CO_2 , ions minéraux et hydroxydes ferriques) n'introduisent pas de pollution supplémentaire.

Cependant, parmi les inconvénients de ce procédé, la génération de boues ferrugineuses et la nécessité de contrôler le pH de manière très stricte pour un bon déroulement de la réaction de dégradation des polluants organiques [15].

❖ Paramètre influençant le procédé Fenton

L'efficacité du réactif de Fenton dépend de plusieurs facteurs, dont les principaux sont : le pH, la température et la concentration du Fe^{2+} :

➤ Effet du pH

La réaction de Fenton s'applique de façon optimale à un pH compris entre 2,5 et 4 [16]. Pour les valeurs de pH supérieur à 4, les ions ferriques se précipitent sous forme d'hydroxyde de fer $Fe(OH)_3$. Ce précipité étant très stable ($K_s = 10^{-38}$), la réduction du Fe^{3+} en Fe^{2+} devient très lente et la régénération de Fe^{2+} , comme initiateur de production de radicaux OH° , devient l'étape cinétiquement limitante du procédé.

En dessous du pH 2,5 ; l'efficacité de la réaction diminue à cause de trois mécanismes [17-20] :

- ✓ formation des complexes ferreux.
- ✓ augmentation de la vitesse de réaction de piégeage des OH° par H_2O_2 :



- ✓ inhibition de la réaction de régénération des ions ferreux :



➤ Effet de la température

Peu de travaux ont été menés afin d'évaluer l'influence de la température sur la réaction de Fenton. Toutefois, l'absence d'influence de ce paramètre a été notée lors de l'oxydation de l'acide p-hydrobenzoïque (gamme de 11 à 41°C). Ceci peut s'expliquer par le fait que l'étape d'initiation du mécanisme radicalaire ne nécessite qu'une faible énergie d'activation [21].

➤ Effet de la concentration des réactifs

Une dégradation optimale avec une cinétique rapide peut être obtenue en augmentant la concentration des deux réactifs (le peroxyde d'hydrogène et le fer ferreux). Toutefois, travailler en présence d'un très grand excès de réactifs peut devenir un inconvénient et un facteur limitant ; le fer ferreux et le peroxyde d'hydrogène peuvent se comporter comme des pièges à radicaux et ainsi provoquent une diminution de la dégradation de la matière organique par inhibition de la réaction de Fenton [22,23].

Ces inconvénients peuvent être surmontés en assistant la réaction de Fenton soit par voie électrochimique (procédé électro-Fenton) soit par voie photochimique (procédé photo-Fenton) [24].

c) La sonochimie

Les ultrasons sont de plus en plus utilisés en milieu industriel pour accélérer ou activer un mécanisme réactionnel. L'intérêt des ultrasons réside dans leur aspect non polluant et leur facilité d'automatisation. En milieu liquide, le passage d'une onde sonore et plus particulièrement d'une onde ultrasonore provoque le phénomène de cavitation : des bulles de vapeur se forment puis disparaissent dans la solution. Cette disparition est accompagnée d'un transfert rapide, intense et local d'énergie vers le solvant [25].

Le clivage sonolytique de la liaison O-H de la molécule d'eau produit les radicaux (OH° , HO_2° , etc.) [26].



Les radicaux libres formés peuvent par la suite utiliser dans quelques réactions secondaires pour produire l'eau ou le peroxyde d'hydrogène.



d) La radiolyse

Des espèces HO° , H° , sont produites par un rayonnement de forte énergie (rayon- γ) exposé aux solutions à traiter [27]. La rupture résulte de l'excitation électronique de la molécule d'eau (H_2O) ou du phénomène d'ionisation.



e) Les procédés électrochimiques

Les procédés électrochimiques sont parmi l'ensemble des procédés d'oxydation avancée. Ils sont généralement basés sur la génération des radicaux hydroxyles au sein de la solution ou à la surface d'une anode à haute surtension d'évolution d' O_2 . L'un des avantages majeurs de l'électrochimie est d'assurer une production in situ et contrôlée de radicaux hydroxyles sans introduction d'oxydants ni de grandes quantités de catalyseur dans le milieu de telle sorte que l'effluent puisse l'utiliser après traitement [28].

Généralement, on peut distinguer deux groupes de procédés électrochimiques pour produire les radicaux hydroxyles, soit directement (oxydation anodique), soit indirectement via le réactif de Fenton (électro-Fenton). Dans le deuxième cas, il s'agit d'un couplage entre la réaction de Fenton et l'électrochimie [16].

➤ Oxydation électrochimique

La méthode électrochimique classique la plus habituelle pour la destruction des polluants organiques est l'oxydation anodique. Cette méthode est basée sur la génération des radicaux hydroxyles adsorbés (OH°) sur la surface d'une anode de haute surtension d'oxygène par l'oxydation de l'eau en milieu acide (réaction III.16) [29] :



Des électrodes insolubles, dites à forte surtension d'oxygène, sont couramment utilisées comme (Pt, Ti/IrO₂, Ti/RuO₂, Ti/SnO₂, PbO₂, Gr, etc). Employées à l'anode, ces électrodes permettent l'oxydation complète d'un grand nombre de molécules organiques contenues dans les eaux usées. En effet, l'oxydation anodique des polluants organiques ou inorganiques conduit à la formation des composés plus simples, non toxiques ou moins toxiques et biodégradables [30] ; par exemple à l'anode, les phénols sont oxydés en acide

maléique, les cyanures sont oxydés en cyanates, les sulfures sont oxydés en sulfates, etc [31].

➤ Electro-Fenton

Le procédé Fenton nécessite des quantités importantes de réactifs chimiques. Il fait intervenir de nombreuses réactions chimiques et produit des boues d'hydroxydes ferriques (qu'il faut ensuite les éliminer) [7]. L'électro-Fenton est une technique de traitement simple à mettre en œuvre et applicable à une gamme étendue de structures chimiques. Ce procédé a été développé afin de remédier aux problèmes portés par le procédé Fenton tout en assurant une bonne efficacité à moindre frais.

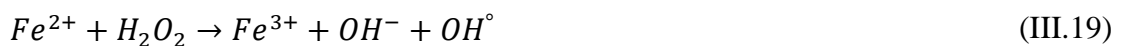
Le principal intérêt de ce procédé réside dans la génération catalytique des radicaux hydroxyles, en utilisant comme seul réactif l'oxygène (air comprimé) dissous pour former du peroxyde d'hydrogène. Le fer (catalyseur) est piégé dans le cycle d'oxydo-réduction et il n'est pas observé de précipité ferrique à cause de sa faible concentration et du pH du milieu.

Selon le système électrochimique mis en place, différentes voies catalytiques sont possibles :

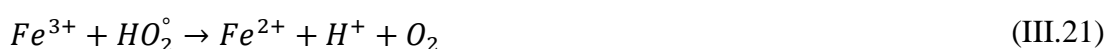
- Au niveau de la cathode, l'oxygène moléculaire et les ions ferriques sont simultanément réduits pour générer le peroxyde d'hydrogène et les ions ferreux (réactions III.17 et III.18) [24]:



- Par la suite, la réaction de Fenton prend lieu (III.19) :



Les ions ferreux nécessaires au déroulement de la réaction de Fenton sont régénérés soit à partir de la réaction électrochimique (III.18) soit à partir des réactions chimiques ci-dessous :



R° : radical alkyl.

En plus des paramètres influençant le procédé Fenton (pH du milieu et concentration du catalyseur), l'efficacité du procédé électro-Fenton est influencée par divers paramètres expérimentaux, tels que :

❖ Nature du catalyseur

Différents types de catalyseurs peuvent être utilisés pour produire les radicaux hydroxyles via le procédé électro-Fenton tels que les ions Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ag^+ . Pimentel et al. [32] ont étudié l'efficacité des systèmes $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Co}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Cu}/\text{H}_2\text{O}_2$ et $\text{Mn}/\text{H}_2\text{O}_2$ sur la minéralisation du phénol. Cette étude a montré que le fer, pris individuellement, se révèle le meilleur catalyseur. Un autre travail a révélé que la vitesse de décomposition de H_2O_2 et d'oxydation de l'atrazine étaient lentes en présence de Cu^{2+} qu'en présence de Fe^{3+} seul et que l'addition de Cu^{2+} avait augmenté l'efficacité du système $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ [33]. Par ailleurs, la dégradation du vert de malachite était plus rapide et efficace en utilisant le fer comme catalyseur, l'argent ou le cuivre [34].

❖ Nature des électrodes

Les réactions électrochimiques ont lieu à l'interface d'un conducteur électronique (l'électrode) et un milieu conducteur d'ions (électrolyte). Les performances des procédés électrochimiques hétérogènes peuvent souffrir des limitations de transfert de masse et la surface spécifique d'électrode. Ce qui impose que les composants de la cellule et en particulier l'activité du matériel d'électrode en contact avec un milieu agressif, soient chimiquement stables à long terme [2].

Il existe une grande variété de cathodes qui peuvent être utilisées telles que : nappe de mercure, graphite modifié, feutre de carbone, ou cathode à diffusion d'oxygène. La cathode en feutre de carbone est couramment la plus utilisée, elle a l'avantage d'être souple, de posséder une surface spécifique très grande et d'être vendue à un prix très bas comparé aux autres matériaux de cathode [35].

Les anodes de Pt et de BDD (Boron Doped Diamond) sont préférées aux autres types d'électrodes, car elles ne libèrent pas d'ions métalliques toxiques dans la solution comme c'est le cas des anodes PbO_2 [36].

❖ Intensité du courant

L'augmentation de l'intensité du courant d'électrolyse permet d'augmenter la capacité du système à dégrader les polluants organiques. Ceci s'explique par une production plus importante de peroxyde d'hydrogène et d'ions ferreux (réaction III.18 et III.19) et par conséquent, celle des radicaux hydroxyles. Cependant, cette augmentation peut avoir un effet positif jusqu'à une certaine limite au-delà de laquelle elle peut inhiber la dégradation des polluants en solution à cause du renforcement des effets des réactions parasites telles que l'évolution de l'H₂ à la cathode ou la réduction de H₂O₂ en H₂O [35,37].

❖ Température

La température de la solution affecte le transfert d'électrons et les taux de transfert de masse, et par conséquent influe sur la régénération de Fe²⁺. Pour des températures variant entre 10 °C à 46 °C, des études ont montré que le pourcentage de régénération de Fe²⁺ augmente avec la température : 48% à 10°C et 80% à 46°C en fin d'électrolyse [38] ; néanmoins, l'augmentation de la température diminue la solubilité de l'O₂ dans l'eau, ce qui influence la vitesse de production de H₂O₂, et donc une diminution de la cinétique de la réaction de Fenton [2].

III.3.2. Les procédés photochimiquesa) Photolyse de H₂O₂ (UV/H₂O₂)

L'absorption des photons à des longueurs d'onde $\lambda < 330$ nm induit la photolyse de H₂O₂ qui se décompose pour former des radicaux hydroxyles.

b) La photolyse de l'ozone (O₃/UV) [26]

L'ozone absorbe les radiations UV en solution aqueuse pour se transformer en peroxyde d'hydrogène, qui à son tour réagirait avec une molécule d'ozone, conduisant à la formation du radical hydroxyle selon les réactions suivantes (III.24 et III.25) :



$\text{OH}^\circ + \text{polluant organique} \rightarrow \text{produits de dégradation}$

c) La photo-peroxonation ($\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$)

L'addition du H_2O_2 au procédé UV/ O_3 , accélère plus la décomposition de l'ozone résultant en une production plus importante des radicaux hydroxyyles.

Ce procédé permet une minéralisation rapide des composés organiques. C'est le procédé le plus efficace pour les effluents fortement chargés en pollution (III.26) [2] :



d) La photolyse directe

La photolyse est un processus photochimique qui est basé sur une interaction entre la lumière et la matière, lorsqu'un rayon de lumière traverse une solution, le rayon peut être transmis, dispersé ou absorbé. Seule le dernier processus (et sous certaine condition) peut amener à une réaction chimique.

Les polluants organiques peuvent être dissociés par excitation UV directe. Pour ce faire, les polluants doivent avoir une forte absorption pour la lumière d'excitation et un rendement quantique suffisant. Généralement, le composé oxydé par la photo-excitation initiale (Eq III.27) réagit avec le dioxygène dissous dans l'eau avant d'être transformé en sous-produits (Eq III.28, III.29) [12, 39].



R : bleu de méthylène (BM).

e) La photocatalyse homogène (photo-Fenton)

L'irradiation dans ce système permet une augmentation de la vitesse des réactions et des taux de minéralisation par rapport à la réaction de Fenton. Ceci est dû à un recyclage du Fe^{2+} et une production des radicaux plus efficace grâce à la photo-réduction du Fe^{3+} [8]. Dans les conditions optimales de pH (pH : 3 - 4), l'ion Fe^{3+} se trouve en grande partie

sous forme $Fe(OH)^{2+}$. Cette espèce absorbe la lumière UV dans la région $250 < \lambda < 400$ nm nettement mieux que l'ion Fe^{3+} . La réduction photochimique de $Fe(OH)^{2+}$ en solution aqueuse permet de produire des OH° supplémentaires d'une part, et de catalyser la réaction de Fenton par la régénération de l'ion Fe^{2+} d'autre part :



➤ Avantages [16,40]

Les avantages du procédé photo-Fenton sont les suivants :

- un apport supplémentaire de radicaux OH° par la photo-réduction du Fe^{3+} (complexe ferrique $Fe(OH)^{2+}$) ;
- une production in situ d'ions ferreux qui catalysent la réaction de Fenton ;
- une minimisation de la réduction des OH° par le Fe^{2+} puisque ce dernier est introduit dans le milieu réactionnel en quantité catalytique et régénéré in situ ;
- élimination de la formation de boues.

➤ Inconvénients [16]

Un des inconvénients de cette technique est l'apport continu d'énergie externe (rayonnement UV) par utilisation d'une lampe UV dont la durée de vie et l'énergie électrique consommée sont à prendre en compte.

f) La photocatalyse hétérogène

Le processus photocatalytique repose sur l'excitation de ZnO ou autre par un rayonnement lumineux de longueur d'onde inférieure à 385 nm, correspondant à une énergie supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite de 3,2 eV.

Sous excitation lumineuse, les électrons (e^-) de la bande de valence (Bv) du ZnO passent vers la bande de conduction (Bc), laissant une charge positive ou trou (noté h^+) dans la Bv. Ces paires électron/trou peuvent se recombiner en libérant de la chaleur, ou réagir séparément avec d'autres molécules présentes dans le milieu. En présence d'eau, les trous peuvent réagir avec des donneurs d'électrons (H_2O , OH^-) pour produire des espèces oxydantes comme les radicaux hydroxyles OH° (potentiel d'oxydation 2,81 V) [30-42].

En présence d'un polluant en solution aqueuse, ce dernier peut céder un électron à un trou (h^+) et s'oxyder sous la forme primaire d'un radical cation. L'oxydation de cette dernière espèce se poursuivra jusqu'à minéralisation complète grâce aux espèces actives de l'oxygène (OH^\bullet , HO_2^\bullet , H_2O_2). Les réactions chimiques sont présentées dans la figure III.1.

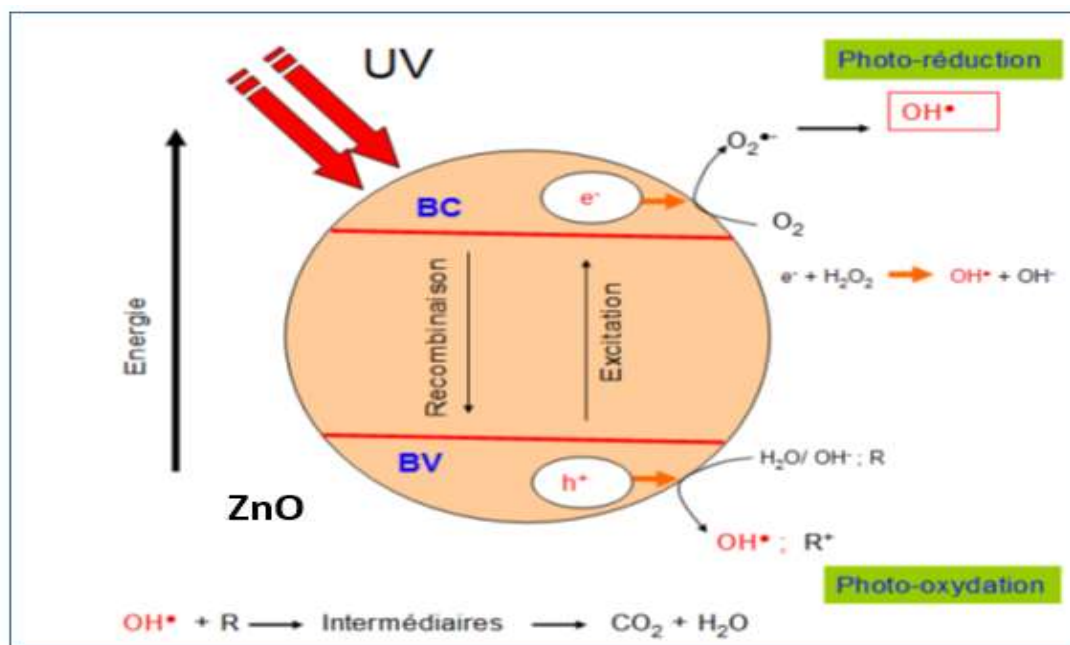


Figure III.1 : Principe de la photocatalyse hétérogène sur une particule de semi-conducteur [43].

Comme toute réaction de catalyse hétérogène, les réactions photocatalytiques peuvent être décomposées en cinq étapes consécutives qui influencent de manière plus ou moins importante sur la vitesse globale de la transformation [44] :

1) Transfert des réactifs vers la surface du solide

La diffusion, processus physique, tend à égaliser les concentrations dans la phase fluide. Un courant de diffusion s'établit donc au voisinage de l'interface solide/fluide, lorsque la consommation des réactifs sur la surface et la formation de produits provoquent dans cette région des gradients de concentration. En régime permanent, le flux J_i (en $mol \cdot s^{-1} \cdot m^{-2}$) d'une substance (vers la surface du catalyseur) est proportionnel au gradient de concentration C_i de cette substance. Le facteur de proportionnalité, appelé coefficient de diffusion, est beaucoup plus faible dans les liquides que dans les gaz.

2) Adsorption des réactifs sur le catalyseur

L'adsorption se traduit par des ruptures de liaisons intermoléculaires et formation des liaisons avec la surface. Ces espèces adsorbées constituent des intermédiaires actifs, qui réagissant entre eux, permettront à la réaction de se dérouler suivant un mécanisme différent de l'activation thermique.

3) Interactions entre réactifs adsorbés à la surface

Il est difficile de connaître les réactions qui se produisent à la surface du catalyseur. En effet, les réactions sont généralement trop rapides malgré les progrès des méthodes analytiques. D'autre part, on n'est jamais certain d'avoir identifié toutes les espèces adsorbées intervenant réellement dans une transformation.

4) Désorption des produits de la surface catalytique

Une réaction catalytique est une suite de réactions élémentaires. Les sites actifs doivent être régénérés après désorption des produits.

5) Transfert des produits quittant le catalyseur

La catalyse est caractérisée par une grande spécificité dans l'interaction entre les molécules et le solide. La compréhension de l'acte catalytique nécessite entre autres :

- de bien connaître la structure superficielle du solide, qui peut différer de sa structure massique ;
- d'identifier les espèces adsorbées et parmi elles les intermédiaires actifs ;
- d'établir la séquence d'étapes élémentaires traduisant la filiation entre les intermédiaires actifs conduisant à la transformation ; c'est l'objet de la cinétique.

Les étapes 1 et 5 correspondent à des processus physiques de transferts de matière vers les grains de catalyseur. Ce déplacement des molécules de la phase fluide vers la surface catalytique est régi par les lois de la diffusion.

Les étapes 2, 3, et 4 correspondent à des phénomènes chimiques, dont l'ensemble constitue la transformation chimique proprement dite [45, 46].

✓ Avantage de la photocatalyse hétérogène

l'application de la photocatalyse hétérogène présente de nombreux avantages dans le domaine de traitement des eaux et de l'air [47] :

- ❖ pas d'additif chimique à l'exception les catalyseurs utilisés.
- ❖ pas de résidus polluants.
- ❖ destruction par minéralisation complète des polluants organiques en CO₂ et H₂O.
- ❖ effet bactéricide fort.

✓ Facteurs affectant la photocatalyse hétérogène [47-51]

Parmi les facteurs influençant la dégradation photocatalytique, nous pouvons citer

- ❖ la présence des accepteurs d'électrons (O₂, H₂O₂, S₂O₈²⁻, ...)

Comme l'oxygène peut dégrader des composés organiques présents dans des effluents liquides. La recombinaison des charges (h^+/e^-) étant un facteur limitant l'efficacité photocatalytique, la présence d'oxygène (accepteur d'électrons) favorise la séparation des charges. L'oxygène dissous peut également contribuer à la stabilisation des radicaux organiques issus des polluants présents dans la solution aqueuse, à leur minéralisation directe avec les radicaux d'O₂, ou indirecte en favorisant la création de radicaux hydroxyles.

- ❖ le pH de la solution

Le pH de la solution influe sur la charge surfacique du catalyseur et sur la taille des agrégats de particules dans l'eau.

- ❖ la concentration du catalyseur

La vitesse de réaction est indépendante de la quantité du catalyseur. Cette limite dépend de la géométrie et des conditions de travail du photo-réacteur. En effet, pour une quantité bien définie du catalyseur, il est nécessaire de bien connaître la surface du catalyseur effectivement irradiée.

Quand la quantité du catalyseur est très grande, la lumière atteint difficilement le cœur du réacteur.

❖ La concentration initiale en polluant

L'effet de la variation de la concentration initiale de polluant sur la dégradation photocatalytique a été étudié par plusieurs auteurs [52,53] ; ces auteurs rapportent dans leurs travaux de recherche que la vitesse ou le taux de dégradation des composés organiques augmente avec l'augmentation de la concentration initiale jusqu'à un certain niveau ; en outre, la diminution du taux de dégradation peut s'expliquer par les deux hypothèses suivantes :

- ✓ la diminution des sites actifs.
- ✓ la diminution de la quantité de photons disponibles pour le catalyseur.

❖ Le flux lumineux :

L'influence de l'intensité lumineuse sur la vitesse de réaction diminue de l'ordre 1 vers l'ordre 0,5 [52]. Cette diminution peut être associée à la formation d'un excès d'espèces photogénérées (e^- , h^+ et OH°) [54]. Par contre, pour des flux lumineux trop importants, on obtient même des vitesses d'ordre 0, indiquant que la réaction photocatalytique n'est plus dépendante de la radiation incidente, mais essentiellement du transfert de masse [55,56]. Actuellement, ce phénomène apparaît plus fréquemment dans les travaux sur des photocatalyseurs supportés, et/ou lorsque l'agitation est faible, ce qui implique une petite surface en contact avec la solution. L'intensité à laquelle se produit le changement d'ordre est différente suivant les conditions expérimentales du système [57].

❖ la température :

Il est généralement admis que la température joue un rôle mineur, car sa contribution énergétique à l'excitation électronique du catalyseur est faible. Cependant, de forts changements de température entraîneront des modifications des propriétés adsorbantes du catalyseur, ce qui est susceptible de modifier la vitesse de dégradation. Entre 20 et 80°C la dépendance de la vitesse de réaction vis-à-vis la température est faible. Au-delà, la désorption est favorisée et le phénomène de recombinaison des paires d'électron/trou augmente ce qui réduit globalement l'activité photocatalytique [58,59].

Références bibliographiques

- [1] S. Dalhatou, « Application des techniques d'oxydation avancée pour la dépollution des effluents organiques dans les eaux de rejets industriels : cas des savonneries », Thèse de doctorat en chimie minérale, Université de Grenoble, France, p. 202, 2014.
- [2] H. Zazou, « Dégradation de pesticides dans l'eau par les procédés d'oxydation avancée (POA) », Thèse de doctorat en Science et Techniques de l'Environnement. Université Paris-Est, France, p. 175, 2015.
- [3] S.-H. Lee, H.M. Cheong, P. Liu, D. Smith, C.E. Tracy, A. Mascarenhas, J.R. Pitts and S.K. Deb, « Gasochromic mechanism in α -WO₃ thin films based on Raman spectroscopic studies », *J. Appl. Phys.*, vol. 88, n° 5, p. 3076-3078, 2000.
- [4] M. haddou, « Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse. », Thèse de doctorat en Chimie Macromoléculaire et Supramoléculaire. Université de Toulouse, France., p. 196, 2010.
- [5] J. G. Muzattiz, « Dégradation de polluants organiques en phase gaz et en phase aqueuse en présence de matériaux à base d'aluminosilicates par des procédés d'oxydation avancés », Thèse de doctorat en Chimie Macromoléculaire et Supramoléculaire, Université Toulouse III-Paul Sabatier, France, p, 232, 2010.
- [6] A. Goi, « Advanced oxidation processes for water purification and soil remediation », Thèse de doctorat en chimie et génie chimie, Université de technologie de Tallinn, Estonie p. 83, 2005.
- [7] S. Soussi, « Réduction d'un polluant organique par un procédé d'oxydation avancée », Mémoire de Magister en Contrôle et Gestion de l'Environnement. Université Mohamed Boudiaf d'Oran, Algérie, p. 104, 2011.
- [8] G. Crini and P. M. Badot, « Traitement et épuration des eaux industrielles polluées : procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique », Presses Univ. Franche-Comté, 2007.
- [9] P. Stiriolo, « Oxydation d'effluents organiques aqueux par le peroxyde d'hydrogène à haute température : Procédé W.P.O. », Thèse de doctorat en science appliquées. Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, Toulouse, France, p. 262, 1992.

- [10] F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier and J.-F. Blais, « Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels : Application à la dégradation des polluants réfractaires », *Journal Water Sci.*, vol. 22, no 4, p. 535-564, 2009.
- [11] F. Zaviska, « Modélisation du traitement de micropolluants organiques par oxydation électrochimique », Thèse de doctorat en sciences de l'eau. Université de Québec, Canada, p. 385, 2011.
- [12] S. Hammami, « Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels », Thèse de doctorat en géo matériaux et environnement. Université de Paris, France, p. 208, 2012.
- [13] V. Flotron, « La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation dans le traitement des eaux : application à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux et les boues résiduaire », Thèse de doctorat en chimie analytique, Institut national agronomique paris-grignon, Paris, France, p. 354, 2004.
- [14] D. I. Metelitsa, « Mechanisms of the hydroxylation of aromatic compounds » *Russ. Chem. Rev.*, vol. 40, no. 7, p. 563, 1971.
- [15] R. Huchon, « Activite photocatalytique de catalyseurs deposees sur differents supports medias application a la conception d'un photoreacteur pilote », Thèse de doctorat en chimie. Claude Bernard - lyon i, lyon 1, France, p. 242, 2006.
- [16] A. Kesraoui-Abdessalem, « Dégradation des pesticides chlortoluron, carbofurane et bentazone en milieux aqueux par les procédés d'oxydation avancée », Thèse de doctorat en Géo matériaux. Université Paris-Est ; Université de Tunis El-Manar, Tunisie, p. 170, 2008.
- [17] J. J. Pignatello, « Dark and photoassisted iron (3+)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 26, n° 5, p. 944-951, 1992.
- [18] H. B. Wan, M. K. Wong and C. Y. Mok, « Comparative study on the quantum yields of direct photolysis of organophosphorus pesticides in aqueous solution », *J. Agric. Food Chem.*, vol. 42, n° 11, p. 2625-2630, 1994.
- [19] S. K. Singles, G. M. Dean, D. M. Kirkpatrick, B. C. Mayo, A. Langford-Pollard, A. C. Barefoot and F. Bramble « Fate and behaviour of flupyrsulfuron-methyl in soil and aquatic systems », *Pestic. Sci.*, vol. 55, n° 3, p. 288-300, 1999.

- [20] A. Zertal, T. Sehili and P. Boule, « Photochemical behaviour of 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid: influence of pH and irradiation wavelength », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 146, n° 1-2, p. 37-48, 2001.
- [21] F. J. Rivas, F. J. Beltrán, O. Gimeno and J. Frades, « Treatment of olive oil mill wastewater by Fenton's reagent » *J. Agric. Food Chem.*, vol. 49, no. 4, pp. 1873-1880, 2001.
- [22] E. Brillas, C. Arias, P.-L. Cabot, F. Centellas, J. A. Garrido and R. M. Rodríguez, « Degradation of organic contaminants by advanced electrochemical oxidation methods », *Port. Electrochimica Acta*, vol. 24, n° 2, p. 159-189, 2006.
- [23] E. Brillas, J. A. Garrido, R. M. Rodríguez, C. Arias, P. L. Cabot and F. Centellas, « Wastewaters by electrochemical advanced oxidation processes using a BDD anode and electrogenerated H₂O₂ with Fe²⁺ and UVA light as catalysts », *Port. Electrochimica Acta*, vol. 26, n° 1, p. 15-46, 2008.
- [24] S. Trabelsi, « Etudes de traitement des lixiviats des déchets urbains par les procédés d'oxydation avancée photochimiques et électrochimiques : application aux lixiviats de la décharge tunisienne "Jebel Chakir" », Thèse de doctorat en Sciences et Technologies de l'Environnement, Université de Carthage, Tunisie, p. 226, 2012.
- [25] T. J. Mason, « The uses of ultrasound chemistry, Royal Society of Chemistry », 1^{er} Ed, *Sonochemistry*, p. 165, 1990.
- [26] R. de Lima Leite, P. Cognet, A.-M. Wilhelm and H. Delmas, « Anodic oxidation of 2, 4-dihydroxybenzoic acid for wastewater treatment: study of ultrasound activation », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 57, n° 5, p. 767-778, 2002.
- [27] N. K. V. Leitner, P. Berger, G. Dutois and B. Legube, « Removal of hydroxylamine by processes generating OH radicals in aqueous solution », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 129, n° 3, p. 105-110, 1999.
- [28] F. Saidi, « Elimination du bleu de méthylène par le procédé d'oxydation avancée, Magister en Chimie Inorganique et Environnement, p. 105, 2014.
- [29] R. A. Torres, W. Torres, P. Peringer and C. Pulgarin, « Electrochemical degradation of p-substituted phenols of industrial interest on Pt electrodes. Attempt of a structure-reactivity relationship assessment », *Chemosphere*, vol. 50, n° 1, p. 97-104, 2003.
- [30] C. Comninellis, « Electrochemical treatment of waste water containing phenol », in *Institution of Chemical Engineers Symposium Series*, vol. 127, p. 189-201, 1992.

- [31] C. P. Poon, « Electroflotation for groundwater decontamination », *J. Hazard. Mater.*, vol. 55, n° 1-3, p. 159-170, 1997.
- [32] M. Pimentel, N. Oturan, M. Dezotti and M. A. Oturan, « Phenol degradation by advanced electrochemical oxidation process electro-Fenton using a carbon felt cathode », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 83, n° 1-2, p. 140-149, 2008.
- [33] H. Gallard, J. De Laat and B. Legube, « Etude comparative de la vitesse de décomposition de H₂O₂ et de l'atrazine par les systèmes Fe³⁺/H₂O₂, Cu²⁺/H₂O₂ et Fe³⁺/Cu²⁺/H₂O₂ », *Rev. Sci. Eau Journal Water Sci.*, vol. 12, n° 4, p. 713-728, 1999.
- [34] E. Guivarch, « Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée" Electro-Fenton": application à la minéralisation des colorants synthétiques », Thèse de doctorat en chimie. Université de Marne-la-Vallée, France, p. 232, 2004.
- [35] S. L. Ambuludi, « Étude des propriétés physiques et du comportement mécanique des Basaltes: étude cinétique, mécanistique et toxicologique de l'oxydation dégradante de l'Ibuprofène par l'oxydation avancée électrochimique et photochimique », Thèse de doctorat en géomatériaux Université Paris-Est, France, p. 251, 2012.
- [36] E. Brillas and J. Casado, « Aniline degradation by Electro-Fenton® and peroxi-coagulation processes using a flow reactor for wastewater treatment », *Chemosphere*, vol. 47, n° 3, p. 241-248, 2002.
- [37] S. Trabelsi, N. Oturan, N. Bellakhal and M. A. Oturan, « Electrochemical oxidation of phthalic anhydride in aqueous medium by electro-Fenton process », *J Env. Eng Manage*, vol. 19, n° 5, 2009.
- [38] Z. Qiang, J.-H. Chang and C.-P. Huang, « Electrochemical regeneration of Fe²⁺ in Fenton oxidation processes », *Water Res.*, vol. 37, n° 6, p. 1308-1319, 2003.
- [39] R. Tafer, « Photodégradation directe et induite de micro-polluants organiques (cas d'un colorant azoïque) », Mémoire de magister en chimie analytique, physique et environnement, Université Mentouri – Constantine, Algérie, p. 129, 2007.
- [40] J. J. Pignatello and Y. Sun, « Complete oxidation of metolachlor and methyl parathion in water by the photoassisted Fenton reaction », *Water Res.*, vol. 29, no. 8, pp. 1837-1844, 1995.
- [41] W. Z. Tang and H. An, « UV/TiO₂ photocatalytic oxidation of commercial dyes in aqueous solutions » *Chemosphere*, vol. 31, no. 9, pp. 4157-4170, 1995.

- [42] S. Chakrabarti and B. K. Dutta, « Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst » *J. Hazard. Mater.*, vol. 112, no. 3, pp. 269–278, 2004.
- [43] D. Chebli, « Traitement des eaux usées industrielles : Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique. », Thèse de doctorat en génie chimique. Université Ferhat Abbas, Sétif; Algérie, p. 210, 2012.
- [44] G. Michel, « Catalyse acido-basique », *Tech. Ing. Catal. Procédés Catal.*, vol. base documentaire : TIB325DUO, Technique de l'ingénieur, 2005.
- [45] A. Piscopo, D. Robert and J. V. Weber, « Comparison between the reactivity of commercial and synthetic TiO₂ photocatalysts », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 139, n° 2-3, p. 253-256, 2001.
- [46] K. V. Kumar, K. Subanandam, V. Ramamurthi and S. Sivanesan, « Solid liquid adsorption for wastewater treatment: principle design and operation », *Anna Univ. Coll. Technol. India*, 2004.
- [47] N. Bouziane, « Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre » Magister en chimie analytique, physique et environnement, Boumerdès, Algérie, p. 205, 2007.
- [48] S. Bakardjieva, J. Šubrt, V. Štengl, M. J. Dianez and M. J. Sayagues, « Photoactivity of anatase–rutile TiO₂ nanocrystalline mixtures obtained by heat treatment of homogeneously precipitated anatase », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 58, n° 3-4, p. 193-202, 2005.
- [49] A. Fernandez, G. Lassaletta, V. M. Jimenez, A. Justo, A.R. Gonzalez-Elipe, J. M. Herrmann, H. Tahiri and Y. Ait-Ichou « Preparation and characterization of TiO₂ photocatalysts supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel). Comparative studies of photocatalytic activity in water purification », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 7, n° 1-2, p. 49-63, 1995.
- [50] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M. I. Maldonado, J. Blanco and W. Gernjak, « Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends », *Catal. Today*, vol. 147, n° 1, p. 1-59, 2009.
- [51] M. Muruganandham and M. Swaminathan, « Photocatalytic decolourisation and degradation of Reactive Orange 4 by TiO₂-UV process », *Dyes Pigments*, vol. 68, n° 2-3, p. 133-142, 2006.

- [52] C. M. So, M. Y. Cheng, J. C. Yu and P. K. Wong, « Degradation of azo dye Procion Red MX-5B by photocatalytic oxidation », *Chemosphere*, vol. 46, n° 6, p. 905-912, 2002.
- [53] S. Chakrabarti and B. K. Dutta, « Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst », *J. Hazard. Mater.*, vol. 112, n° 3, p. 269-278, 2004.
- [54] J.-M. Herrmann, « Heterogeneous photocatalysis: an emerging discipline involving multiphase systems », *Catal. Today*, vol. 24, n° 1-2, p. 157-164, 1995.
- [55] R. Morelli, I. R. Bellobono, C. M. Chiodaroli and S. Alborghetti, « EPR spin-trapping of hydroxyl radicals onto photocatalytic membranes immobilizing titanium dioxide, and spin adduct competition, as a probe of reactivity with aqueous organic micropollutants », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 112, n° 2-3, p. 271-276, 1998.
- [56] H. T. Chang, N.-M. Wu and F. Zhu, « A kinetic model for photocatalytic degradation of organic contaminants in a thin-film TiO₂ catalyst », *Water Res.*, vol. 34, n° 2, p. 407-416, 2000.
- [57] D. A. Cazoir, « Traitement d'eaux huileuses par photocatalyse hétérogène : application à la dépollution des eaux de cales », Thèse de doctorat en chimie, l'Université Claude Bernard, Lyon 1, France, p. 255, 2011.
- [58] M. N. Chong, B. Jin, C. W. Chow and C. Saint, « Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review », *Water Res.*, vol. 44, n° 10, p. 2997-3027, 2010.
- [59] J. Blanco, S. Malato, J. De Las Nieves and P. Fernández, « Method of sedimentation of colloidal semiconductor particles », *Eur. Pat. Appl. EP-1-101-737-A1 Eur. Pat. Off. Bull.*, vol. 21, n° 11, p. 55-63, 2001.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

CHAPITRE IV : MATERIELS ET
METHODES

Introduction

Cette partie englobe la description des différentes techniques utilisées et mises en œuvre au laboratoire pour traiter l'effluent étudié. Les réactifs et les matériels utilisés sont les suivants :

➤ Les réactifs :

- la margine.
- peroxyde d'hydrogène (H_2O_2).
- l'oxyde de zinc (ZnO).
- sulfate de manganèse hydraté ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$).
- sulfate de cuivre penta hydraté ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$).
- sulfate de fer hepta hydraté ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$).
- Réactif du Folin Ciocalteu.
- Florizil (MgO_3Si).
- Hexane (C_6H_{14}).
- n-décane ($\text{C}_{10}\text{H}_{22}$).
- n-tétracontane ($\text{C}_{40}\text{H}_{82}$).
- sulfate de sodium anhydre (Na_2SO_4).
- sulfate de magnésium hepta hydraté ($\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$).
- Carbonate de Sodium (Na_2CO_3).
- acide chlorhydrique HCl .
- eau distillée.

➤ Les matériels :

- plaque agitatrice.
- pH mètre.
- électrode de graphite.
- électrode de référence ECS.
- contre électrode.
- Electrode de travail (acier au carbone).
- cellule électrochimique.
- Spectrophotomètre UV.
- pH-mètre.

- Conductimètre.
- Thermoréacteur de DCO.
- Dosimètre des chlorures.

IV.1. Caractérisation physicochimique de la margine

Le rejet liquide étudié dans notre travail est celui provenant d'une huilerie d'olive de la wilaya de Tizi-Ouzou (Algérie). Avant d'entamer toute étude de traitement, il nous a paru intéressant de caractériser notre déchet par l'analyse de certains nombre de paramètres physicochimiques afin d'évaluer son degré de pollution et proposer une méthode de traitement la plus convenable.

IV.1.1. Prélèvement et stockage de la margine

La margine a été prélevée au cours de la saison oléicole (2016/2017) d'une huilerie d'olive utilisant le procédé discontinu physique par pression. Elle est conservée à l'abri de la lumière à 4 C° pour une utilisation ultérieure.

IV.1.2. Prétraitement de la margine

Avant d'entreprendre toute caractérisation et traitement, la margine doit subir un prétraitement par filtration afin d'éliminer les matières en suspension et la matière grasse.

IV.1.3. Analyse physicochimique de la margine

La caractérisation de notre margine a été basée sur l'étude des paramètres suivants : l'acidité (pH), matière en suspension (MES), matière sèche (MS), la conductivité électrique, la turbidité, les chlorures, la demande chimique en oxygène (DCO), la demande biologique en oxygène pendant cinq jours (DBO₅), les métaux lourds, les nitrates, les nitrites, les phosphates, les sulfates, la densité, le carbone organique total (COT) et les polyphénols totaux. Ces analyses ont nécessité l'emploi de plusieurs méthodes analytiques qui sont développées en annexe.

❖ Mesure du pH

La détermination du pH consiste en la mesure d'une différence de potentiel, elle s'effectue à l'aide d'un potentiomètre (pH-mètre) de marque WTW inolab pH 7310. On plonge l'électrode dans la solution contenant 30 ml de la margine brute (sous agitation) et on lit la valeur affichée par le potentiomètre après stabilisation.

❖ Mesure de la conductivité électrique (CE)

La conductivité électrique est mesurée après rinçage de la sonde du conductimétrie de type HACH (HQ40d multi) avec l'eau distillée ; la sonde est plongée dans un bécher contenant 30 ml de la margine, on lit la valeur de la conductivité en prenant en considération la température de mesure.

❖ Mesure de la turbidité

La turbidité mesure une propriété optique de l'échantillon, qui résulte de la dispersion et l'absorption de la lumière par les particules de matières en suspension présentes dans l'échantillon. Pour cela, on utilise un turbidimètre optique (HANNA instrument).

❖ Mesure de la teneur en matières en Suspension (MES)

Les MES sont déterminées par centrifugation d'un volume de 20 ml de margine à 4000 tours/min pendant 20 minutes, le culot est mis dans une coupelle en porcelaine préalablement pesée puis séchée à l'étuve à 105 °C jusqu'à poids constant. La différence entre la masse de l'échantillon séché et celle de la coupelle détermine la teneur en MES exprimée en g/L.

❖ Mesure de la matière sèche (MS)

La matière sèche est constituée par l'ensemble de substances organiques et inorganiques en solution ou en suspension, contenues dans la margine [1]. Elle est déterminée par évaporation d'un échantillon de 10 ml dans une coupelle en porcelaine, préalablement séchée et tarée à 105°C jusqu'à poids constant. La teneur en matières sèches, exprimée en g/L, est donnée par la formule suivante :

$$MS = \frac{m_f - m_i}{V} * 1000 \quad (IV.1)$$

MS = Matière sèche (g/L).

m_f = masse de la capsule plus la margine séchées à 105 °C (g).

m_i = masse de la capsule vide (g).

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

❖ Détermination de la concentration en métaux lourds

Les métaux lourds sont les éléments les plus nocifs dans les eaux résiduaires. Leur origine est avant tout industrielle mais aussi diffuse (corrosion des tuyauteries). Les métaux les plus fréquemment retrouvés dans la margine sont : Fer, Manganèse, Zinc.

La concentration des métaux est mesurée par plasma à couplage inductif (ICP), de marque Perkin Elmer optima 8000, selon le principe suivant :

L'échantillon liquide est transformé en aérosol (composé de gouttelettes microniques) par un nébuliseur. Cet aérosol est ensuite envoyé dans une torche à plasma d'argon à une température de l'ordre de 6000 à 10000 °C. Cette dernière doit être suffisante pour vaporiser, dissocier, atomiser et ioniser complètement la plupart des éléments. Les électrons des atomes excités, lorsqu'ils retournent à l'état fondamental, émettent un photon dont l'énergie (donc la longueur d'onde) est caractéristique de l'élément. La lumière émise par l'élément recherché est alors détectée et mesurée, l'intensité lumineuse étant directement proportionnelle à la quantité de l'élément présent dans l'échantillon, ce qui permet une analyse quantitative.

❖ Analyse des sulfates

Les ions sulfates présents dans l'eau réagissent avec le baryum contenu dans le réactif SULFA VER 4 et produisent un précipité blanc du sulfate de baryum.

❖ Analyse des chlorures

Le dosage des chlorures est effectué par la méthode volumétrique (Argentimétrie : méthode de Mohr) [2]. Le principe consiste à doser les ions chlorures combinés à l'état de chlorures d'argent (AgCl) par les nitrates d'argent (AgNO_3) et en présence d'un indicateur coloré (K_2CrO_4), la fin du titrage est détectée par l'apparition d'une coloration rouge brique.

❖ Analyse des phosphates

Les phosphates sont déterminés par la méthode LCK 349 [3]. Ces ions phosphates réagissent en solution acide avec les ions molybdate et antimoine pour donner un

complexe de phosphore molybdate d'antimoine. Celui-ci est réduit par l'acide ascorbique en bleu de phosphore molybdène.

❖ Analyse des nitrates

Les nitrates sont déterminés par la méthode LCK 339 [3]. Dans une solution d'acide sulfurique et phosphorique, les ions nitrates réagissent avec le 2.6-diméthylphénol pour donner du 4-nitro-2.6-diméthylphénol.

❖ Analyse des nitrites

Les nitrites sont déterminés par la méthode de LCK 341 [3]. Ces ions réagissent en solution acide avec les amines primaires et aromatiques pour donner des sels diazonium. Ceux-ci forment avec des composés aromatiques, contenant un amino-groupe ou un hydroxyle, un colorant azoïque de couleur intense.

❖ Analyse des polyphénols

La méthode de Folin-Ciocalteu est considérée comme la meilleure pour la détermination du taux des polyphénols totaux (PPT), car elle est standardisée, simple, reproductible et les interférences avec la matrice de l'échantillon sont minimisées [4]. En milieu alcalin, les composés phénoliques réduisent l'acide phosphomolybdique ($H_3PMo_{12}O_{40}$) et l'acide phosphotungstique ($H_3PW_{12}O_{40}$) du réactif de Folin-Ciocalteu en un mélange bleu molybdène (Mo_8O_{23}) et d'oxyde de tungstène (W_8O_{23}). L'intensité de la coloration bleu est proportionnelle à la concentration des composés phénoliques dans la margine.

La teneur en composés phénoliques est déterminée à partir d'une courbe d'étalonnage obtenue en utilisant des solutions d'acide gallique à différentes concentrations. Ces solutions sont analysées par spectrophotomètre UV-Visible à double faisceaux à 765 nm.

❖ Détermination de la densité

Un volume de 30 ml de la margine est introduit dans une éprouvette, on plonge doucement un densimètre et on lit la valeur de la densité.

❖ Détermination de la demande chimique en oxygène (DCO)

La demande chimique en oxygène est la quantité consommée par les matières existantes dans l'échantillon et oxydables dans les conditions opératoires définies.

Le test de la DCO consiste en la mesure de l'oxygène équivalent à la quantité de matières organiques oxydables par le dichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$ dans une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4) à 50%. Un composé à base d'argent est ajouté comme catalyseur (Ag_2SO_4). Le $HgSO_4$ est ajouté pour réduire les interférences dues à l'oxydation des ions chlorures par le dichromate.

L'oxydation s'effectue à une température de $150^\circ C$ pendant deux heures, la lecture se fait par colorimétrie.

Pour la gamme de 100 à 2000 mg/L (à 420 nm), la méthode consiste en la mesure de la concentration en chrome hexavalent restante qui est caractérisée par une coloration jaune.

❖ Détermination de la demande biologique en oxygène pendant Cinq Jours (DBO₅)

La DBO₅ est déterminée selon la méthode manométrique dans une enceinte thermostatée à $20^\circ C$, en obscurité et pendant 5 jours. Elle est appliquée aux eaux usées industrielles et domestiques ainsi qu'aux eaux de consommation.

Son principe est basé sur la valeur de la DCO mesurée et la valeur de DBO₅ suspectée, Il est introduit une quantité connue de la margine dans un flacon de mesure qui est relié au système manométrique. L'oxygène qui est adsorbé par les micro-organismes pour dégrader la matière organique, est remplacé par l'air au-dessus de l'échantillon dans le flacon. Le CO_2 produit est adsorbé par la soude. La différence de pression est directement affichée à l'échelle manométrique en mg/L de DBO.

❖ Analyse du carbone organique total (COT)

Le carbone organique total (COT) est la teneur en carbone lié à la matière organique. Il représente la somme des matières organiques dissoutes et en suspension. Sa détermination permet de suivre le processus de minéralisation lors des réactions de dégradation oxydative. La valeur du COT détermine les composés difficilement oxydables chimiquement et non biodégradables qui sont d'une grande importance pour l'évaluation de la pollution de l'eau et des effluents.

Pour déterminer la teneur en carbone total, les molécules organiques doivent être converties en une forme moléculaire susceptible d'être mesurée quantitativement. Cette forme moléculaire est le dioxyde de carbone (CO_2). La conversion nécessite des oxydants

chimiques ou de l'énergie thermique ($T = 680\text{ °C}$ en présence d'un catalyseur en platine) et de l'oxygène pur pour convertir le carbone organique en carbone minéral (CO_2).

L'appareil utilisé est de modèle CA 16 SKALAR avec un système d'auto-échantillonneur.

❖ Analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une technique très recommandée pour l'identification des groupements fonctionnels présents dans l'échantillon à tester. Le spectre FTIR, enregistré par le spectrophotomètre, représente la transmittance ($T = I/I_0$; où I_0 et I représentent respectivement les intensités incidente et transmise par l'échantillon) ou l'absorbance ($A = -\log(T)$) des mouvements de vibrations des atomes et des groupements atomiques en fonction du nombre d'onde ($\nu = 1/\lambda$) dans le domaine $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$.

L'analyse FTIR consiste à mélanger une petite quantité de la margine (μl) avec le KBr préalablement séché à 100 °C afin de diluer l'échantillon pour éviter la perte d'énergie. Le mélange a été placé dans une pastilleuse qui permet de préparer des pastilles plus au moins transparentes, de diamètre d'environ de 5 mm . Ensuite, la pastille a été placée avec prudence dans le porte échantillon de l'appareil de JASCO FT/IR 4100 et subi ainsi des rayonnements électromagnétiques IR.

Les échantillons absorbent une partie de ces rayons et vibrent ainsi selon des mouvements de déformation ou d'élongation. Ces vibrations sont traduites par des spectres ou des bandes d'absorption.

IV.2. Traitement de la margine par les procédés d'oxydation avancée

Quelque soit la technique de la photocatalyse utilisée, le suivi d'élimination des polluants DCO, DBO_5 , COT et les polyphénols a été effectué en fonction du temps.

Le calcul du taux d'efficacité de traitement, exprimé en pourcentage T (%), est basé sur la formule suivante :

$$T(\%) = \frac{C_i - C_f}{C_i} * 100 \quad (\text{IV. 2})$$

T (%) : Taux d'élimination.

C_i : Concentration initiale du polluant (g/L).

C_f : Concentration finale du polluant (g/L).

IV.2.1. Traitement de la margine par photolyse directe (UV)

- Effet de la longueur d'onde

L'irradiation de la margine par les rayons UV est effectuée par une lampe centrée (UVGL-58 Handheld UV lampe) d'une puissance de 6 W avec des longueurs d'onde de 254 et 365 nm ; la lampe irradie uniformément le photo réacteur. Il est signalé que ce réacteur est recouvert par un film d'aluminium avant la mise sous tension de la lampe, pour se protéger du rayonnement UV émis d'une part, et éviter toute réaction impliquant la lumière solaire d'autre part.

IV.2.2. Traitement de la margine par photolyse (H_2O_2/UV)

- Effet de la concentration du H_2O_2

Le peroxyde d'hydrogène est l'un des oxydants les plus utilisés. C'est un oxydant relativement fort et sa structure moléculaire présente une liaison O-O de faible énergie [6].

Pour apprécier la réactivité du peroxyde d'hydrogène sur le traitement de la margine, dont l'oxydation est non catalytique, les concentrations de peroxyde d'hydrogène testé sont : 20, 30 et 40 g/L.

IV.2.3. Procédé Fenton (H_2O_2/Fe^{2+})

Le réactif de Fenton (Fe^{+2}/H_2O_2) a fait l'objet de nombreuses études pour la dépollution de la margine chargé en matière organique, il est aussi utilisé dans le traitement des surfactants et des sols pollués [7-9].

Le montage expérimental (Figure IV.1) est constitué d'un réacteur dans lequel est placée 1000 ml de la margine et les catalyseurs utilisés ($FeSO_4 \cdot 7 H_2O$), le mélange est soumis à une agitation permanente pour permettre une bonne homogénéité du milieu réactionnel en présence du $H_2O_2 = 30$ g/L.



Figure IV.1 : Dispositif expérimental du procédé de Fenton.

- Effet de la concentration du Fe^{2+}

Pour déterminer les doses optimales du catalyseur, différentes concentrations de $[\text{Fe}^{2+}]$ ont été testées : 0.3, 0.6 et 0.9 g/L en présence du $[\text{H}_2\text{O}_2] = 30$ g/L dans 1000 ml de la margine [10, 11].

IV.2.4. Procédé photo-Fenton ($\text{Fe}^{+2}/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$)

En utilisant le dispositif expérimental schématisé dans la figure IV.2 faisons exposer notre échantillon à la lampe UV à une longueur d'onde optimale 365 nm en présence des concentrations optimales des catalyseurs Fe^{2+} et H_2O_2 .

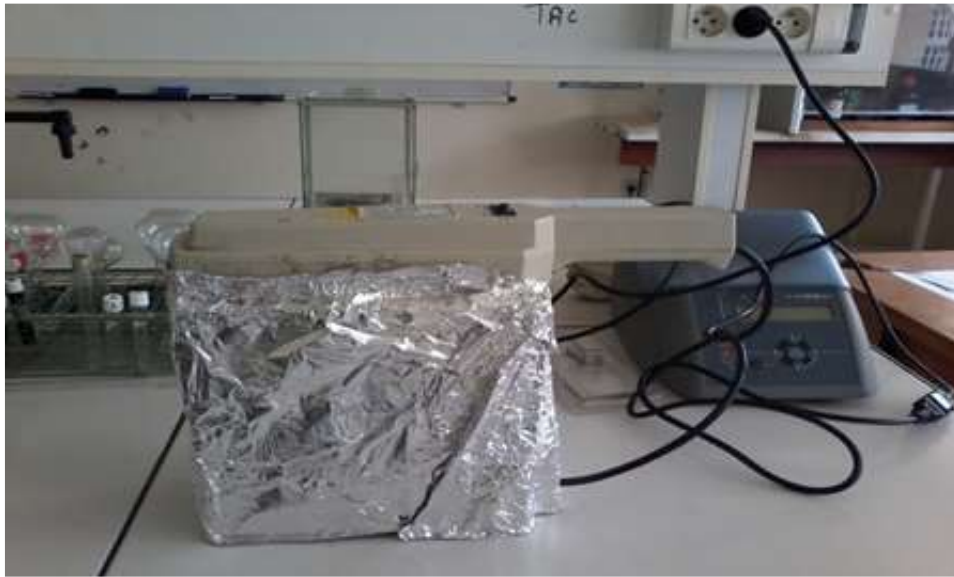


Figure IV.2 : Dispositif expérimental du photo-Fenton.

IV.2.5. Traitement de la margine par photocatalyse hétérogène (ZnO / H₂O₂ / UV)

- Effet de la concentration du ZnO

Pour mettre en évidence l'influence de la concentration de l'oxyde de zinc sur le traitement de la margine. Différentes concentrations de ZnO ont été testées : 0.5, 0.9 et 1.2 g/L dans 1000 ml du rejet et en présence de H₂O₂ = 30 g/L et $\lambda = 365$ nm.

IV.2.6. Traitement de la margine par combinaison des trois métaux (Fe²⁺/Cu²⁺/Mn²⁺/H₂O₂ / UV)

- Effet de la concentration du Fe²⁺/Cu²⁺/Mn²⁺

Nous avons varié la concentration de Fe²⁺/Cu²⁺/Mn²⁺, en présence de l'oxydant H₂O₂ et les rayons UV. Trois concentrations ont été testées : 1,8, 5,4 et 16,2 mM. Le choix de ces concentrations est basé sur les travaux de recherche effectués par Falcon [12].

IV.2.7. Le procédé d'électro-Fenton

Le montage expérimental est illustré dans la figure IV.3. Ce montage est constitué d'un réacteur électrochimique en verre de 1000 ml, dans lequel sont placées deux électrodes parallèles en graphite, de surface égale à 2,88 cm², entre lesquelles circule l'effluent à traiter. A l'aide d'un potentiostat (elc AL 942), les électrodes sont soumises à

une tension constante appliquée, soit une densité du courant constante. Le contrôle du courant se fait en mêmes temps sur ce potentiostat et sur un milliampèremètre (DT 33D) branché en série. Le suivi de l'élimination de la DCO, COT, DBO₅ et les polyphénols est effectué en fonction de la différence de potentiel appliquée (DDP) et le pH.



Figure IV.3 : Dispositif expérimental d'électro-Fenton.

- Effet du potentiel appliqué

Le dispositif expérimental reste le même. Faisons varier la différence de potentiel entre les deux électrodes. Les variations de DDP imposées sont 1.5, 2 et 2.5 V.

- Effet du pH

L'influence du milieu réactionnel sur le traitement de la margine par le procédé électro-Fenton, a été étudiée ; des conditions opératoires ont été fixées pour cette étude : volume de la margine = 1000 mL, DDP = 2 V et [H₂O₂] = 30 g/L. Les valeurs du pH expérimentées sont : 3, 4.9 et 7. L'ajustement du pH du milieu est effectué par la solution acide chlorhydrique (1 M) ou l'hydroxyde de sodium (1 M).

IV.3. Effet de la margine sur les conduites en acier au carbone

IV.3.1. Dispositif expérimental des mesures électrochimiques

Le dispositif des mesures électrochimiques utilisé dans notre étude est composé d'un Potentiostat/Galvanostat (Volta lab) (figure.IV.4). Ce dernier est relié à un microordinateur. La cellule électrochimique est connectée au potentiostat, l'acquisition des données se fait à l'aide d'un logiciel Volta Master 4, ce dernier permet de contrôler les données expérimentales selon le type de la mesure qu'on souhaite effectuer.

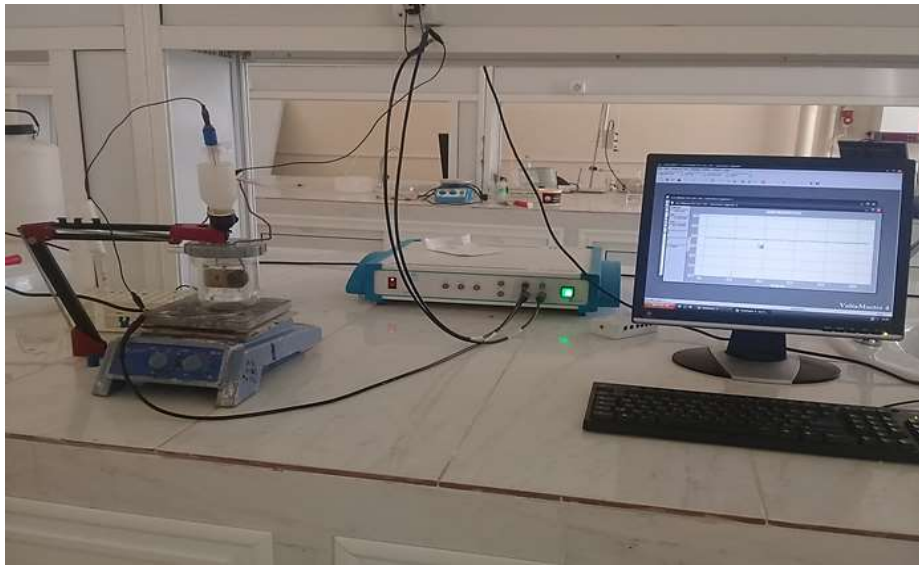


Figure IV.4 : Dispositif de mesures électrochimiques.

IV.3.1.1. Cellule électrochimique

La cellule électrochimique est un récipient en verre pyrex remplie de 150 ml de la margine dans laquelle sont plongées les trois électrodes :

- Electrode de travail (ET)

Cette électrode est un substrat en acier au carbone d'une surface de 1 cm^2 entourée par une résine isolante. Avant chaque mesure, l'électrode de travail est polie avec du papier abrasif de granulométrie croissante allant de 400, 600, 800, 1000 et 1200 mesh. Ensuite, l'électrode de travail est lavée à l'eau distillée puis dégraissée dans l'éthanol et

enfin séchée pour une utilisation immédiate. La figure IV.5 suivante représente l'électrode de travail utilisée.

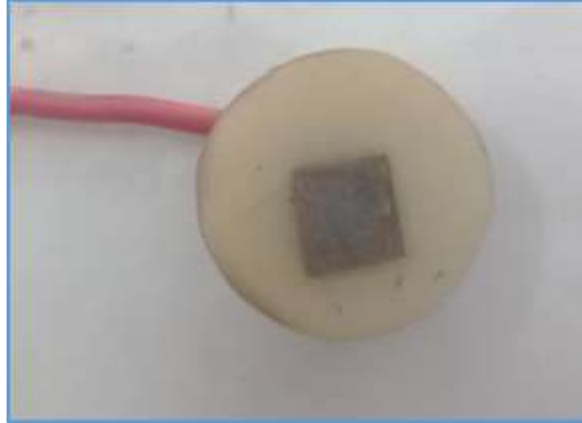


Figure IV.5 : Électrode du travail en acier au carbone X 60.

- Electrode auxiliaire (EA) ou contre électrode (CE)

La contre-électrode comme indiqué dans la figure IV.6 est formée du graphite d'une surface active de $2,5 \text{ cm}^2$, isolée par une résine. Cette électrode est placée en face de l'électrode de travail sur une distance de 3 cm. Elle permet d'assurer le drainage des lignes de courant et de préserver la fonctionnalité de l'électrode de référence.



Figure IV.6 : Électrode auxiliaire (le graphite).

- Electrode de référence (ER)

L'électrode au calomel saturé (en KCl) est composée de mercure métallique (Hg) en contact avec du calomel Hg_2Cl_2 . Ce dernier est en équilibre avec une solution de chlorure de potassium saturé (figure IV.7).

Pour réduire la chute ohmique, l'électrode de référence doit être positionnée le plus proche possible de l'électrode de travail.

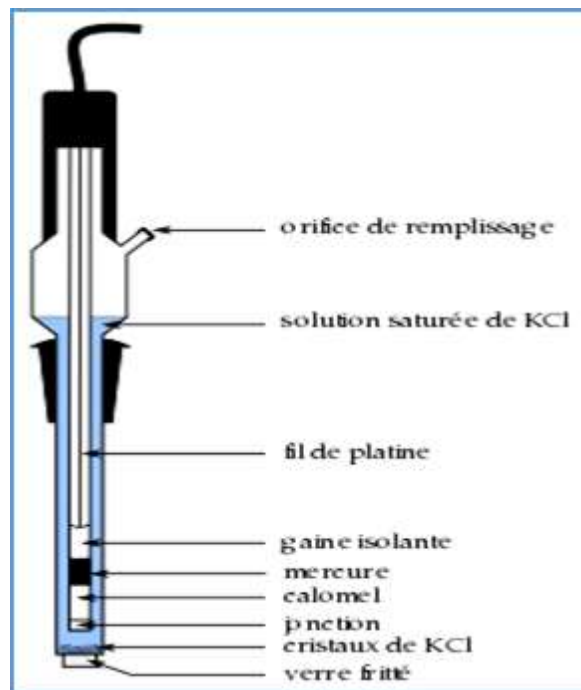


Figure IV.7 : Électrode de référence au calomel saturé (ECS).

IV.3.2. Méthodes de mesures électrochimiques

Dans cette partie nous présentons les différentes méthodes électrochimiques utilisées pour l'étude de l'effet de la corrosivité sur des conduites en acier au carbone par la marge en fonction du temps d'immersion (1 heure, 2 jours et 7 jours).

IV.3.2.1. Potentiel de corrosion (E_{corr}) à circuit ouvert

Le suivi temporel du potentiel de corrosion a un double objectif :

Il permet d'une part, d'avoir une idée sur le comportement de la surface de l'électrode de travail dans un milieu corrosif de la margine (corrosion, formation d'une couche de dépôt ...), et d'autre part déterminer la relation à la stabilité du potentiel de corrosion.

La mesure du potentiel de corrosion s'effectue à circuit ouvert et à courant nul, ce qui empêche toutes perturbations au système étudié [13].

IV.3.2.2. Courbe de polarisation (Tafel)

Les courbes de polarisation de Tafel en coordonnées semi-logarithmiques ($\log i$) donnent des segments de droites dans le cas d'une polarisation de $\pm 300 \text{ mV}/E_{\text{corr}}$ [14].

L'intersection des tangentes de la branche anodique et la branche cathodique au potentiel de corrosion dynamique donnent la densité du courant de corrosion [15].

IV.3.2.3. Impédance électrochimique

L'impédance électrochimique de l'interface électrode de travail/électrolyte de la margine a été réalisée au potentiel à circuit ouvert. La fréquence balayée varie de 100 KHz à 10 mHz et les mesures sont effectuées à température ambiante.

La représentation de Nyquist (partie imaginaire en fonction de la partie réelle de l'impédance) a été utilisée pour présenter les spectres d'impédances.

IV.3.3. Analyse par microscope électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est actuellement la technique la plus puissante d'observation de la morphologie de la surface après immersion de l'acier dans la margine.

Le principe du MEB est basé sur le balayage de la surface de l'échantillon par un faisceau d'électron émis par effet thermoélectronique à partir du chauffage d'un filament de tungstène. Lors de l'interaction électron-matière, des signaux électroniques et électromagnétiques sont émis par les électrons des couches internes de la matière. Ces électrons sont recueillis par des détecteurs sélectifs qui transmettent le signal à un écran

cathodique. Le microscope utilisé est de type QUANTA 650 d'une résolution de 15 nm avec une accélération de 0.1 à 30 kV et des agrandissements allant de 20 jusqu'à 3×10^6 .

Les grossissements utilisés pour visualiser la morphologie des échantillons sont de 100, 400, 673, 1000, 1600, 3644, 4457, 4935, 8406 et 10 000.

IV.4. Identification de la nature de la matière organique de la margine

Dans le but d'identifier la nature de la matière organique présente dans la margine, nous avons réalisé l'extraction liquide/liquide de notre échantillon prétraité [5].

IV.4.1. Procédé d'extraction liquide/liquide

- Principe

Nous avons utilisé le florizil (MgO_3Si) comme purificateur après extraction liquide/liquide pour extraire les composés organiques et pour la séparation des lipides.

Cette méthode est appliquée à tous les types d'eaux en utilisant l'hexane et florizil MgO_3Si comme purifiant selon les normes suivantes : ISO 5667-3 (2004), ISO 22155 (2011), ISO 15680 (2003), ISO 8466-1 (1990).

La concentration des composés extractibles par l'hexane, dont le point d'ébullition est compris entre 36 et 69 °C, ces composés sont déterminés entre le n-décane (C_{10}) et le n-tétradécane (C_{14}).

IV.4.1.1. Préparation des solutions d'extractions

- Solution mère du solvant d'extraction

Nous ajoutons l'hexane (C_6H_{14}) avec 20 mg de n-tétracontane ($\text{C}_{40}\text{H}_{82}$) jusqu'à la dissociation complète de ($\text{C}_{40}\text{H}_{82}$), puis nous passons cette solution au bain à l'ultrason. Nous ajoutons 20 μl de n-décane ($\text{C}_{10}\text{H}_{22}$), puis ajustons au trait de jauge jusqu'à 1000 ml avec l'hexane. La solution est conservée au réfrigérateur.

- Solution fille du solvant d'extraction

La solution fille est obtenue par dilution de la solution mère (10 fois) avec l'hexane.

IV.4.1.2. Extraction

Nous versons environ 1L de la margine brute dans l'erlenmeyer, acidifions à pH = 2 avec de l'acide chlorhydrique 2 N, ajoutons 80 g de sulfate de magnésium heptahydraté pour éviter les émulsions, puis ajoutons 50 mL de la solution fille du solvant d'extraction, agitons pendant 1 heure et laissons décanter la solution.

IV.4.1.3. Purification

Nous remplissons la colonne de purification avec un morceau de laine de verre, puis nous ajoutons le Florisil sur une hauteur d'environ 5 cm en utilisant 1 cm de sulfate de sodium anhydre. On conditionne ensuite la colonne avec un volume au moins égal à la hauteur du Florisil de solution diluée du solvant d'extraction et on élue l'échantillon, on rince l'échantillon avec 30 ml avec la solution diluée du solvant d'extraction et on centrifuge pendant 20 minutes à une vitesse de 4000 tr/min pour séparer les deux phases.

IV.4.1.4. Concentration

Nous concentrons l'extrait purifié sous flux d'azote jusqu' à 0,5 ml puis décantons l'extrait de pipette pastorale dans un flacon pré-pesé, puis déterminons le volume final.

IV.4.2. Analyse des produits extraits par chromatographie en phase gazeuse GC/FID

➤ **Conditions expérimentales**

La phase mobile est l'hélium, la température de l'injecteur est de 300 °C, la technique de l'injecteur est splitless, la phase stationnaire était composée de solvants A (95 % diméthyle) et de solvants B (5 % diphénylpolysiloxane). Les caractéristiques de la colonne sont les suivantes : la longueur (15 m), le diamètre (0,25 mm), l'épaisseur (0,10 µm). Enfin, le programme de température du four est de 40 °C pendant 5 minutes, 20 °C/min jusqu' à 320 °C pendant 3 minutes.

IV.4.3. Analyse de l'échantillon par chromatographie en phase gazeuse couplé à un spectroscopie de masse GC/MS

➤ **Condition expérimentale**

La phase mobile est l'hélium. La température de l'injecteur est de 220°C. La technique de l'injecteur est split. La phase stationnaire est la silice fondue. Les caractéristiques de la colonne sont 62430 m*0,25 mm*1,4µm. Enfin, le programme de température du four est de 35°C (0:00 min) 15 °C/ min /182 °C (0:00 min) 120°C/ min / 220°C (1:00 min).

Références bibliographiques

- [1] H. Iboukhoulef, « Traitement des margines des huileries d'olive par les procédés d'oxydation avancée basés sur le système Fenton-like (H_2O_2/Cu) », Thèse de doctorat en chimie des matériaux, UMMTO, Algerie, p. 139, 2014.
- [2] B. Legube et N. Merlet, « L'analyse de l'eau ». Dunod Paris, p. 1824, 2009.
- [3] A. Werker, A. Malmqvist and T. Welander, « A comparison of conventional activated sludge and low sludge production strategies for advanced treatment of kraft pulp mill effluent », *Water Sci. Technol.*, vol. 50, n° 3, p. 103-110, 2004.
- [4] A. Djeridane, M. Yousfi, J. M. Brunel and P. Stocker, « retracted: Isolation and characterization of a new steroid derivative as a powerful antioxidant from *Cleome arabica* in screening the in vitro antioxidant capacity of 18 Algerian medicinal plants », *Food and chem toxicol.*, vol. 48, p. 2599-2606, 2010.
- [5] « Détermination de l'indice hydrocarbure C10-c40 par chromatographie en phase gazeuse ». Norme ISO 9377-2, document autorisé de centre de recherche et développement (CRD), 2006.
- [6] M. Doré, « Chimie des oxydants et traitement des eaux », Ed. Lavoisier. Paris, 1989.
- [7] A. K. Abdessalem, N. Bellakhal, N. Oturan, M. Dachraoui and M. A. Oturan, « Treatment of a mixture of three pesticides by photo-and electro-Fenton processes », *Desalination*, vol. 250, n° 1, p. 450-455, 2010.
- [8] Z. Liu, S. Laha and R. G. Luthy, « Surfactant solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbon compounds in soil-water suspensions », *Water Sci. Technol.*, vol. 23, n° 1-3, p. 475-485, 1991.
- [9] C. A. Murray and S. A. Parsons, « Removal of NOM from drinking water: Fenton's and photo-Fenton's processes », *Chemosphere*, vol. 54, n° 7, p. 1017-1023, 2004.

- [10] N. Zhang, G. Liu, H. Liu, Y. Wang, Z. He, and G. Wang, “Diclofenac photodegradation under simulated sunlight: Effect of different forms of nitrogen and Kinetics,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 192, no. 1, pp. 411–418, 2011.
- [11] P. Bautista, A. F. Mohedano, M. A. Gilarranz, J. A. Casas, and J. J. Rodriguez, “Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 143, no. 1–2, pp. 128–134, 2007.
- [12] M. Falcon, K. Fajerweg, J. N. Foussard, E. Puech-Costes, M. T. Maurette and H. Debellefontaine, « Wet oxidation of carboxylic acids with hydrogen peroxide. Wet peroxide oxidation (WPO®) process. Optimal ratios and role of Fe: Cu: Mn metals », *Environ. Technol.*, vol. 16, n° 6, p. 501-513, 1995.
- [13] E. Luminata, « Comportement à la corrosion des alliages d’aluminium utilisés dans l’industrie automobile pour la fabrication de radiateur de chauffage » Thèse de doctorat en génie des matériaux, Université de Lyon, France, p. 195, 2005.
- [14] J. Lionel, « Etude de la corrosion uniforme d’aciers non alliés et inoxydables : utilisation conjointe de l’émission acoustique et des techniques électrochimiques », Thèse de doctorat en génie des matériaux, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon France, p. 167, 2004.
- [15] L. Babouri, « Etude de la résistance à la corrosion des alliages de cuivre en milieu salin. », Mémoire de Magister en électrochimie et corrosion, l’université du 20 Aout 1955 - Skikda, Algérie, p. 113, 2008.

CHAPITRE V : RÉSULTATS ET
DISCUSSION

V.1. Résultats de la caractérisation physico-chimique de la margine

❖ Analyse physicochimique

Les eaux usées qu'elles soient domestiques, industrielles ou urbaines, contiennent des matières polluantes diverses de par leur nature physique et chimique.

L'intérêt croissant porté à la qualité de l'eau a conduit à définir pour ces eaux un certain nombre de paramètres dans le but d'apprécier leur action potentielle sur le milieu aquatique, récepteur et l'environnement.

Le tableau V.1 d'analyse physico-chimique de la margine indique que les normes nationales algériennes définissant les valeurs limites de rejets liquides des effluents industriels [1] sont souvent dépassées pour de nombreux paramètres ; par exemple la turbidité (3927 NTU), la DBO₅ (18400 mg/L), la DCO (14110 mg/L), les Cl⁻ (2217 mg/L) et les polyphénols (5610 mg/L).

La composition de la margine est beaucoup plus de nature organique par ce fait, la biodégradation de ces matières entraîne une consommation d'oxygène où une eutrophisation possible du milieu récepteur avec une détérioration de la faune et de la flore, et la création d'espèces résistantes nuisibles peut avoir lieu. Donc le traitement de ce déchet s'impose.

Tableau.V.1 : Caractérisation physicochimique de la margine.

Paramètre	Valeur	Valeurs limites des normes algériennes de rejet d'effluent liquide industriel [1]
pH	4.9	6.5-8.5
Conductivité (mS/cm)	7.60	
Turbidité (NTU)	3927	
DCO (mg d'O ₂ /L)	14110	120
DBO ₅ (mg d'O ₂ /L)	18400	35
COT (mg/L)	12460	
Matière en suspension (MES) (mg/L)	76770	35
Polyphénol (mg/L)	5610	0.3

Chlorure (mg/L)	2217	250
Phosphate (mg/L)	613	
Nitrate (mg/L)	538.8	
Nitrite (mg/L)	7.6	
Sulfate (mg/L)	140	
Odeur	Désagréable	Inodore
Couleur	Marron-Noire	Incolore
Densité	1.4	
DBO ₅ / DCO	2.48	
Matière sèche (mg/L)	14730	
Cadmium (mg/L)	0.549	
Chrome(mg/L)	0.549	
Fer (mg/L)	12.450	
Cuivre (mg/L)	0.190	
Manganèse (mg/L)	40.280	
Nickel (mg/L)	0.729	
Zinc (mg/L)	32.540	

❖ Analyse de la margine brute par spectroscopie infrarouge (FTIR)

La figure V.1 présente le spectre infrarouge (FTIR) de la margine étudié. Ce spectre montre que les pics suivants 3400, 1620 et 1400 cm^{-1} sont attribués aux allongements des groupements O-H, , C=C et C-O respectivement [2-5].

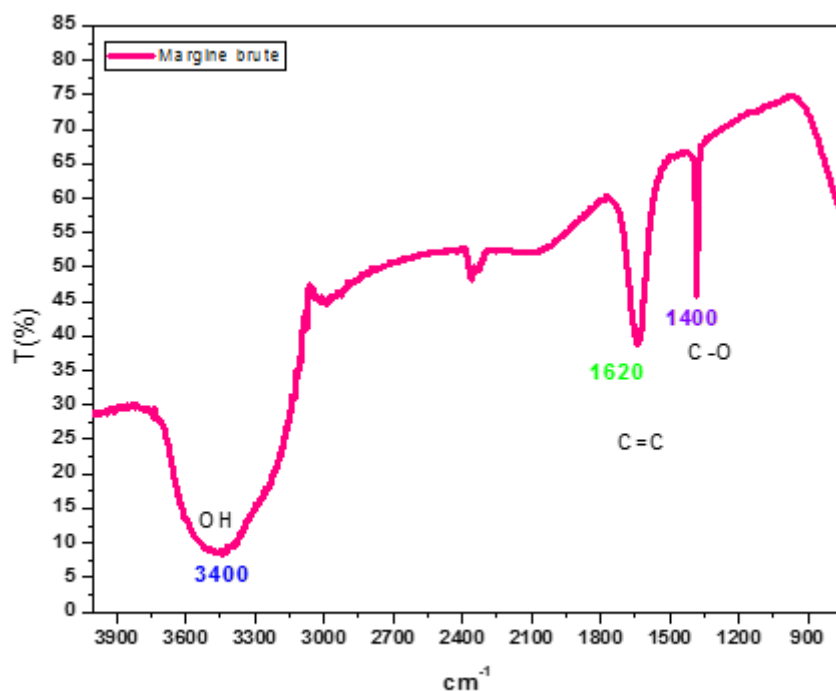


Figure V.1 : Spectre infrarouge de la margine brute.

V.2. Résultats des essais de traitement de la margine par procédé d'oxydation avancée (POA)

Après avoir caractérisé notre margine, nous présentons les résultats de la réduction de sa charge polluante exprimé en terme de polyphénols, la demande chimique en oxygène (DCO), la demande biologique en oxygène pendant cinq jours (DBO_5) et le carbone organique total (COT) par les procédés de photodégradation en utilisant la photolyse directe (UV à 254 nm et 365 nm), la photolyse du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2/UV), le Fenton (Fe^{+2}/H_2O_2), le photo Fenton ($Fe^{+2}/H_2O_2/UV$), la photocatalyse hétérogène (ZnO/H_2O_2), ($ZnO/H_2O_2/UV$), ($Fe^{2+}/Cu^{2+}/Mn^{2+}/H_2O_2/UV$) et l'électro Fenton, et ce en fonction de quelques facteurs expérimentaux : la longueur d'onde des rayons UV, le pH du milieu, la DDP et la concentration des catalyseurs et des oxydants (H_2O_2 , Fe^{2+} ...).

V.2.1. Photolyse directe

La mesure des concentrations résiduelles des paramètres analysés (DCO, polyphénols et DBO_5) de la margine, aux longueurs d'ondes 254 nm et 365 nm a permis

d'établir les courbes exprimant l'efficacité du traitement en fonction du temps (figures V.2, V.3 et V.4) qui montrent qu'après 90 min d'irradiation, le taux d'élimination des polluants est faible pour les deux longueurs d'ondes choisies, il n'atteint guère les 8% pour la DCO, 20% pour la DBO₅ et 25% pour les polyphénols pour $\lambda = 365$ nm.

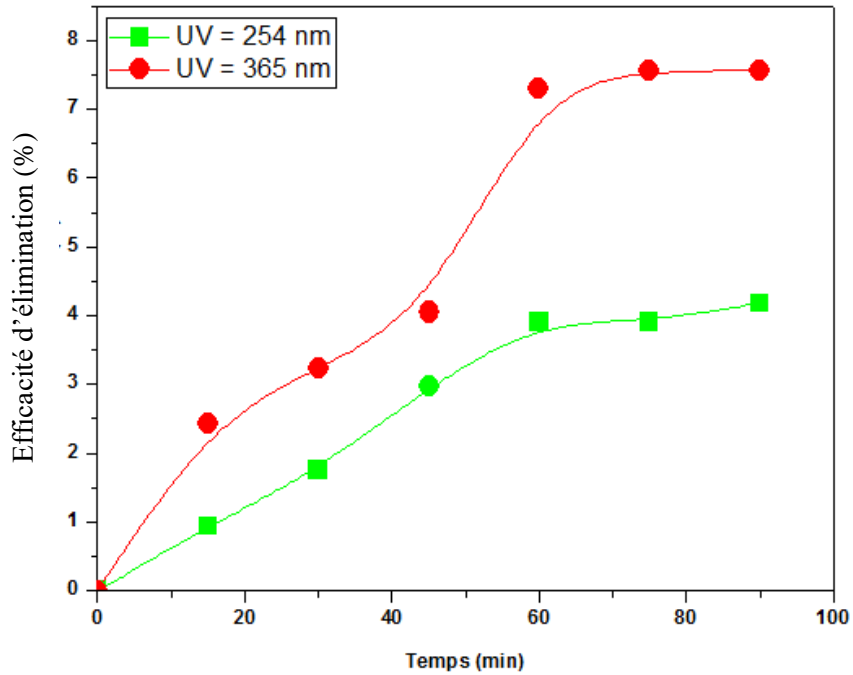


Figure V.2 : Efficacité d'élimination de la demande chimique en oxygène (DCO) en fonction du temps à différentes longueurs d'ondes des rayons UV.

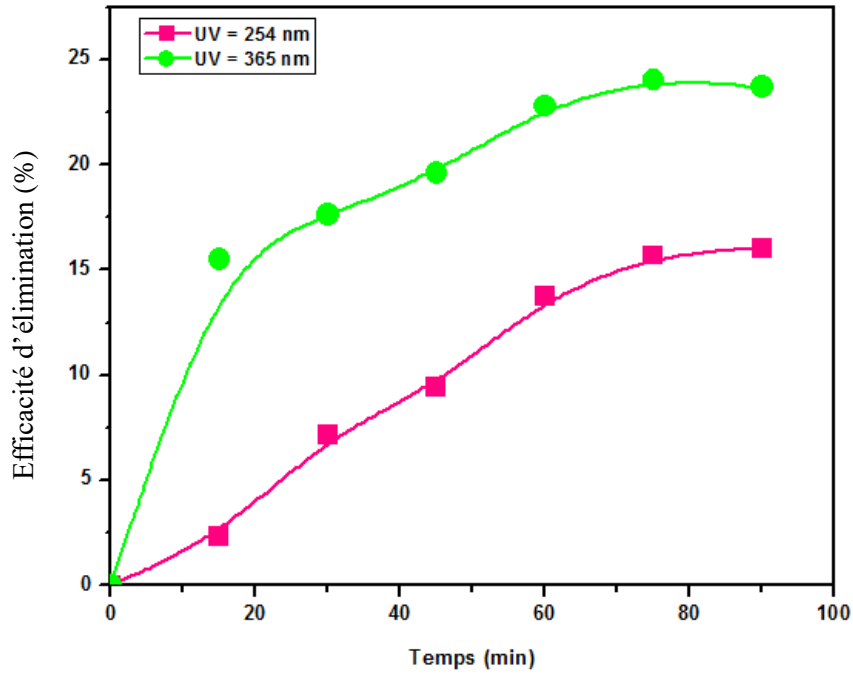


Figure V.3 : Efficacité d'élimination des polyphénols en fonction du temps à différentes longueurs d'ondes des rayons UV.

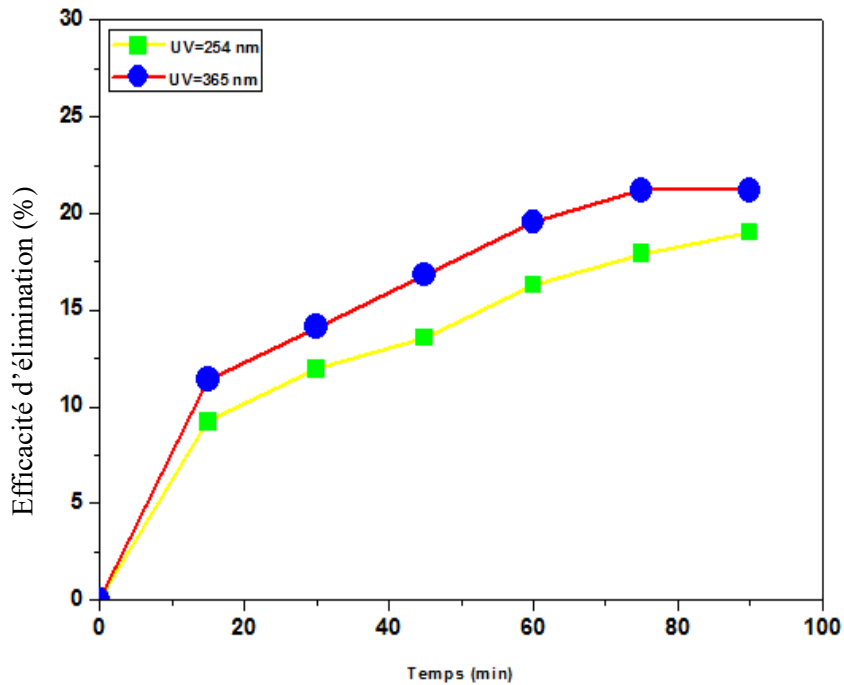


Figure V.4 : Efficacité d'élimination de la demande biologique en oxygène pendant 5 jours (DBO₅) en fonction du temps à différentes longueurs d'ondes des rayons UV.

V.2.2. Traitement de la margine par photolyse (H_2O_2/UV)

Ces expériences sont effectuées pour évaluer l'effet de la concentration du H_2O_2 sur l'élimination de la DCO, le COT, la DBO_5 et les polyphénols de la margine en présence des photons UV.

Selon les figures (V.5, V.6, V.7 et V.8) ci-dessous, on peut noter que la dégradation des polluants suivis est plus élevée en présence de H_2O_2 que dans la photolyse directe (absence de l'oxydant H_2O_2). En effet, le taux de dégradation des polluants étudiés augmente quel que soit la concentration du H_2O_2 utilisé par rapport à la photolyse directe.

D'autre part, la cinétique de la dégradation de la pollution en fonction de la concentration du peroxyde d'hydrogène à $\lambda = 365$ nm (figures V.5, V.6, V.7 et V.8) montre que la concentration de H_2O_2 égale à 30 g/L donne les meilleurs taux d'éliminations des polluants : 24% pour la DCO, 36% pour le COT, 26% pour la DBO_5 et 55% pour les polyphénols après 120 minutes de traitement.

La molécule de H_2O_2 conduit à la rupture de la liaison O-O et la formation de deux radicaux hydroxyles OH° (équation V.1) ; les radicaux formés ont un pouvoir oxydant élevé, ils oxydent la majorité des composés organiques.



Il est à noter qu'au-delà de 30 g/L, le taux d'abattement des polluants analysés diminue. Ceci peut être attribué à une importance accrue de la réaction suivante (V.2) :



D'après cette réaction, une partie des radicaux générés sont captés par des molécules de H_2O_2 et ne peuvent donc participer à la dégradation des polluants. En d'autres termes, en agissant comme un piège à radicaux plus efficace. L'excès de H_2O_2 crée un effet d'auto-inhibition qui annule l'effet accélérateur de la concentration [6–8].

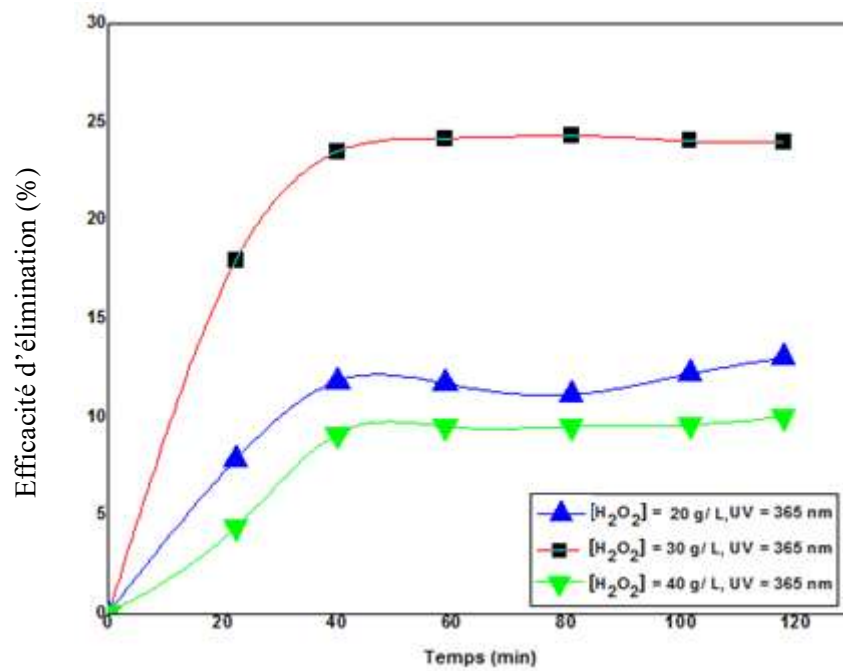


Figure V.5 : Efficacité d'élimination de la demande chimique en oxygène en fonction du temps, à différentes concentrations du H₂O₂.

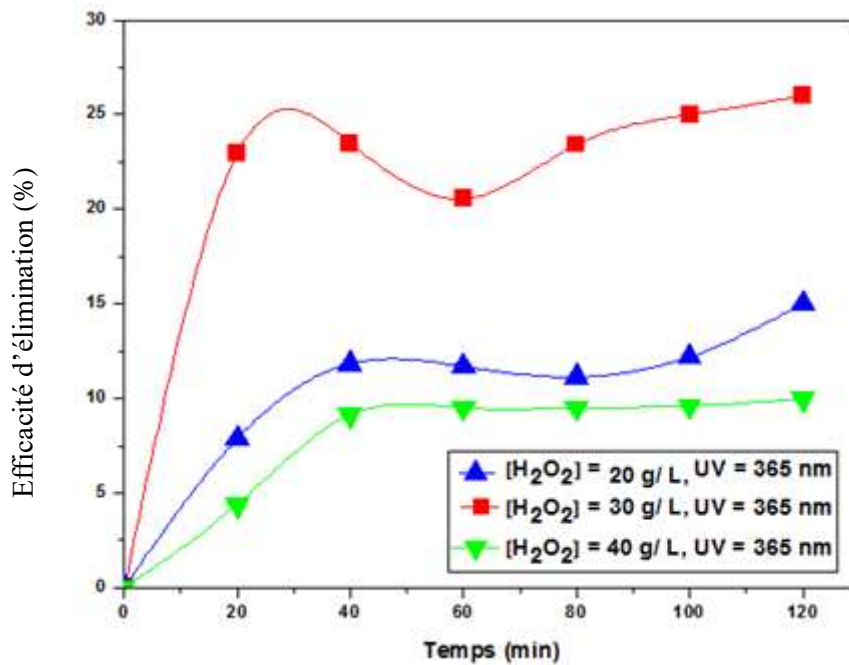


Figure V.6 : Efficacité d'élimination de la demande biologique en oxygène pendant cinq jours en fonction du temps, à différentes concentrations du H₂O₂.

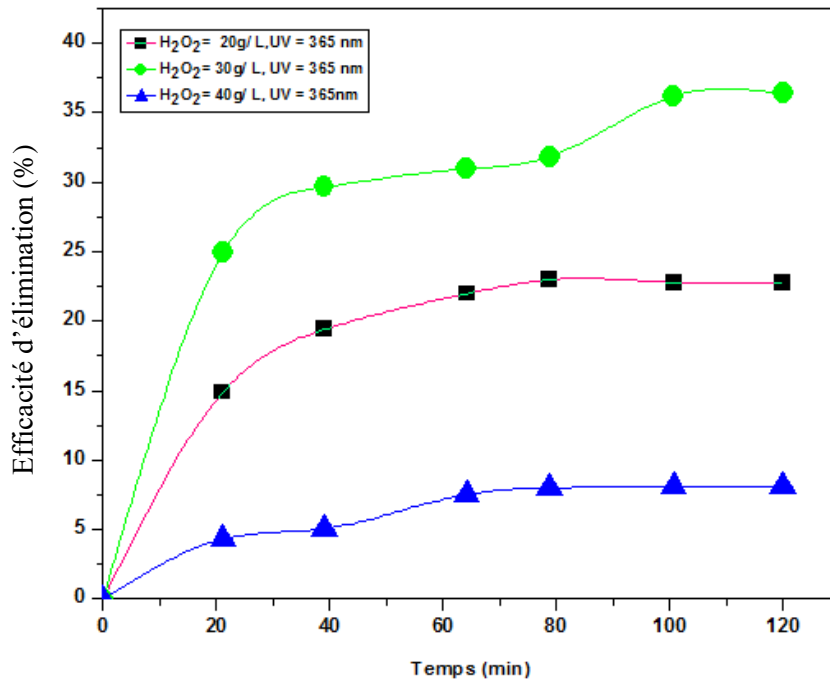


Figure V.7 : Efficacité d'élimination du carbone organique total en fonction du temps, à différentes concentrations du H₂O₂.

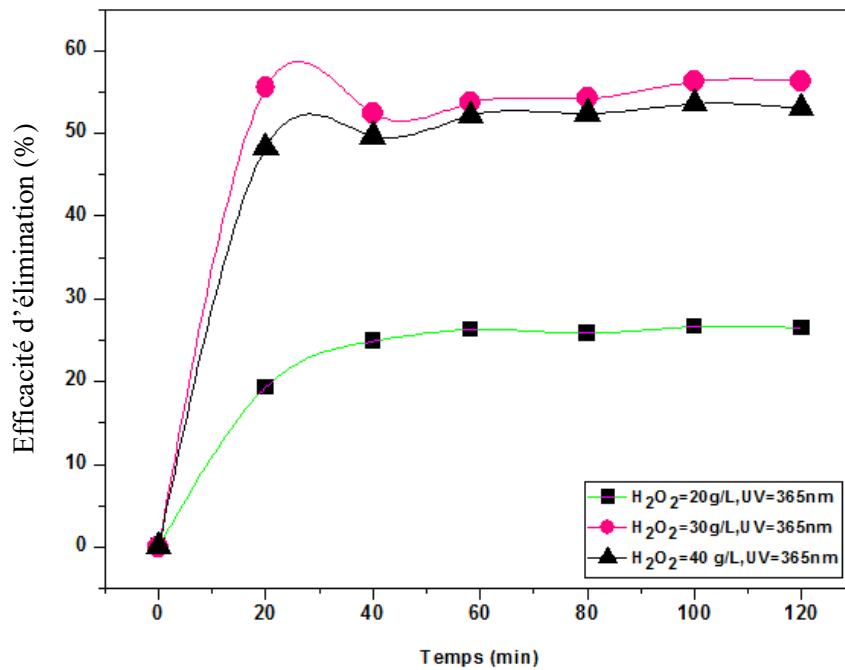


Figure V.8 : Efficacité d'élimination des polyphénols en fonction du temps, à différentes concentrations du H₂O₂.

V.2.3. Traitement de la margine par le procédé Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2)

Afin de déterminer l'effet de la concentration du catalyseur sur la dégradation de la pollution de la margine, trois concentrations de Fe^{2+} ont été testées (0.3, 0.6 et 0.9 g/L) en présence du H_2O_2 à 30 g/L.

Les résultats décrivant l'évolution de la dégradation de la DCO, DBO_5 , COT et polyphénols en fonction de temps, sont présentés sur les figures (V.9, V.10, V.11 et V.12), les taux de dégradation des polluants sont respectivement : la DCO (60 %), la DBO_5 (70 %), le COT (35 %) et les polyphénols (57 %).

Le fait qu'un meilleur taux de dégradation des polluants, soit obtenu à une concentration égale à 0.6 g/L en catalyseur Fe^{2+} , cela est attribué principalement à la forte production des radicaux hydroxyles en présence des ions Fe^{2+} dans le milieu réactionnel, en effet les réactions qui peuvent avoir lieu lors d'une réaction de Fenton sont [9] :

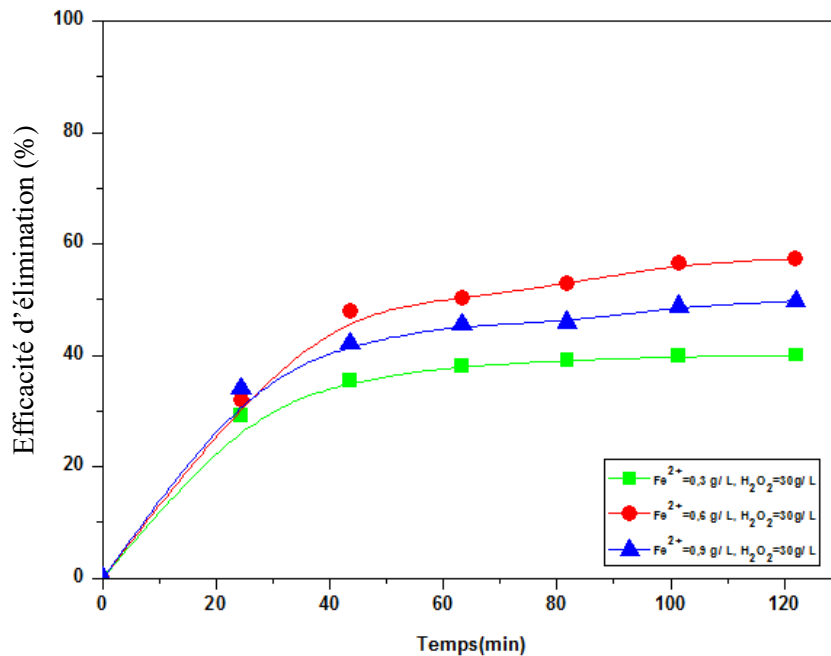


Figure V.9 : Efficacité d'élimination des polyphénols en fonction du temps, à différentes concentrations du Fe^{2+} .

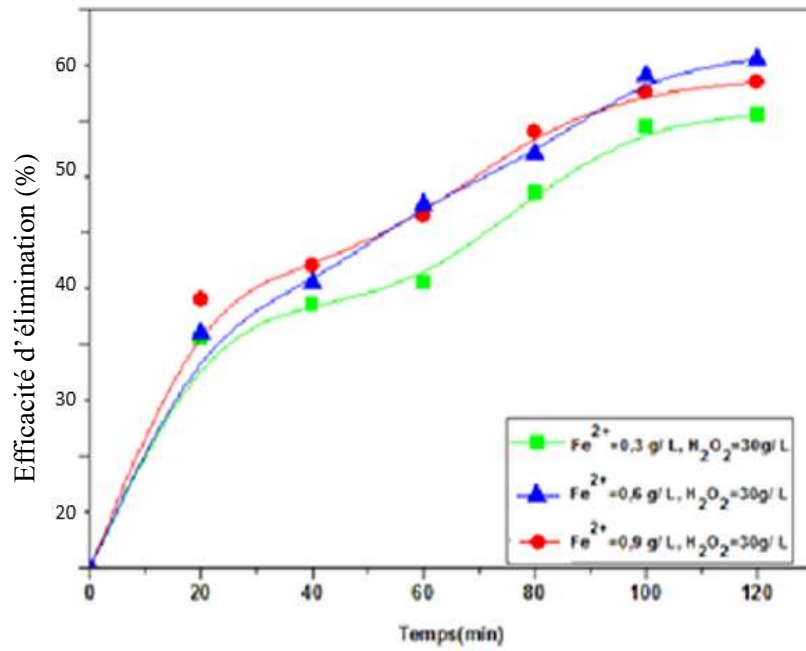


Figure V.10 : Efficacité d'élimination de la demande chimique en oxygène en fonction du temps, à différentes concentrations du Fe²⁺.

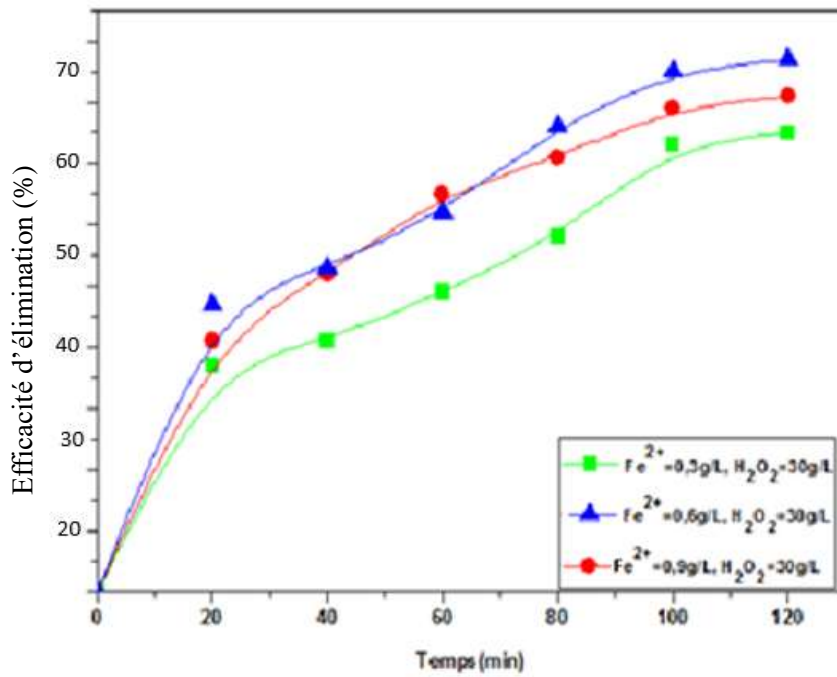


Figure V.11 : Efficacité d'élimination de la demande biologique en oxygène pendant cinq jours en fonction du temps, à différentes concentrations du Fe²⁺.

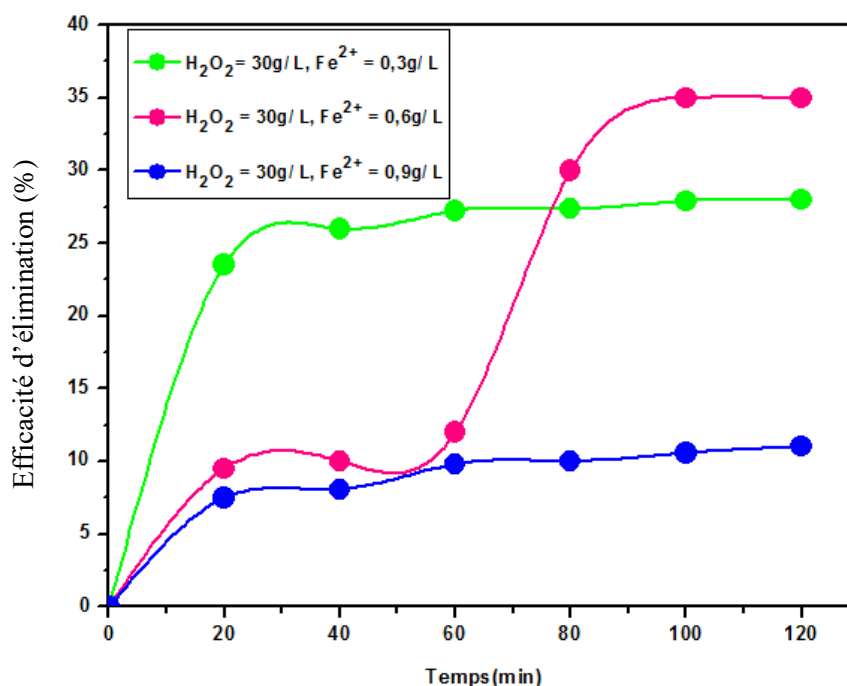


Figure V.12 : Efficacité d'élimination du carbone organique total en fonction du temps, à différentes concentrations du Fe^{2+} .

V.2.4. Traitement de la margine par photo-Fenton ($Fe^{2+}/H_2O_2/UV$)

Dans le but d'améliorer le taux de dégradation des paramètres analysés obtenu dans le procédé Fenton, nous avons utilisé, le procédé photo-Fenton, cette technique consiste au couplage entre la réaction de Fenton et la photochimie. Ce procédé fait partie des procédés d'oxydation avancée en phase homogène [10].

Les figures (V.13, V.14, V.15 et V.16) montrent l'efficacité du traitement d'élimination de la DCO, DBO₅, COT et polyphénols en fonction du temps, Nous constatons que l'irradiation à 365 nm en présence des catalyseurs H_2O_2 à 30 g/L et $Fe^{+2} = 0.6$ g/L est plus efficace que le procédé de Fenton, cela est dû à la production supplémentaire des radicaux OH° provenant de la photolyse de H_2O_2 , les taux de dégradation sont respectivement : 86 %, 86 %, 87 % et 65 % pour la DCO, DBO₅, COT et polyphénols.

De plus, le nombre des radicaux OH° issus de la photolyse de H_2O_2 est plus élevé que celui obtenu par la photo-réduction des ions ferriques à 365 nm vers l'espèce $Fe(OH)^{+2}$ [9] (II.28, II.29, et II.30).

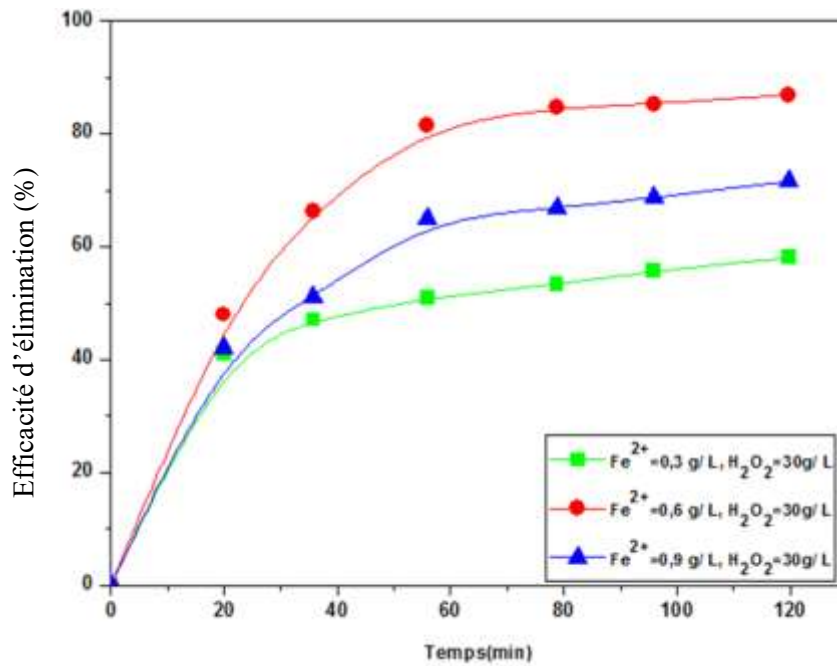


Figure V.13 : Efficacité d'élimination de la demande chimique en oxygène en fonction du temps, à différentes concentrations du Fe²⁺ (H₂O₂ = 30g/L et UV=365 nm).

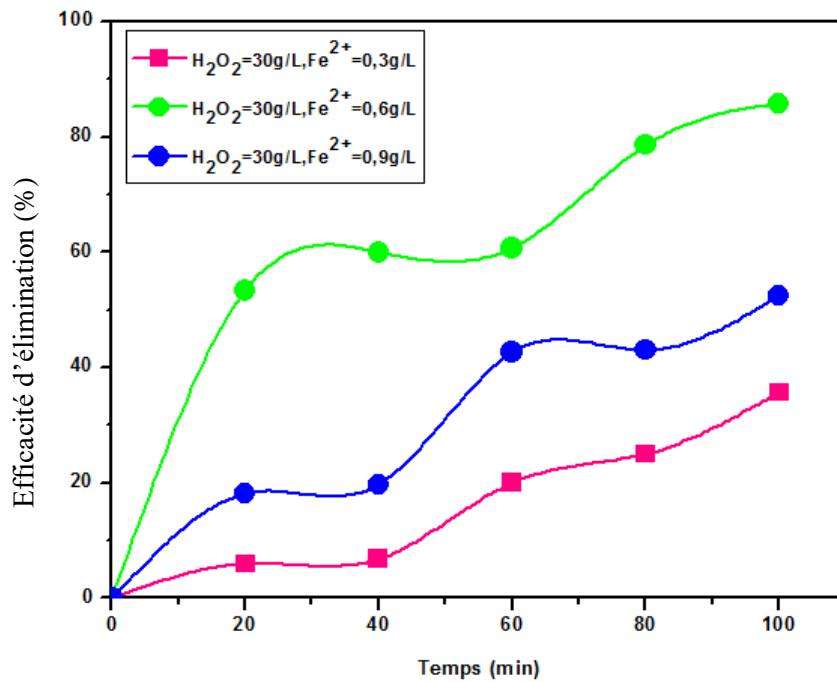


Figure V.14 : Efficacité d'élimination de la demande biologique en oxygène pendant cinq jours en fonction du temps, à différentes concentrations du Fe²⁺ (H₂O₂=30g/L et UV=365 nm).

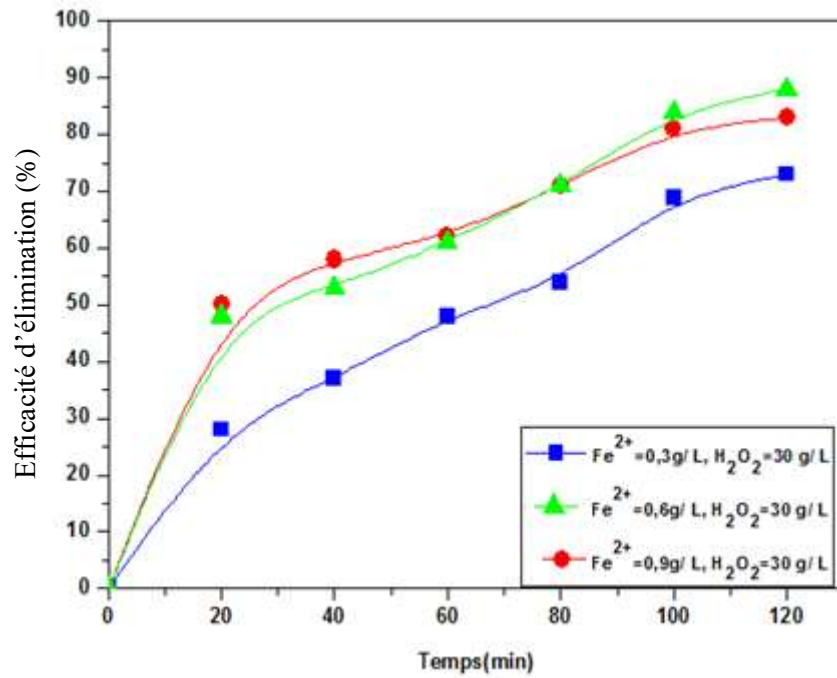


Figure V.15 : Efficacité d'élimination du carbone organique total en fonction du temps, à différentes concentrations du Fe²⁺ (H₂O₂ = 30 g/L et UV=365 nm).

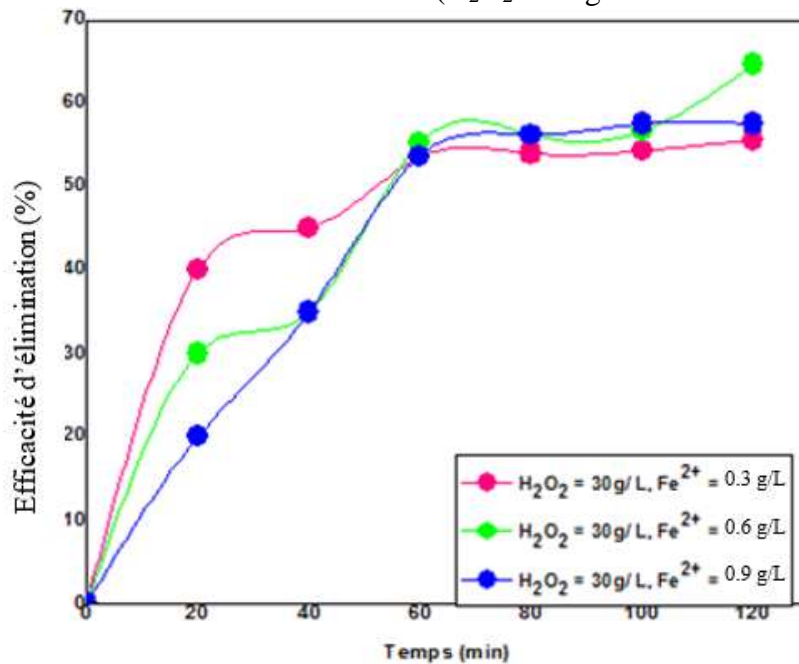


Figure V.16 : Efficacité d'élimination des polyphénols en fonction du temps, à différentes concentrations du Fe²⁺ (H₂O₂ = 30 g/L et UV = 365 nm).

V.2.5. Traitement de la margine par photocatalyse hétérogène (ZnO/H₂O₂)

Les figures V.17, V.18, V.19 et V.20 montrent l'évolution du rendement d'élimination des polluants analysés en fonction de la masse de ZnO en présence du H₂O₂ (30 g/L).

La masse optimale du catalyseur utilisé est enregistré 1.2 g/L de ZnO, l'efficacité du traitement est de 72 % pour la DCO, 75 % pour la DBO₅, 73 % pour le COT et 68 % pour les Polyphénols à t = 120 minutes.

Lorsque la masse de ZnO augmente, les électrons sont injectés avec une grande efficacité du transfert des électrons vers la bande de conduction de ZnO [11], ils contribuent aussi à l'augmentation des radicaux cationiques de la matière organique. L'accumulation des électrons sur la bande de conduction de ZnO conduit à la formation des radicaux hydroxyles (OH[°]) qui vont dégrader les polluants (Eq.V.6).

Le cation radicalaire (R^{°+}) réagit par la suite avec les ions hydroxyles selon la réaction (Eq.V.7).

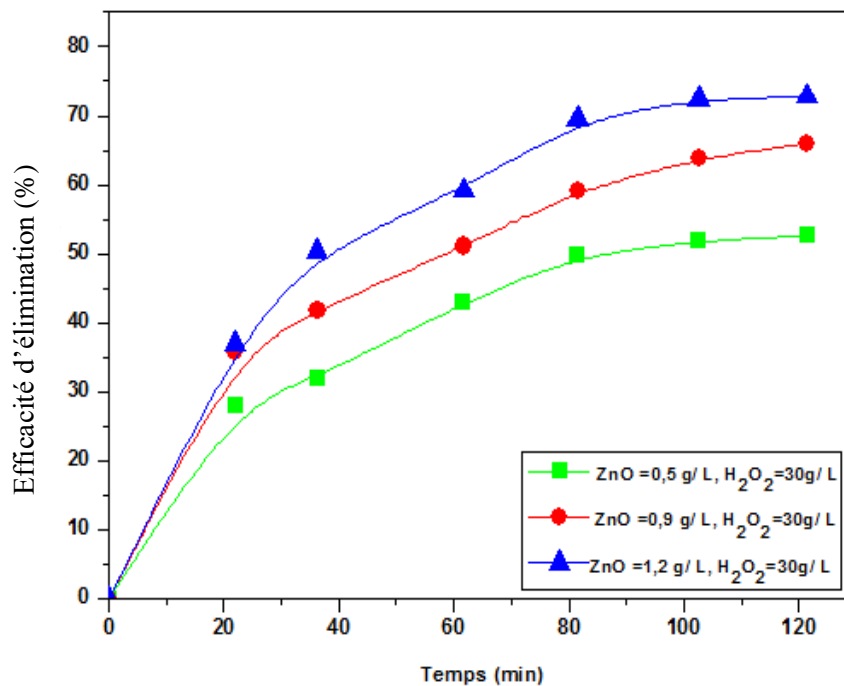
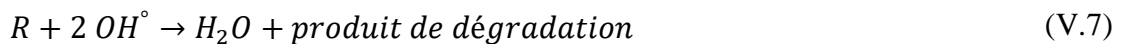
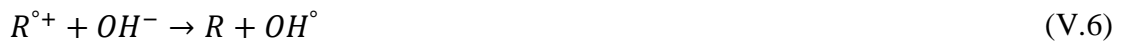


Figure V.17 : Efficacité d'élimination de la demande chimique en oxygène en fonction du temps, à différentes concentrations du ZnO (H₂O₂ = 30 g/L).

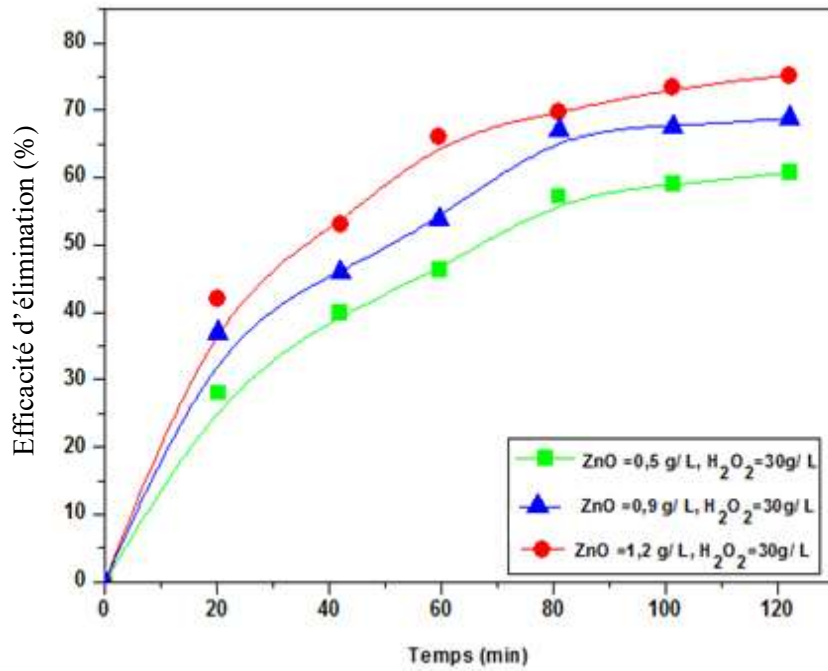


Figure V.18 : Efficacité d'élimination de la demande biologique en oxygène pendant cinq jours en fonction du temps, à différentes concentrations du ZnO (H₂O₂ = 30 g/L).

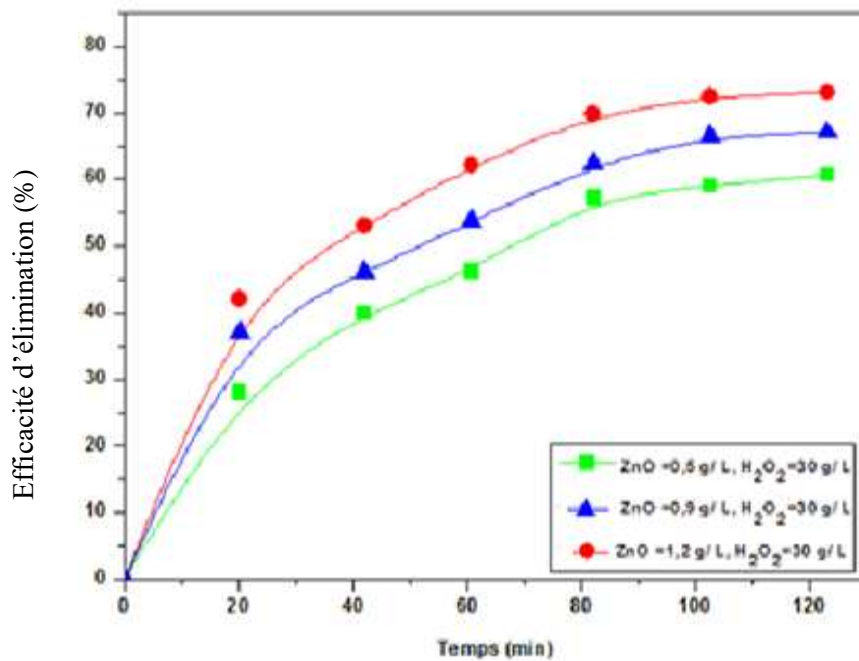


Figure V.19 : Efficacité d'élimination du carbone organique total en fonction du temps, à différentes concentrations du ZnO (H₂O₂ = 30 g/L).

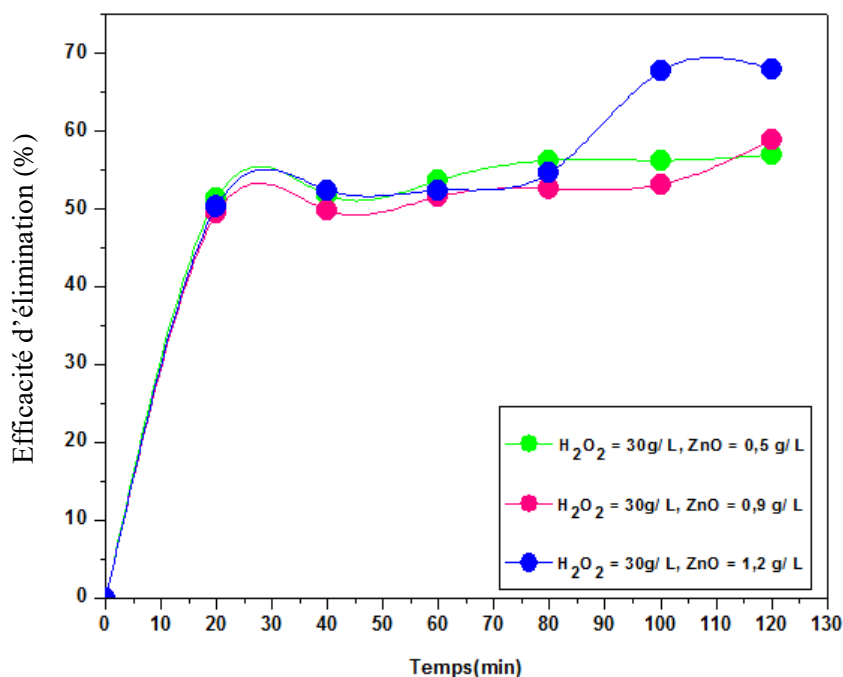
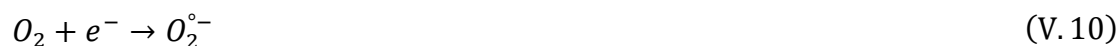


Figure V.20 : Efficacité d'élimination des polyphénols en fonction du temps, à différentes concentrations du ZnO ($H_2O_2 = 30$ g/L).

V.2.6. Traitement de la margine par photocatalyse hétérogène (ZnO/ H₂O₂/UV)

Pour une masse optimale du catalyseur de ZnO égale à 1.2 g/L et concentration de H₂O₂ égale à 30 g/L en présence des rayons UV (365 nm), le suivi de la dégradation des polluants a permis de tracer les courbes des figures (V.21, V.22, V.23 et V.24) qui montrent que le taux de réduction de la charge polluante de la margine dans le système (ZnO/ H₂O₂/UV) est plus ou moins élevé que ce dans les systèmes (H₂O₂/UV) et (ZnO/ H₂O₂). Les résultats obtenus ont donné des taux d'abattement de 73 % pour les polyphénols, 78 % pour la DCO, 76 % pour la DBO₅ et 72 % pour le COT. Cela est dû au nombre élevé des radicaux créés en présence de ZnO qui est expliqué par l'ensemble des réactions suivantes [12-14] :



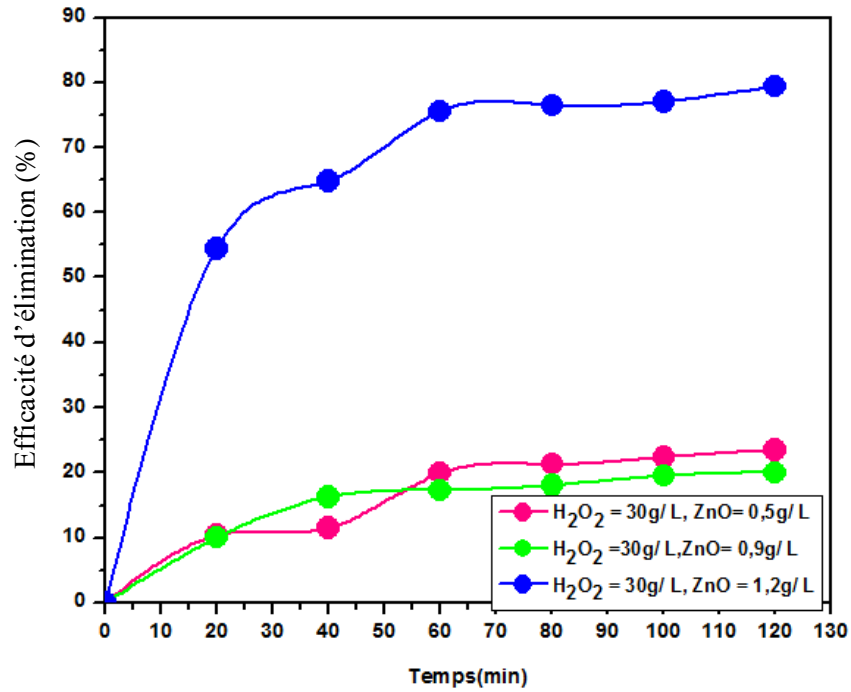


Figure V.21 : Efficacité d'élimination de la demande chimique en oxygène en fonction du temps à différentes concentrations du ZnO ($H_2O_2 = 30 \text{ g/L}$ et $UV = 365 \text{ nm}$).

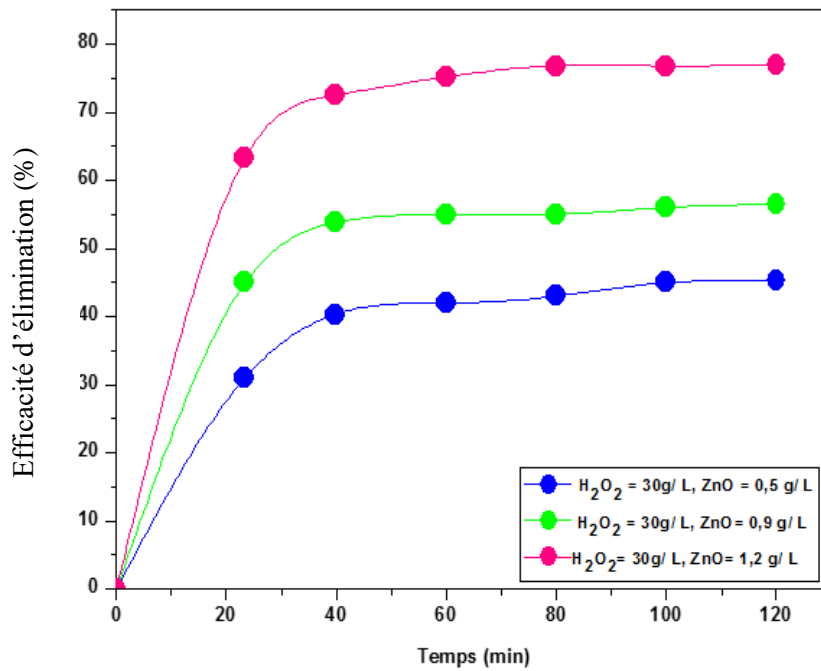


Figure V.22 : Efficacité d'élimination de la demande biologique en oxygène pendant cinq jours en fonction du temps à différentes concentrations du ZnO ($H_2O_2 = 30 \text{ g/L}$ et $UV = 365 \text{ nm}$).

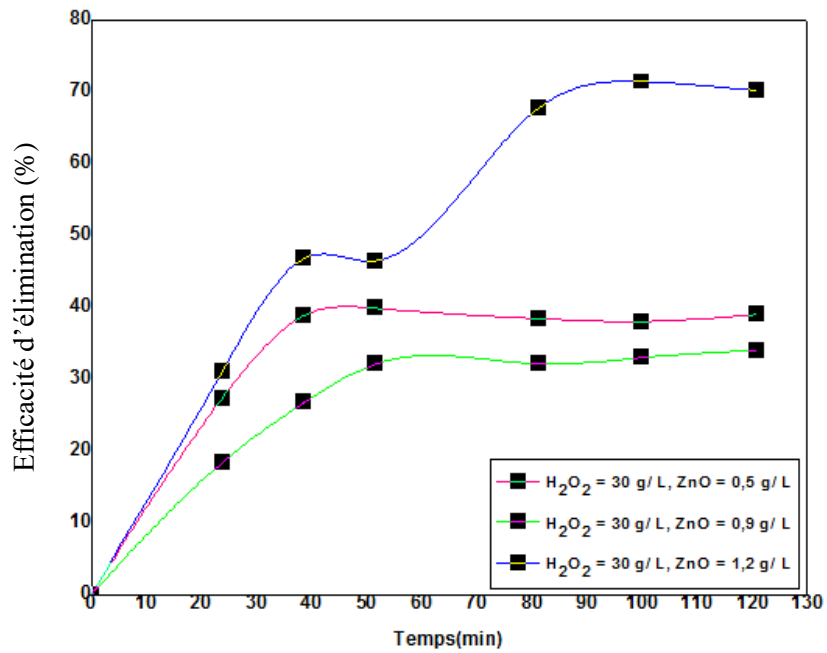


Figure V.23 : Efficacité d'élimination du carbone organique total en fonction du temps à différentes concentrations du ZnO (H₂O₂ = 30 g/L et UV = 365 nm).

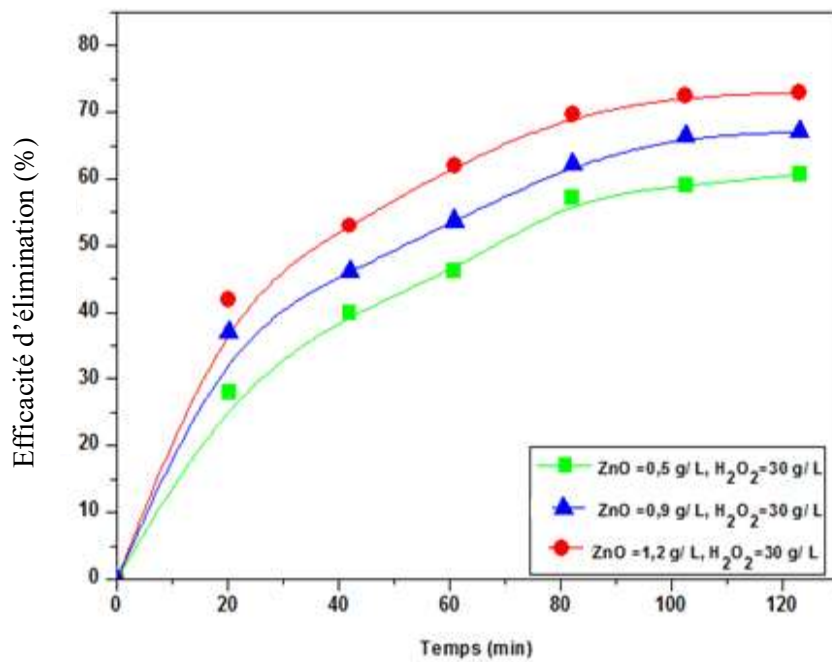


Figure V.24 : Efficacité d'élimination des polyphénols en fonction du temps à différentes concentrations du ZnO (H₂O₂ = 30 g/L et UV = 365 nm).

V.2.7. Traitement de la margine par combinaison des sels ternaire ($Fe^{2+}/Cu^{2+}/Mn^{2+}/H_2O_2/UV$)

Les figures (V.25, V.26, V.27 et V.28) présentent la réduction de la DCO, DBO₅, COT et les polyphénols en fonction des concentrations de $Fe^{2+}/Cu^{2+}/Mn^{2+}$, l'efficacité maximale de rendement est obtenue 80 % DBO₅, 75 % COT, 95 % DCO et 59 % des polyphénols à concentration égale 5,4 mM de $Fe^{2+}/Cu^{2+}/Mn^{2+}$ après 120 minutes de temps du contact.

Cet effet synergique est dû à la présence d'interaction métallique entre les sels de Fe^{2+} et Cu^{2+} pendant la décomposition du H_2O_2 [15, 16]. Dans les solutions de H_2O_2 et $Fe^{2+}/Cu^{2+}/Mn^{2+}$ les composés organiques sont oxydés par réaction en chaîne radicalaire. Les principaux agents oxydant et propageant les réactions sont les radicaux OH° [17–19].

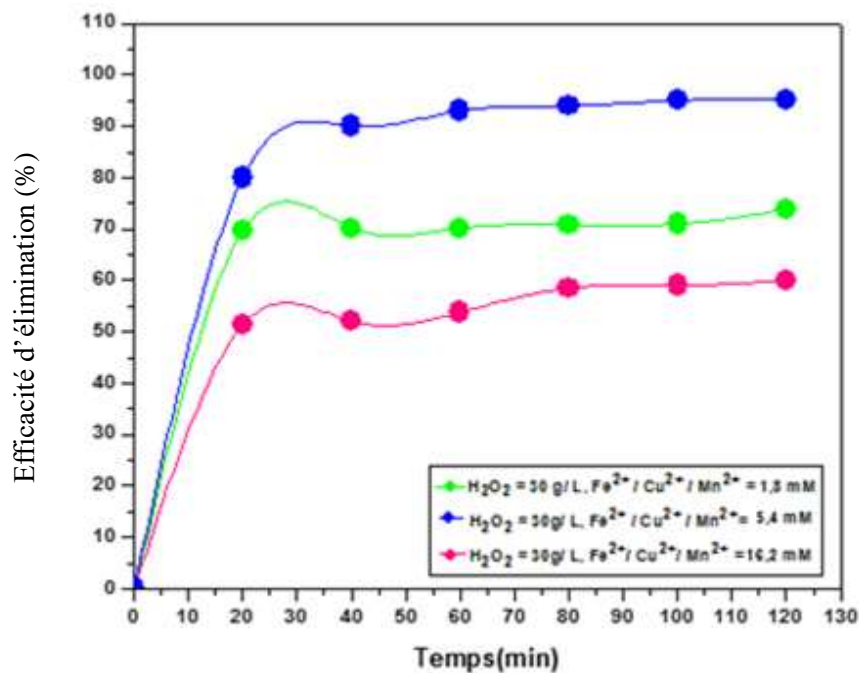


Figure V. 25 : Efficacité d'élimination de la demande chimique en oxygène en fonction du temps, à différentes concentrations du $Fe^{2+}/Cu^{2+}/Mn^{2+}$ ($H_2O_2 = 30 \text{ g/L}$ et $UV = 365 \text{ nm}$).

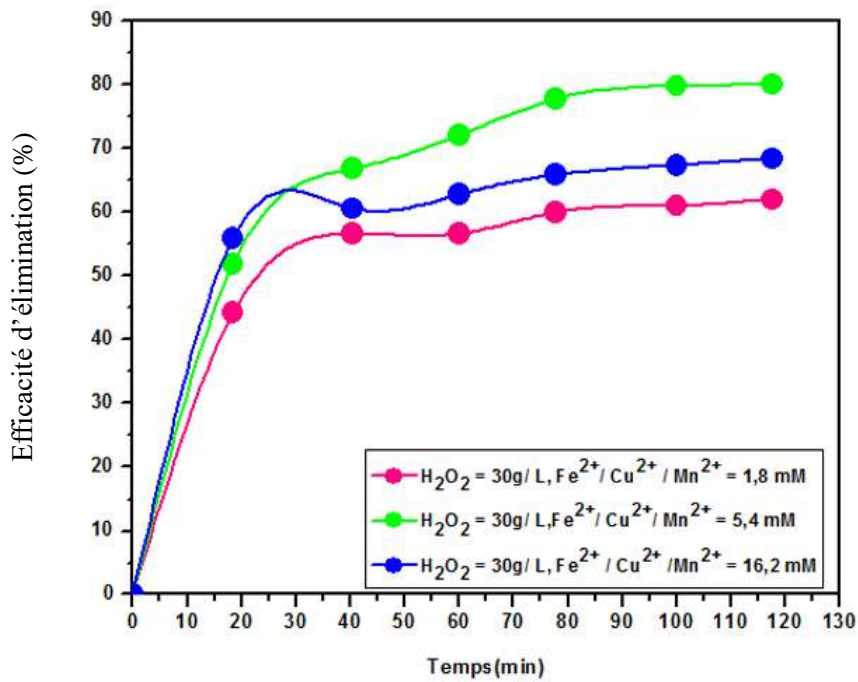


Figure V.26 : Efficacité d'élimination de la demande biologique en oxygène pendant cinq jours en fonction du temps, à différentes concentrations du $Fe^{2+}/Cu^{2+}/Mn^{2+}$ ($H_2O_2 = 30\text{ g/L}$ et $UV = 365\text{ nm}$).

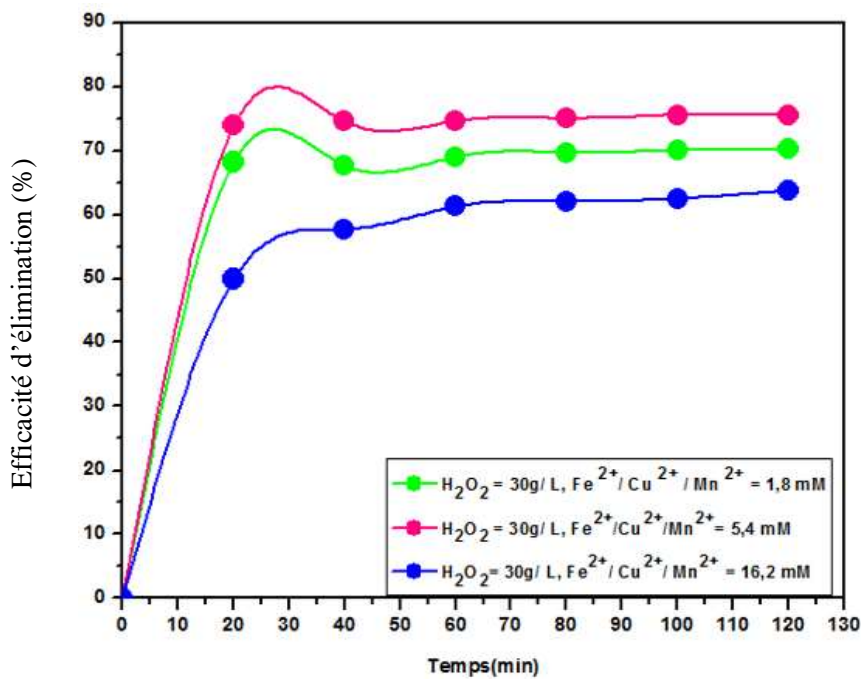


Figure V.27 : Efficacité du carbone organique total en fonction du temps, à différentes concentrations du $Fe^{2+}/Cu^{2+}/Mn^{2+}$ ($H_2O_2 = 30\text{ g/L}$ et $UV = 365\text{ nm}$).

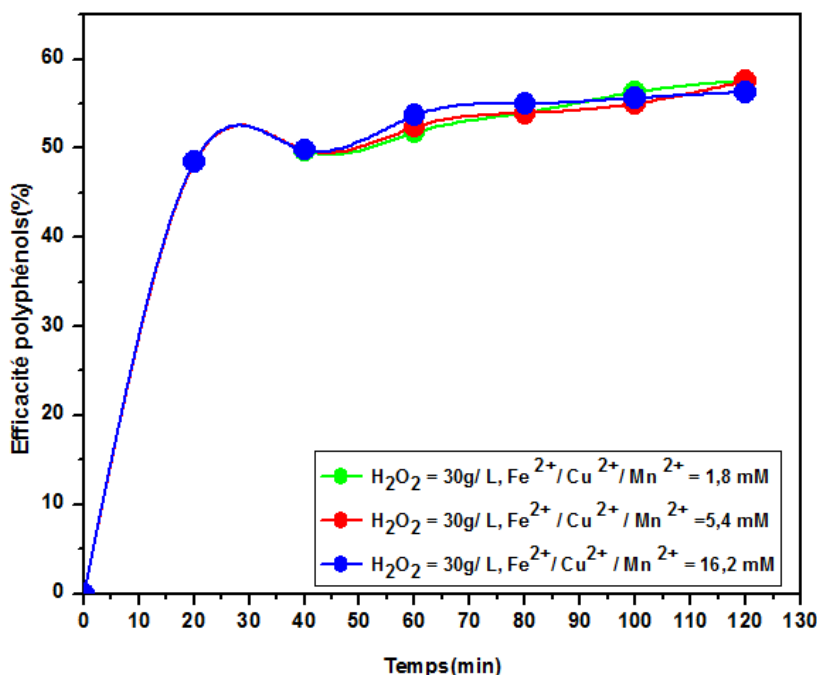


Figure V.28 : Efficacité des polyphénols en fonction du temps, pour différentes concentrations du $Fe^{2+}/Cu^{2+}/Mn^{2+}$ ($H_2O_2 = 30$ g/L et UV = 365 nm).

V.2.8. Traitement de la margine par électro-Fenton

V.2.8.1. Influence de la différence de potentiel appliqué

L'effluent étudié est électrolysé pour des différences de potentiels 1.5, 2.0 à 2.5 V. Les résultats de la dégradation des polluants de la margine en fonction du temps de traitement pour les différents valeurs de potentiel appliqué sont présenté sur les figures V.29 et V.30. Il ressort de cette étude que, l'effet de l'électro Fenton est maximum pour une différence de potentiel égale à 2 V, (77 % d'élimination pour la DCO et 75 % pour les polyphénols).

Cette augmentation du taux d'élimination par rapport au procédé Fenton peut être expliquée par la production du peroxyde d'hydrogène en excès et l'augmentation du taux de régénération de fer ferreux à la cathode via l'équation (V.16), ce qui provoque une production plus importante de radicaux hydroxyle selon l'équation (V.17), et par conséquent, augmente l'efficacité du traitement [20].



Il faut cependant noter que pour des potentiels trop élevés, la réaction de réduction d' O_2 menant à la formation de H_2O (équation V.18), entre en compétition avec la réaction de formation de H_2O_2 équation (V.19), ce qui provoque une diminution du taux de dégradation du composé cible [21]. Masomboon et al. [22], expliquent qu'une intensité de courant trop élevée favorise la production de H_2 à la cathode (équation V.20), ce qui réduit, par conséquent, l'efficacité du courant.

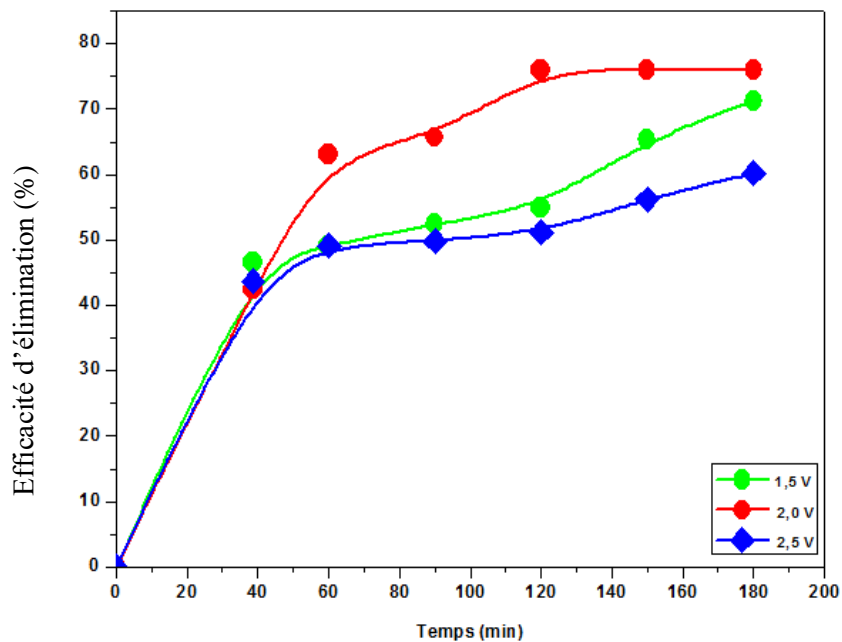


Figure V.29 : Efficacité d'élimination des polyphénols en fonction du temps, à différents potentiels ($H_2O_2=30g/L$).

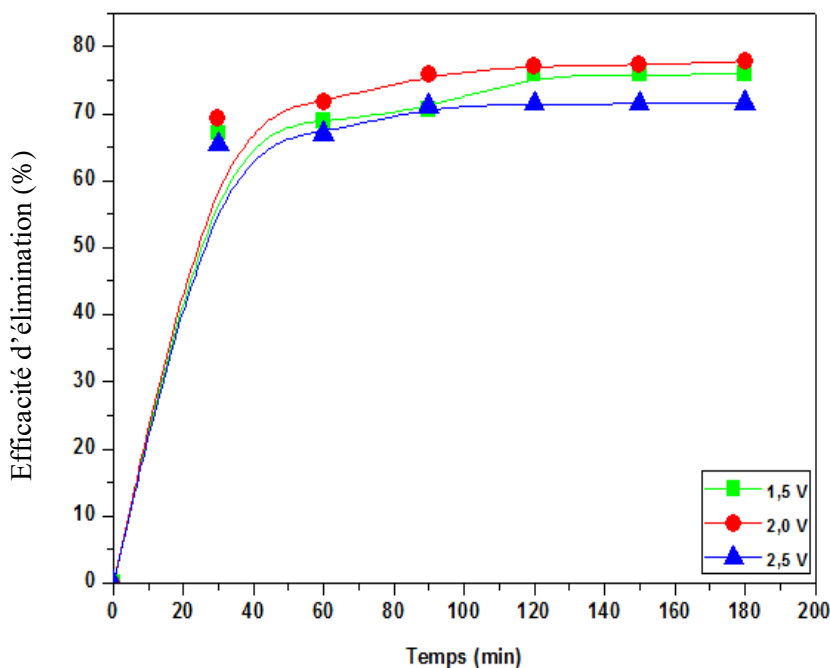


Figure V.30 : Efficacité de la DCO en fonction du temps, à différents potentiels ($H_2O_2=30g/L$).

V.2.8.2. Effet du pH

L'effet du pH de l'effluent sur l'efficacité du procédé d'électro Fenton a été étudié. En effet, ce paramètre affecte la solubilité des ions ferreux et la génération des radicaux OH° . Les valeurs de pH suivantes ont été examinées : 3, 4.9 et 7. Les figures V.31 et V.32 montrent les résultats de l'élimination des paramètres : DCO et polyphénols en fonction du pH. On peut remarquer que l'efficacité d'élimination des polluants de la margine est maximale à $pH = 3$, l'efficacité d'élimination de la DCO et des polyphénols sont respectivement : 79 % et 75 %. L'augmentation du pH du milieu de 3 à 7 a diminué le taux de réduction de la pollution.

À des pH très élevés, des formes non réactives de fer apparaissent dans les eaux usées : les oxo hydroxydes ou les hydroxydes précipitent et agissent comme des capteurs de radicaux. Dans cette situation, la quantité de fer disponible pour la génération de radicaux est significativement plus faible que pour la même dose, mais à un pH plus bas. En outre, le potentiel d'oxydo-réduction de OH° diminue avec l'augmentation du pH [23].

D'autre part, abaisser le pH en dessous de 2 entraîne l'apparition de nombreux aqua complexes de fer et l'hydratation H_2O_2 en $H_3O_2^+$ (V.21), plus stable et donc moins réactive avec Fe^{2+} [24].



De nombreux travaux sur les procédés d'électro-Fenton ont montré qu'un pH entre 2 et 4 donne une dégradation optimale des polluants organiques [25-32].

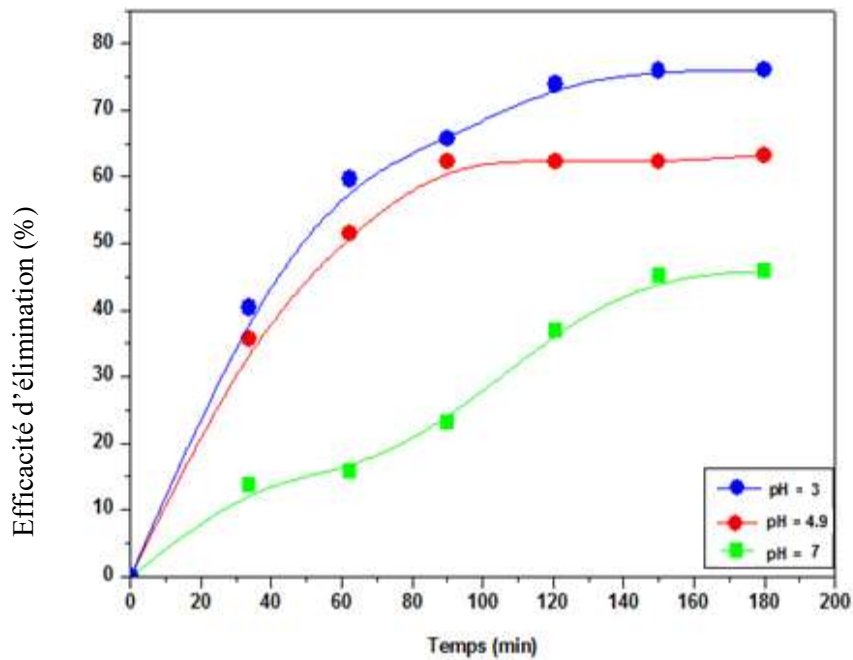


Figure V.31 : L'efficacité d'élimination des polyphénols en fonction du temps à différentes valeurs du pH, ($H_2O_2=30$ g/L et DDP = 2 V).

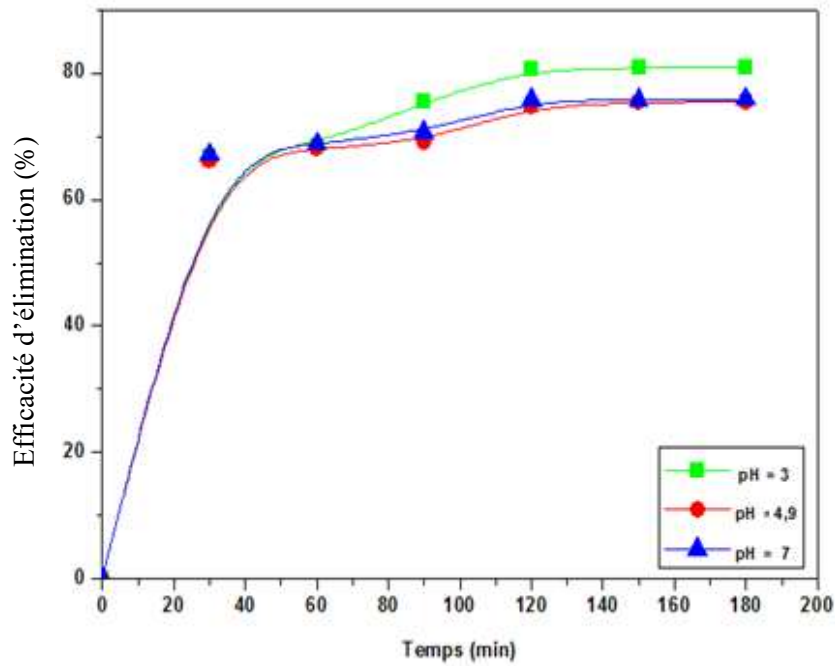


Figure V.32 : Efficacité d'élimination de la DCO en fonction du temps à différents valeurs du pH ($H_2O_2 = 30 \text{ g/L}$ et $DDP = 2 \text{ V}$).

Tableau.V.2 : Tableaux récapitulatif regroupant toutes les techniques de traitement de la margine.

Procédé/ polluant	Avant traitement	Photolyse direct	UV/ H_2O_2	Fenton	Photo- Fenton	ZnO/ H_2O_2	ZnO/ H_2O_2 /UV	$Fe^{2+}/$ Cu^{2+} $/Mn^{2+}$	Electro -Fenton	Valeurs limites [1]
Polyphénol (mg/L)	5610	4207.5	2524.5	2412.3	1963	1795.2	1514.7	2300. 1	1402.5	0.3 mg/L
DCO (mg O_2/L)	14110	12981.2	10723.6	5644	1975.4	3950.8	3104.2	705.5	3245.5	120 mg/L
DBO_5 (mg O_2/L)	18400	14720	13616	5520	2576	4600	4416	3680	/	35 mg/L
COT (mg/L)	12460	/	7974.4	8099	1619.8	3364.2	3488.4	3115	/	/

V.2.9. Calcul de la consommation d'énergie

Le processus d'électro-Fenton est peu énergivore. Afin d'enclencher le processus électrolytique de la cellule pour le traitement de la margine, la DDP optimale induit lors du processus électrolytique est 2 V.

Il est possible de déterminer la consommation énergétique nécessaire pour ce système à partir de l'équation (V.22) :

$$C_{\text{Energétique}} = \langle \Phi \rangle * I * t \quad (\text{V.22})$$

$C_{\text{Energétique}}$: consommation énergétique en J ;

$\langle \Phi \rangle$: Tension imposée en V ;

I : intensité totale générée en A ;

t : le temps en seconde.

Les valeurs de la consommation d'énergie et la puissance pour pH = 3 et DDP = 2 V sont présentées dans le tableau V.2 ci-dessous.

Tableau.V.3 : Résultats relatif au calcul de consommation d'énergie et puissance.

Paramètre	pH = 3 DDP = 2 V
Consommation d'énergie (J)	86.4
Puissance (W)*10 ⁻⁴	8

V.3. Modélisation de la cinétique

La cinétique d'oxydation photocatalytique de nombreux composés organiques a été modélisée par l'équation de Langmuir-Hinshelwood. Ce modèle s'exprime par l'équation suivante :

$$v = -\frac{dC}{dt} = k_{app} \cdot C \quad (\text{V.23})$$

Où v : vitesse de dégradation photocatalytique (mg/L.min⁻¹) ;

k_{app} : constante apparente de dégradation (min⁻¹) ;

C : concentration en solution de la margine (mg/L) ;

t : Temps d'irradiation (min) ;

L'intégration de cette équation avec la limitation : $C = C_0$ quand $t = 0$ conduit à l'équation suivante :

$$v = - \ln \frac{C_0}{C_t} = k_{app} \cdot t \quad (V.24)$$

Dans la plupart des cas, la cinétique de la photodégradation de nombreuses molécules organiques est décrite comme étant celle des réactions d'ordre un avec une vitesse qui a pour équation ((V.24). Le tracé de $\ln (C_0/C)$ en fonction du temps (t) donne une droite dont la pente est égale à k_{app} [33-36].

Les représentations semi-logarithmiques de la cinétique de dégradation de la DCO, DBO₅, COT et polyphénols sont des droites passant par l'origine ce qui correspond à une cinétique d'ordre un apparent (figures V.33, V.34, V.35, V.36, V.37, V.38, V.39 et V.40). La constante de vitesse apparente et le temps de demi-vie ont été déterminés selon les équations (V.24 et V.25) suivante :

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{app}} \quad (V.25)$$

Avec C_0 la concentration initiale du composé ; C_t la concentration à un instant t ; t la durée des expériences, k_{app} la constante apparente et $t_{1/2}$ le temps de demi-vie.

- Photolyse directe

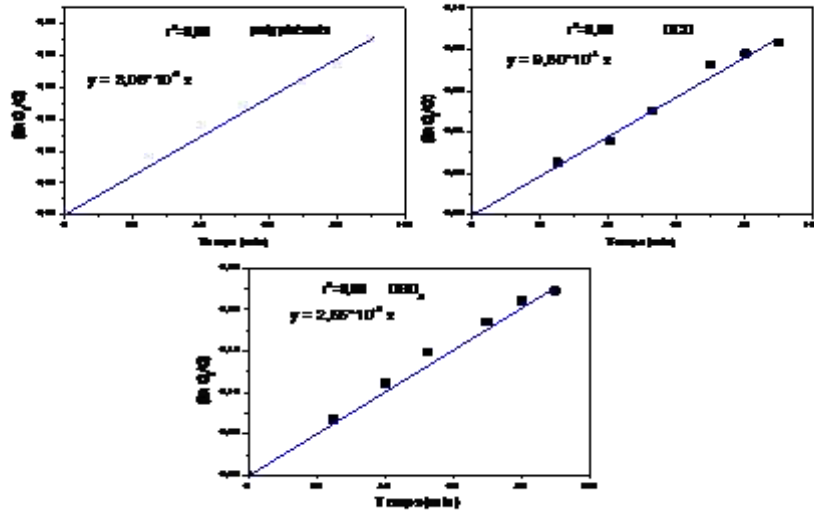


Figure V.33 : Application du modèle de pseudo premier ordre pour la dégradation des Polyphénols, DCO et COT en fonction du temps dans les conditions optimales ($\lambda=365$ nm).

- Photolyse du peroxyde d’hydrogène

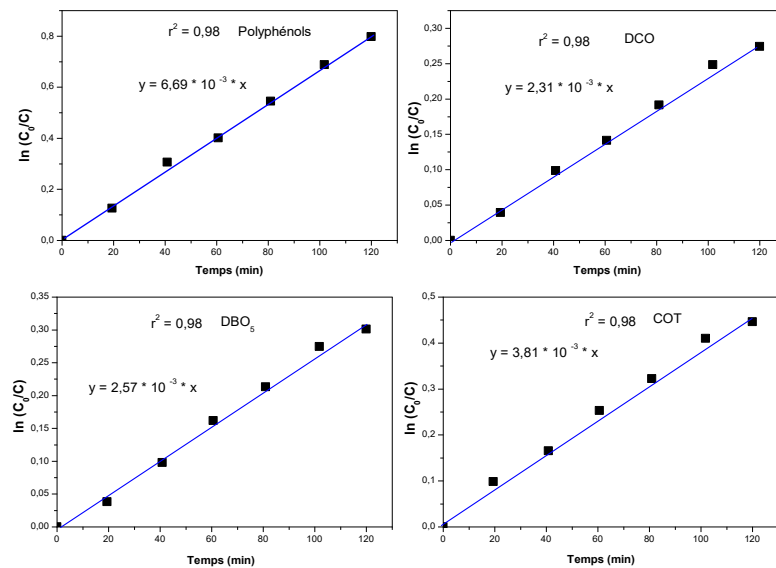


Figure V.34 : Application du modèle de pseudo premier ordre pour la dégradation des polyphénols, DCO, DBO₅ et COT en fonction du temps dans les conditions optimales ($H_2O_2 = 30$ g/L et $\lambda=365$ nm).

• Fenton $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$

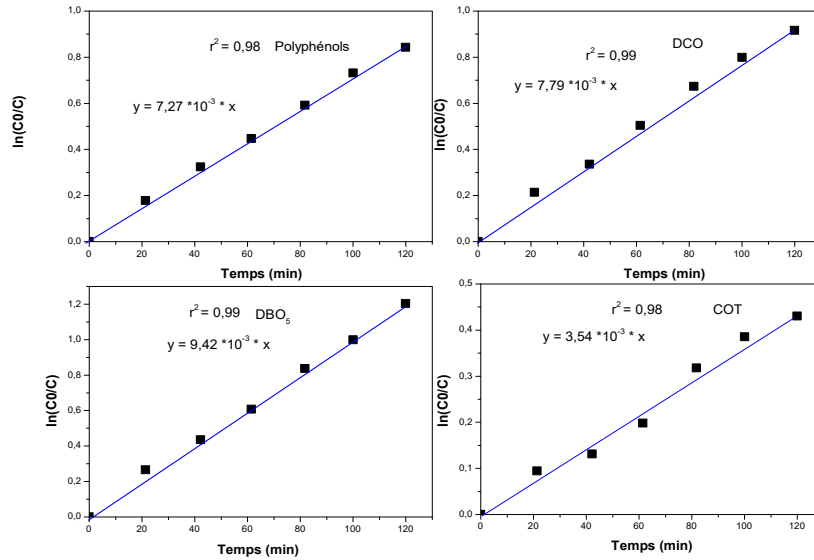


Figure V.35 : Application du modèle de pseudo premier ordre, polyphénols, DCO, DBO_5 et COT en fonction du temps dans les conditions optimales ($\text{Fe}^{2+} = 0.6 \text{ g/L}$ et $\text{H}_2\text{O}_2 = 30 \text{ g/L}$).

• Photocatalyse homogène $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

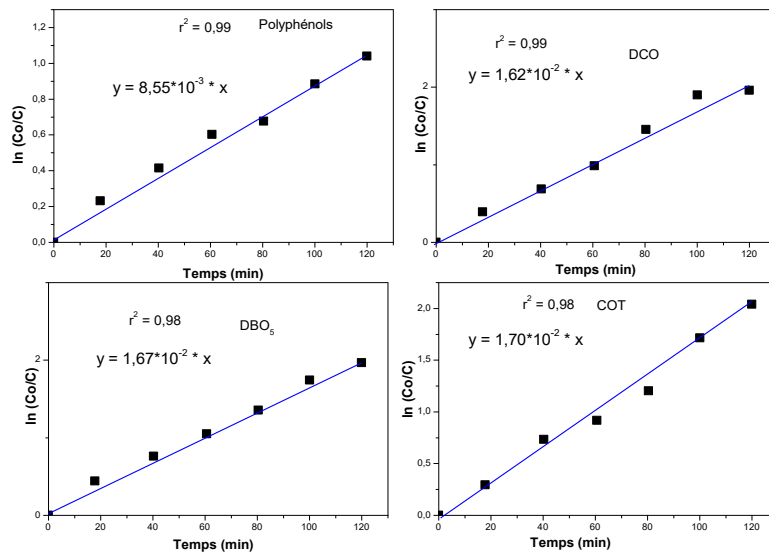


Figure V.36 : Application du modèle de pseudo premier ordre, polyphénols, DCO, DBO_5 et COT en fonction du temps dans les conditions optimales ($\text{Fe}^{2+} = 0.6 \text{ g/L}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 30 \text{ g/L}$ et $\lambda = 365 \text{ nm}$).

- ZnO/H₂O₂

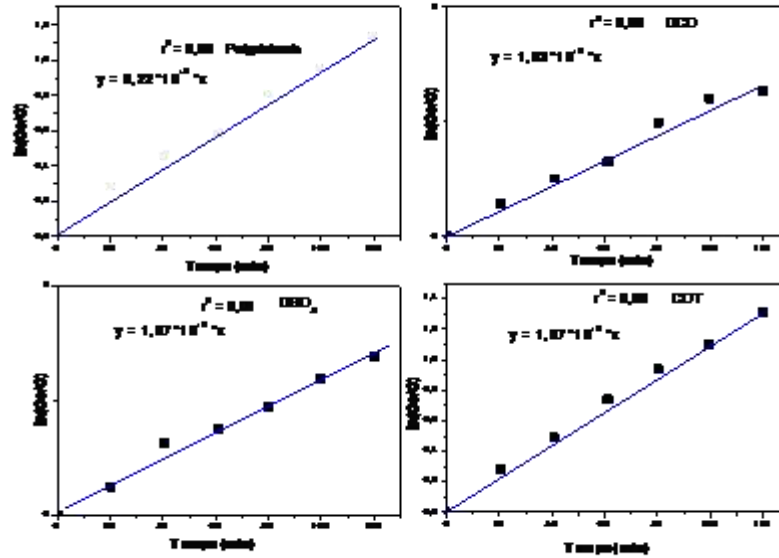


Figure V.37 : Application du modèle de pseudo premier ordre, polyphénols, DCO, DBO₅ et COT en fonction du temps dans les conditions optimales (ZnO =1.2 g/L et H₂O₂ =30 g/L).

- Photocatalyse hétérogène ZnO/ H₂O₂/UV

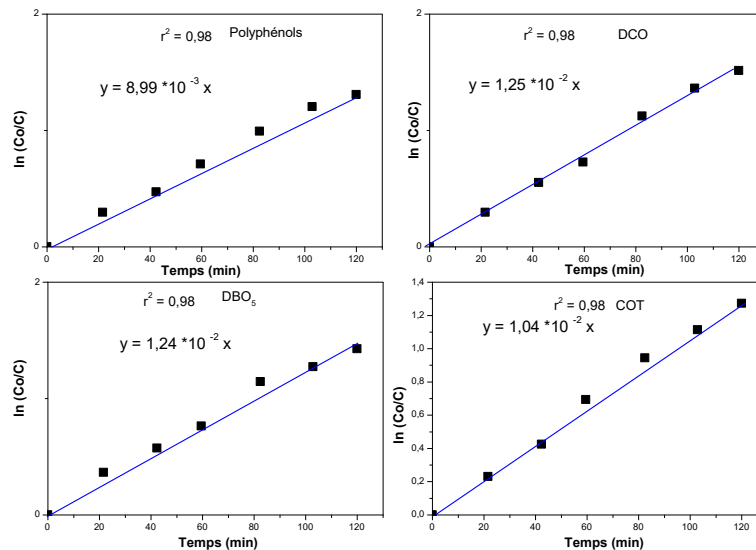


Figure V.38 : Application du modèle de pseudo premier ordre, polyphénols, DCO, DBO₅ et COT en fonction du temps dans les conditions optimales (ZnO =1.2 g/L, H₂O₂ =30 g/L et $\lambda =365$ nm).

- Sels ternaire : $\text{Fe}^{2+}/\text{Cu}^{2+}/\text{Mn}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

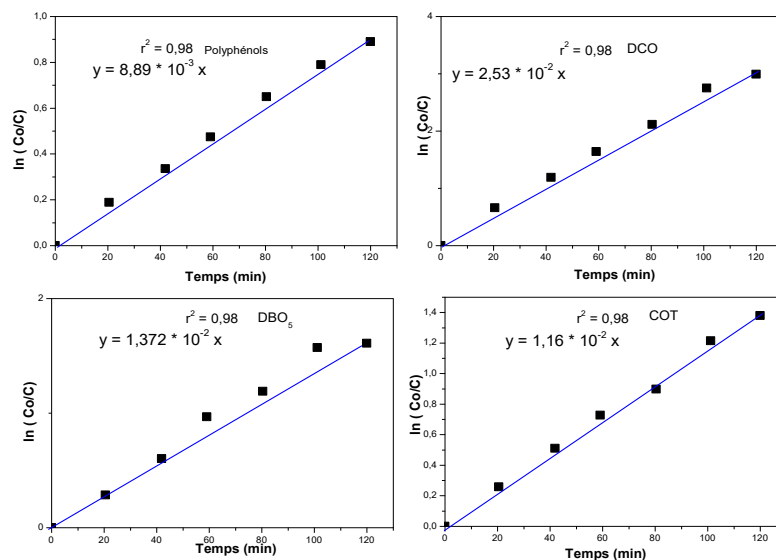


Figure V.39 : Application du modèle de pseudo premier ordre, polyphénols, DCO, DBO₅ et COT en fonction du temps dans les conditions optimales ($\text{Cu}^{2+} = 5.4 \text{ mM}$, $\text{Mn}^{2+} = 5.4 \text{ mM}$, $\text{Fe}^{2+} = 5.4 \text{ mM}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 30 \text{ g/L}$ et $\lambda = 365 \text{ nm}$).

- Electro Fenton

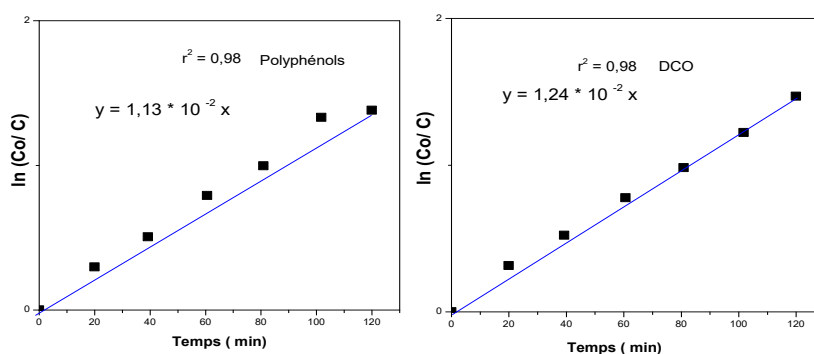


Figure V.40 : Application du modèle de pseudo premier ordre, polyphénols et DCO en fonction du temps dans les conditions optimales (DDP = 2 V et $\text{H}_2\text{O}_2 = 30 \text{ g/L}$).

Nous avons rapporté au tableau V.4, les valeurs des paramètres cinétiques relatifs aux données expérimentales obtenues des huit expériences de dégradation photochimique

des polluants étudiés. Il s'agit des constantes apparentes de dégradation (k), les temps de demi-vie ($t_{1/2}$) et les coefficients de corrélation (R^2) :

Tableau V.4 : Paramètre cinétique de la dégradation des polluants DCO, DBO₅, polyphénols et COT.

Polluant	Procédé	k	R ²	Procédé	t _{1/2} (min)
Polyphénols	Fenton	7.27*10 ⁻²	0.98	UV	226.5
	UV/H ₂ O ₂	6.69**10 ⁻²	0.98	Photo-Fenton	81.06
	Electro Fenton	1.13**10 ⁻²	0.98	Cu ²⁺ /Fe ²⁺ /Mn ²⁺ /UV /H ₂ O ₂	77.96
	ZnO/H ₂ O ₂	9.22*10 ⁻³	0.98	ZnO/UV/H ₂ O ₂	77.10
	Cu ²⁺ /Fe ²⁺ /Mn ²⁺ /UV/ H ₂ O ₂	8.99*10 ⁻³	0.98	ZnO/H ₂ O ₂	75.17
	ZnO/UV/H ₂ O ₂	8.99*10 ⁻³	0.98	Electro Fenton	61.34
	Photo-Fenton	8.55*10 ⁻³	0.99	UV/H ₂ O ₂	10.36
	UV	3.06*10 ⁻³	0.98	Fenton	9.53
DCO	Fenton	7.02*10 ⁻²	0.98	UV	765.06
	Cu ²⁺ /Fe ²⁺ /Mn ²⁺ /UV/ H ₂ O ₂	2.53*10 ⁻²	0.98	ZnO/H ₂ O ₂	67.29
	UV/H ₂ O ₂	2.31*10 ⁻²	0.98	Electro Fenton	55.89
	Photo-Fenton	1.62*10 ⁻²	0.99	ZnO/UV/H ₂ O ₂	55.45
	ZnO/UV/H ₂ O ₂	1.25*10 ⁻²	0.98	Photo-Fenton	42.78
	Electro Fenton	1.24*10 ⁻²	0.98	UV/H ₂ O ₂	30.006
	ZnO/H ₂ O ₂	1.03*10 ⁻²	0.98	Cu ²⁺ /Fe ²⁺ /Mn ²⁺ /UV /H ₂ O ₂	27.39
	UV	9.06*10 ⁻⁴	0.98	Fenton	8.89
DBO ₅	Fenton	9.42*10 ⁻²	0.98	UV	271.8
	UV/H ₂ O ₂	2.57*10 ⁻²	0.98	ZnO/H ₂ O ₂	64.78
	Photo-Fenton	1.67*10 ⁻²	0.98	ZnO/UV/H ₂ O ₂	55.89
	Cu ²⁺ /Fe ²⁺ /Mn ²⁺ /UV/ H ₂ O ₂	1.37*10 ⁻²	0.98	Cu ²⁺ /Fe ²⁺ /Mn ²⁺ /UV /H ₂ O ₂	50.59
	ZnO/UV/H ₂ O ₂	1.24*10 ⁻²	0.98	Photo-Fenton	41.50
	ZnO/H ₂ O ₂	1.07*10 ⁻²	0.98	UV/H ₂ O ₂	26.67
	UV	2.55*10 ⁻³	0.98	Fenton	7.35
COT	UV/H ₂ O ₂	3.81*10 ⁻²	0.98	ZnO/UV/H ₂ O ₂	66.64

	Fenton	$3.54 \cdot 10^{-2}$	0.98	ZnO/H ₂ O ₂	64.78
	Photo-Fenton	$1.70 \cdot 10^{-2}$	0.98	Cu ²⁺ /Fe ²⁺ /Mn ²⁺ /UV/ /H ₂ O ₂	59.75
	Cu ²⁺ /Fe ²⁺ /Mn ²⁺ /UV/ H ₂ O ₂	$1.16 \cdot 10^{-2}$	0.98	Photo-Fenton	40.77
	ZnO/H ₂ O ₂	$1.07 \cdot 10^{-2}$	0.98	Fenton	19.58
	ZnO/UV/H ₂ O ₂	$1.04 \cdot 10^{-2}$	0.98	UV/H ₂ O ₂	8.55

Les résultats obtenus sur l'ensemble des expériences permettent de dégager ce qui suit :

- Les valeurs des constantes de vitesse apparentes sont toutes supérieures à celle obtenue dans le cas de la photolyse directe ce qui montre que la présence du catalyseur améliore la dégradation des polluants. La constante de vitesse k est plus élevée en Fenton, ceci nous permet de conclure que la cinétique de l'élimination des polluants étudiés est plus rapide par cette technique que celle des autres procédés de photocatalyse.

- Pour le même procédé donné, la réaction de dégradation de polyphénols est accélérée par rapport aux autres polluants ; cela est illustré par les temps de demi-vie des différents éléments, à l'exception des procédés UV, UV/H₂O₂ et Fenton.

V.4. Résultats relatifs à l'effet de la corrosion des conduites en acier au carbone vis-à-vis la margine

V.4.1. Potentiel à circuit ouvert (OCP)

D'après la figure V.41, on note qu'après une heure d'immersion de l'acier au carbone dans la margine, le potentiel est de -0.75 V/ECS. Ce dernier, après deux jours d'immersion, shift vers des valeurs moins électronégatives qui oscillent autour de -0.4 V/ECS. Durant cette période d'immersion, l'électrode de travail s'est couverte d'une couche d'oxydes qui a contribué aux changements de l'interface électrode /solution. Comme la couche d'oxydes évolue en fonction du temps d'immersion, donc elle peut se détacher de la surface de l'électrode sous l'effet de son poids. Cet effet augmente le contact de la solution avec la surface de l'électrode par l'élargissement de la porosité de la couche d'oxydes. Ceci est expliqué par le retour du potentiel à sa valeur initiale, prise

après 7 jours d'immersion, elle est semblable à celle mesurée après une heure d'immersion (-0.75 V/ECS).

Il est à signaler que la présence des Cl^- , des polyphénols, des métaux (Ni^{2+} , Fe^{2+}) et les acides dans la margine contribue à l'augmentation du degré d'oxydation de l'électrode en acier au carbone. Le milieu aéré de la cellule engendre de l'oxygène dissous qui active les réactions d'oxydation et agrandit la couche de dépôts [33].

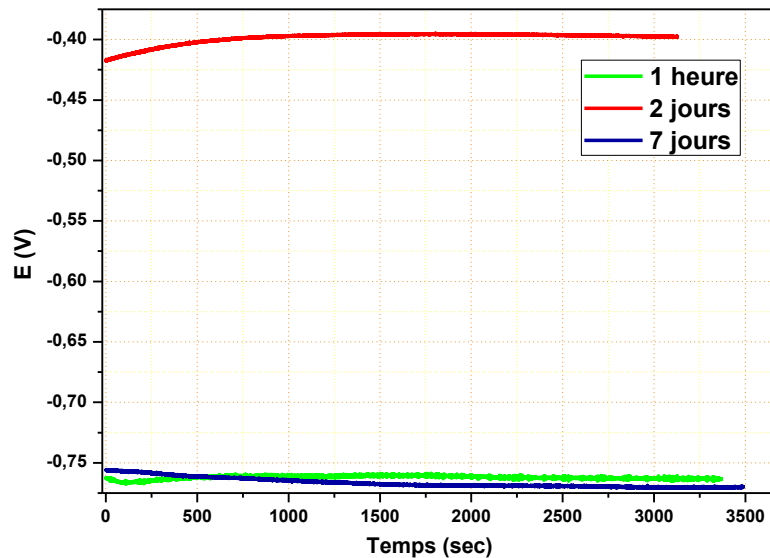


Figure V.41 : Potentiel de corrosion à circuit ouvert de l'acier au carbone immergé dans la margine pendant 1 heure, 2 jours et 7 jours en fonction du temps.

V.4.2. Impédance électrochimique (EIS)

Selon la figure V.42, aux fréquences élevées, les spectres d'impédance coupent l'axe des réels et les valeurs correspondantes sont attribuées à la résistance de la solution. Par ailleurs, pour les mêmes fréquences, on constate que la résistance de la solution est située aux voisinages de 0.3 ohm.cm^2 . Cette valeur est presque la même pour les trois milieux (1 heure, 2 jours et 7 jours). On outre, on signale la présence de deux demi-cercles :

- la première boucle est attribuée à la résistance de polarisation de la double couche électrique localisée aux hautes fréquences, elle concerne les trois milieux de la margine.
- la deuxième boucle, caractérise la formation d'une barrière attribuée à la formation d'un film sur la surface de l'électrode de travail en contact avec la margine.

Le demi-cercle obtenu aux faibles fréquences pour le milieu 1 heure montre un processus d'inductance liée aux phénomènes de relaxation d'espèces et/ou adsorption-désorption. Par contre, on note l'absence de ce phénomène dans les milieux (2 jours et 7 jours), ce qui indique l'attachement du film de la margine sur la surface de l'électrode de travail. Avec l'augmentation du temps d'immersion, on remarque l'accroissement de l'épaisseur du film, de 1.05, 1.8 et 3 ohm.cm² pour 1 heure, 2 jours et 7 jours respectivement [33].

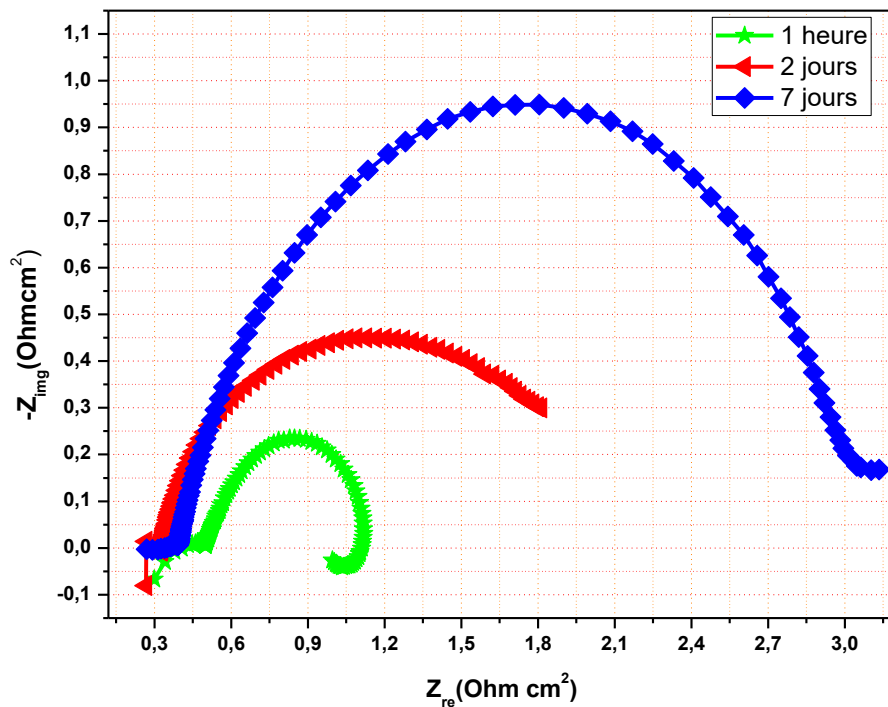


Figure V.42 : Diagrammes d'impédance de l'acier au carbone immergé dans la margine pendant 1 heure, 2 jours et 7 jours.

V.4.3. Courbe de polarisation (Tafel)

Les courbes de polarisation de l'acier au carbone plongé dans la solution de la margine durant 1 heure, 2 jours et 7 jours sont présentées dans la figure V.43. Les valeurs caractéristiques relevées de ces courbes sont présentées dans le tableau V.4. On remarque que le potentiel dynamique de corrosion de l'électrode plongée dans la solution de la margine durant 1 heure est égale à -799.5 mV/ECS. Après 2 jours d'immersion, ce potentiel s'est déplacé vers une valeur électropositive égale à -464.6 mV/ECS. Suite à la prolongation du temps de l'immersion à 7 jours dans la solution de la margine, le potentiel de corrosion retourne vers une valeur proche de celui mesuré après 1 heure d'immersion et il est égale à -815.9 mV/ECS. Cette fluctuation dans le potentiel de corrosion est

attribuée aux recouvrements de la surface de l'électrode par le film de la solution de la margine.

Les résultats du tableau V.5 révèlent que les paramètres de la vitesse de corrosion, du courant de corrosion et de la résistance de polarisation (R_p) sont en harmonie avec les données d'impédance électrochimique. On constate que le film de la margine est plus consistant après un temps d'immersion de 7 jours.

Cependant, on note une incohérence par rapport aux données thermodynamiques relevées par les valeurs des potentiels de corrosion au repos.

Les aplatissements observés dans les courbes de polarisation sont attribués à la nature complexe du milieu de la margine, car plusieurs réactions peuvent se produire dans le milieu aéré et non agité ; cet aspect affecte une ou plusieurs réactions d'oxydoréduction se déroulant à l'interface électrode/solution.

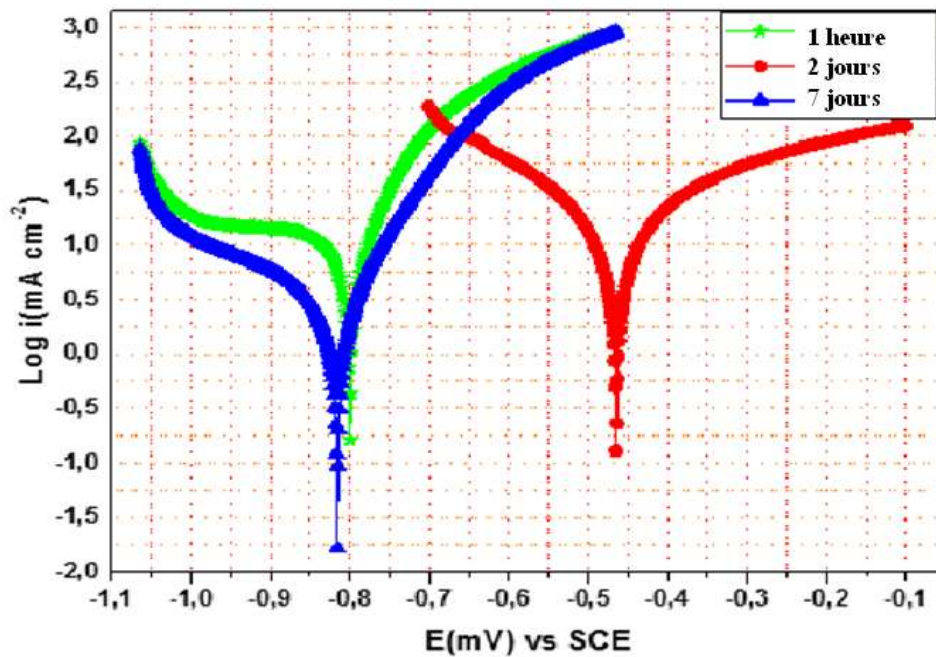


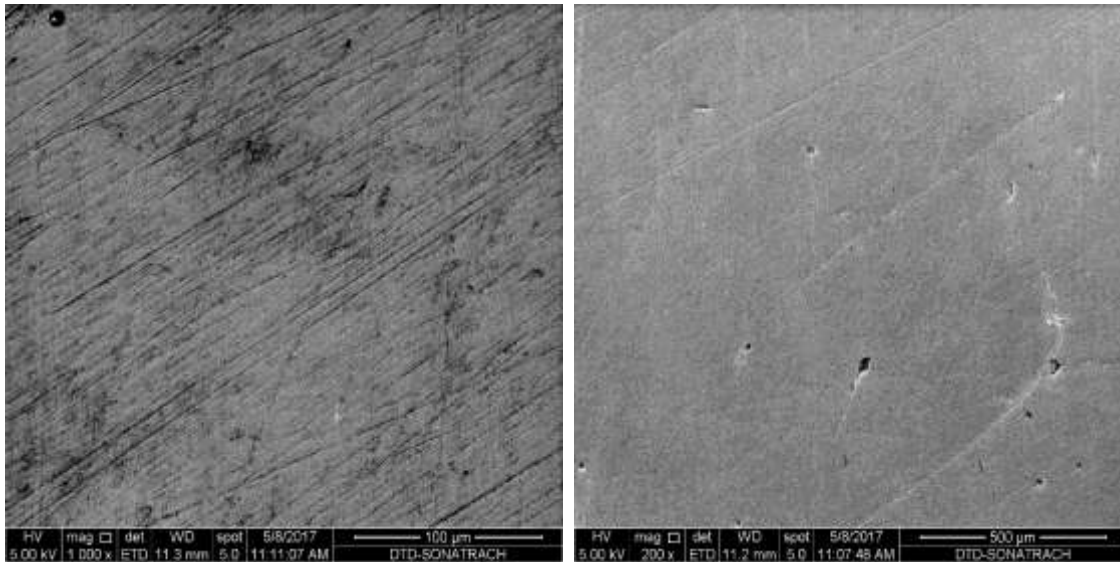
Figure V.43 : Courbe de polarisation de l'acier au carbone immergé dans la margine pendant 1 heure, 2 jours et 7 jours.

Tableau V.5 : Paramètre de la courbe de polarisation (Tafel).

Durée	E_{corr} (mV)	R_p ohm/cm ²	i_{corr} (mA/cm ²)	ba (mV)	-bc (mV)	Corrosion µm/Année
1 heure	-799.5	2.75	13.2617	105.1	318.89	155.1
2 jours	-464.6	2.41	33.0199	610.0	395.7	386.2
7 jours	-815.9	9.65	3.4708	102.2	353.3	40.59

V.4.4. Analyse par microscope électronique à balayage (MEB)

Les figures (V.44, V.45 et V.46) représentent respectivement les images MEB de l'acier au carbone brut, après 2 jours et 7 jours d'immersion dans la margine. A partir de ces trois figures, nous constatons la formation d'une couche d'oxyde sur l'acier immergé dans la margine pendant 02 jours (figure V.45). Cette couche d'oxyde se détache après 7 jours d'immersion (figure V.46), ce qui est en accord avec l'étude électrochimique.

**Figure V.44 :** Images MEB de l'acier au carbone brut.

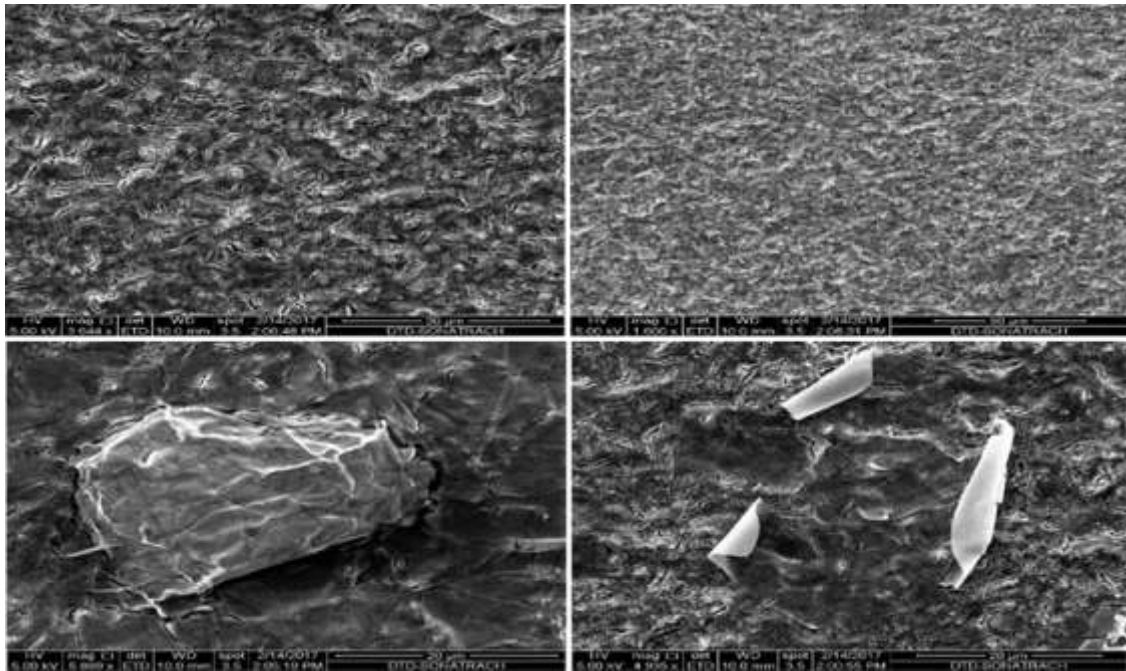


Figure V.45 : Images MEB de l'acier au carbone immergé pendant 2 jours.

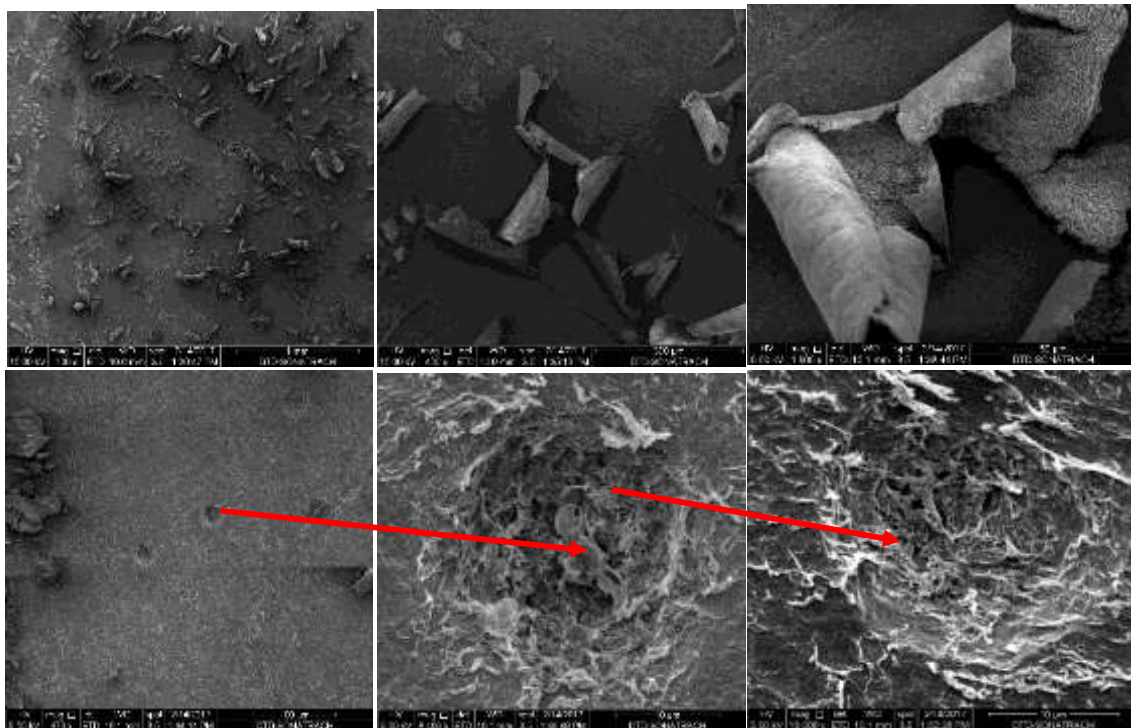


Figure V.46 : Images MEB de l'acier au carbone immergé pendant 7 jours.

V.5. Résultats de l'extraction de la matière organique (MO) de la margine

V.5.1. Analyse de la margine par chromatographie en phase gazeuse (GC/FID)

Les composés extractibles sont déterminés entre n-décane (C10) et n-tétradécane (C40).

L'analyse par GC/FID permet de déterminer l'indice totale des hydrocarbures.

Les résultats de chromatogramme GC/FID après extraction liquide-liquide sont récapitulés dans la figure V.47. Les pics de ce chromatogramme sont non identifiables et sont à l'état de trace, cependant on a pu déterminer l'indice d'hydrocarbure qui est égal à 1,5862 mg/L.

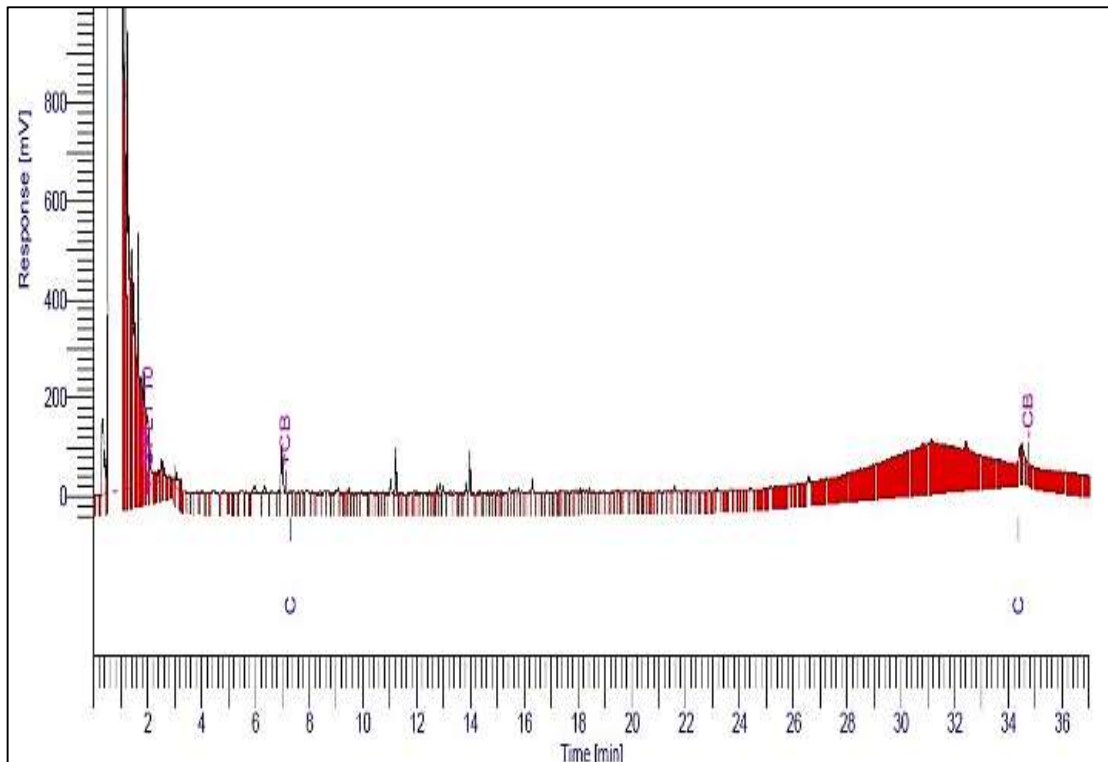


Figure V.47 : Chromatogramme de la margine par chromatographie en phase gazeuse /FID.

V.5.2. Analyse de la margine par chromatographie en phase gazeuse couplé à un spectroscopie de masse

L'analyse par la GC/MS nous a permis de rassembler plusieurs informations (le temps de rétention, l'aire de pic, le pourcentage d'identification et la formule chimique de ces composés).

Les chromatogrammes de la GC/MS sont présentés dans la figure V.48 ; nous constatons l'apparition de pics correspondants à des composés extractibles qui sont illustrés dans le tableau V.6 ci-dessous.

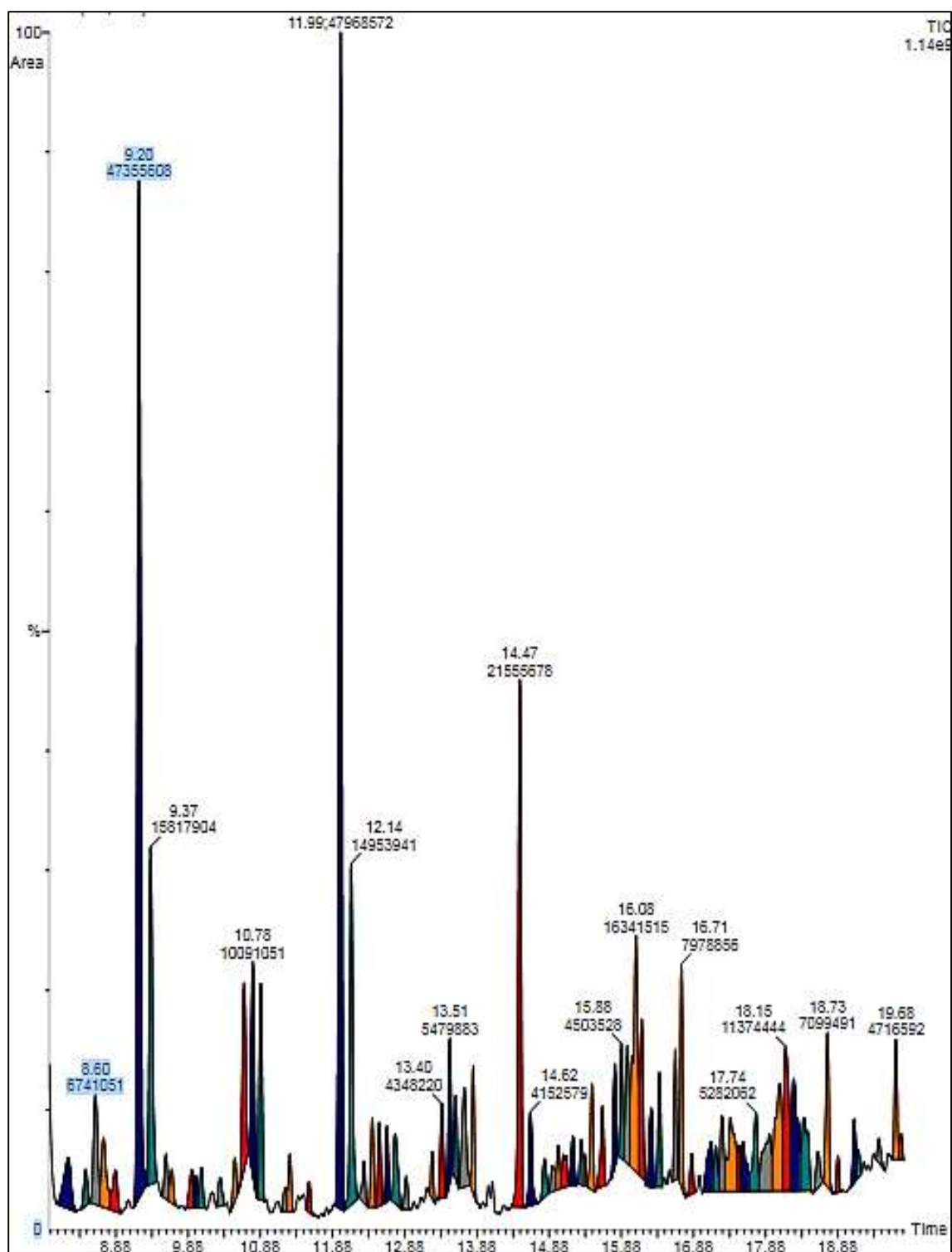


Figure V.48 : Chromatogramme de la margine par chromatographie en phase gazeuse /MS après intégration.

Tableau V.6 : Identification des composés de la margine par CPG/MS.

N°	Temps de rétention (min)	L'aire de pic ($\mu\text{V/S}$)	La nomenclature	La formule	Pourcentage d'identification (%)
1	4.499	63842836	Butanoate d'éthyle	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	75.1
2	5.759	55370868	P-xylène	C_8H_{10}	96.759
3	6.089	87614712	Decane	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	93.8
4	7.595	55370868	Butanoate de butyle	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$	87.5
5	7.930	17571888	Mésitylène	C_9H_{12}	94.2
6	9.205	47355608	Do décane	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	95.9
7	9.360	15817904	Dodecene	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}$	93.3
8	10.661	9258150	2 isopropyl-5-methyl-1-heptanol	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{O}$	80.5
9	10.776	10091051	1-Nonene, 4, 6, 8-trimethyl	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}$	81
10	10.886	9128513	3-Elcosene-(E)	$\text{C}_{20}\text{H}_{40}$	79.6
11	11.291	2542285	Tridecane, 4, 6-dimethyl	$\text{C}_{20}\text{H}_{40}$	69.4
12	11.477	1139926	Hexadecane	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	94.8
13	11.991	47968572	Tetradecane	$\text{C}_{14}\text{H}_{30}$	96.1
14	12.142	14953941	3-tetradecane (Z)		96.1
15	12.432	3741108	Dodecane, 4, 6-dimethyl		81.5
16	12.527	3492519	Octadecane	$\text{C}_{18}\text{H}_{38}$	84.1
17	12.63	/	Decane2, 3, 5 tetramethyl	$\text{C}_{14}\text{H}_{30}$	81.5
18	12.742	4371230	Dodecane, 26, 11 triméthyl	$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$	81
19	12.907	/	1-Heptadecene	$\text{C}_{17}\text{H}_{34}$	75.8
20	13.262	1686881	Pentadécane	$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$	84.6
21	13.392	4348220	1- Decanol, 2hexyl	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{O}$	81.7
22	13.507	5479883	1-Hexadecanol 3, 7, 11, 15 tetraméthyl	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}\text{O}$	78.5
23	13.582	/	Acetic acid,3,7,11,15 tetramethyl-hexadecyl ester	$\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{O}_2$	76.6
24	13.697	/	Cétène	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$	75.8
25	13.827	4684847	(RS)-n-Hexadecyl trifluoromethyl carbinol		93.3
26	14.477	21555678	n-Nonadecane	$\text{C}_{19}\text{H}_{40}$	97.5
27	14.623	4152579	1-Hexadecanol	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{O}$	90.9
28	14.813	2033242	Heneicosane	$\text{C}_{21}\text{H}_{44}$	78.5

29	15.008	1978258	Hexadecane, 26, 10, 14 tetramethyl	C ₂₀ H ₄₂	79.2
30	15.328	1800254	Octadecane-1 Chloro	C ₁₈ H ₃₇ Cl	71.2
31	15.473	4501929	Phenol, 2, 4, bis (1, 1- dimethyl)	C ₁₄ H ₂₂ O	86.3
32	15.618	3675993	Heptadecane	C ₁₇ H ₃₆	88.3
33	15.788	4151638	1- Decanol, 2-octyl	C ₁₈ H ₃₈ O	80.1
34	15.883	4503528	1- Dodecanol, 2 hexyl	C ₁₈ H ₃₈ OH	77.8
35	15.968	/	1- Heneicosanol	C ₁₈ H ₃₈ O	76.9
36	16.083	16341516	3- Eicosene, (E)	C ₂₀ H ₄₀	70.6
37	16.163	7573329	Trichloroacetic acid, hexadecyl ester	C ₁₈ H ₃₃ Cl ₃ O ₂	78.9
38	16.408	4495212	1-Nonadecene	C ₁₉ H ₃₈	77.8
39	16.628	4885675	Naphtaléne, 1bromo	C ₁₀ H ₇ Br	92.4
40	16.708	7978856	Octadecane	C ₁₈ H ₃₈	95.1
41	18.739	7099491	Eicosane	C ₂₀ H ₄₂	90
42	19.680	5193887	Acide stéarique	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	79.2
43	20.59	8663179	Docosane	C ₂₂ H ₄₆	90.2
44	20.975	1160516	Trans-13- Octadecenoic acid, methyl ester	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	89.7
45	21.400	31125880	Hexadecanoic acid butyl ester	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	91.9
46	21.485	16973970	Ethyl oléate	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	83.2
47	22.296	13493998	Tetracosane	C ₂₄ H ₅₀	91.5
48	23.061	46689812	Octadecanoic acid, 2- methyl propyl ester		81.4
49	23.876	27412770	Octacosane	C ₂₈ H ₅₈	92.2
50	24.622	21647210	Pentacosane	C ₂₅ H ₅₂	89.9
51	25.347	26880212	Nonacosane	C ₂₉ H ₆₀	90.2
52	26.042	21458892	Hentriacontane	C ₃₁ H ₆₄	90.1
53	26.602	9502033	Squalene	C ₃₀ H ₅₀	85.4
54	26.722	22194810	Tetratriacontane	C ₃₄ H ₇₀	90.9
55	27.378	19669414	Tetratetracontane	C ₄₄ H ₉₀	86.8
56	28.013	16444153	Hexatriacontane	C ₃₆ H ₇₄	86.6
57	28.628	8229743	Triacontane	C ₃₀ H ₆₂	82.3
58	35.206	213795392	Tetratriacontane	C ₃₄ H ₇₀	90.9

Références bibliographiques

- [1] « Journal officiel de la République algérienne. Appendice des valeurs limites pour les paramètres de rejet des effluents liquides industriels. », Algérie, 2006.
- [2] A. Ouatmane, V. Dorazio, M. Hafidi, J.-C. Revel and N. Senesi, « Elemental and spectroscopic characterization of humic acids fractionated by gel permeation chromatography », *Agronomie*, vol. 20, no. 5, pp. 491–504, 2000.
- [3] H. El Hajjouji, N. Fakharedine, G. Ait. Baddi, P. Winterton, J. R. Bailly, J. C. Revel and M. Hafidi, « Treatment of olive mill waste-water by aerobic biodegradation: an analytical study using gel permeation chromatography, ultraviolet–visible and Fourier transform infrared spectroscopy », *Bioresour. Technol.*, vol. 98, no. 18, pp. 3513–3520, 2007.
- [4] E. Smidt and K. Meissl, « The applicability of Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy in waste management », *Waste Manag.*, vol. 27, no. 2, pp. 268–276, 2007.
- [5] K. Tanaka, R. C. R. Calanag and T. Hisanaga, « Photocatalyzed degradation of lignin on TiO₂ » *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 138, no. 2–3, p. 287–294, 1999.
- [6] C. Galindo, P. Jacques and A. Kalt, « Photooxidation of the phenylazonaphthol AO20 on TiO₂: kinetic and mechanistic investigations », *Chemosphere*, vol. 45, n° 6-7, p. 997-1005, 2001.
- [7] M. A. Behnajady, N. Modirshahla and M. Shokri, « Photodestruction of Acid Orange 7 (AO₇) in aqueous solutions by UV/H₂O₂: influence of operational parameters », *Chemosphere*, vol. 55, n° 1, p. 129-134, 2004.
- [8] A. Aleboye, Y. Moussa and H. Aleboye, « The effect of operational parameters on UV/H₂O₂ decolourisation of Acid Blue 74 », *Dyes Pigments*, vol. 66, n° 2, p. 129-134, 2005.
- [9] H. Belhadj, « Dégradation photochimique du rose de Bengale (Colorant Xanthénique) par différents procédés d'oxydation avancée et sur des supports inorganiques chromophores en solution aqueuse », Mémoire de Magister, Université de Mentouri ; Constantine. Algérie, p. 131, 2001.
- [10] S. Bouafia, « Dégradation des colorant textile par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de fenton », Thèse de doctorat en Science et technique de l'environnement, Paris est et saad dahlab, Blida, Algérie, p. 174, 2010.

- [12] C. Richard and P. Boule, « Reactive species involved in photocatalytic transformations on zinc oxide », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 38, n° 1-4, p. 431–440, 1995.
- [13] J. Cunningham and S. Srijaranai, « Sensitized photo-oxidations of dissolved alcohols in homogenous and heterogeneous systems Part 2. TiO₂-sensitized photodehydrogenations of benzyl alcohol », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 58, n° 3, p. 361-371, 1991.
- [14] A. Sclafani, L. Palmisano and M. Schiavello, « Influence of the preparation methods of titanium dioxide on the photocatalytic degradation of phenol in aqueous dispersion », *J. Phys. Chem.*, vol. 94, n° 2, p. 829-832, 1990.
- [15] M. Falcon, K. Fajerweg, J. N. Foussard, E. Puech-Costes, M. T. Maurette and H. Debellefontaine, « Wet oxidation of carboxylic acids with hydrogen peroxide. Wet peroxide oxidation (WPO®) process. Optimal ratios and role of Fe: Cu: Mn metals », *Environ. Technol.*, vol. 16, n° 6, p. 501-513, 1995.
- [16] C. P. Huang, C. Dong and Z. Tang, « Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment », *Waste. Manag.*, vol. 13, n° 5-7, p. 361–377, 1993.
- [17] F. Haber and J. Weiss, « The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts », *Proc. R. Soc. Lond A*, vol. 147, n° 861, p. 332-351, 1934.
- [18] M. Kremer, « Mechanism of the Fenton reaction. Evidence for a new intermediate », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 1, n° 15, p. 3595-3605, 1999.
- [19] C. Walling, « Intermediates in the reactions of Fenton type reagents », *Acc. Chem. Res.*, vol. 31, n° 4, p. 155-157, 1998.
- [20] E. Atmaca, « Treatment of landfill leachate by using lectro-Fenton method », *J. Hazard. Mater.*, vol. 163, n° 1, p. 109-114, 2009.
- [21] A. Özcan, Y. Şahin, A. S. Koparal and M. A. Oturan, « Degradation of picloram by the electro-Fenton process », *J. Hazard. Mater.*, vol. 153, n° 1-2, p. 718-727, 2008.
- [22] N. Masomboon, C. Ratanatamskul and M.-C. Lu, « Chemical oxidation of 2, 6-dimethylaniline by electrochemically generated Fenton's reagent », *J. Hazard. Mater.*, vol. 176, n° 1-3, p. 92-98, 2010.

- [23] A. Babuponnusami and K. Muthukumar, « A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment », *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 2, n° 1, p. 557-572, 2014.
- [24] J. Bogacki, P. Marcinowski and J. Naumczyk, « Cosmetic wastewater treatment
- [25] P. V. Nidheesh and R. Gandhimathi, “Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: an overview,” *Desalination*, vol. 299, p. 1–15, 2012.
- [26] C.-T. Wang, W.-L. Chou, M.-H. Chung and Y.-M. Kuo, « COD removal from real dyeing wastewater by electro-Fenton technology using an activated carbon fiber cathode » *Desalination*, vol. 253, no. 1–3, p. 129–134, 2010.
- [27] E. Rosales, M. Pazos, M. A. Longo and M. A. Sanromán, « Electro-Fenton decoloration of dyes in a continuous reactor: a promising technology in colored wastewater treatment » *Chem. Eng. J.*, vol. 155, no. 1–2, p. 62–67, 2009.
- [28] M. Zhou, Q. Yu, L. Lei and G. Barton, « Electro-Fenton method for the removal of methyl red in an efficient electrochemical system », *Sep. Purif. Technol.*, vol. 57, no. 2, p. 380–387, 2007.
- [29] M. M. Ghoneim, H. S. El-Desoky and N. M. Zidan, « Electro-Fenton oxidation of Sunset Yellow FCF azo-dye in aqueous solutions », *Desalination*, vol. 274, no. 1–3, p. 22–30, 2011.
- [30] C.-T. Wang, J.-L. Hu, W.-L. Chou and Y.-M. Kuo, « Removal of color from real dyeing wastewater by Electro-Fenton technology using a three-dimensional graphite cathode », *J. Hazard. Mater.*, vol. 152, no. 2, p. 601–606, 2008.
- [31] Z. Ai, T. Mei, J. Liu, J. Li, F. Jia, L. Zhang and J. Qiu ., « Fe@ Fe₂O₃ core– shell nanowires as an iron reagent. 3. Their combination with CNTs as an effective oxygen-fed gas diffusion electrode in a neutral electro-Fenton system », *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 40, p. 14799–14803, 2007.
- [32] X. Zhu, J. Tian, R. Liu and L. Chen, « Optimization of Fenton and electro-Fenton oxidation of biologically treated coking wastewater using response surface methodology », *Sep. Purif. Technol.*, vol. 81, no. 3, p. 444–450, 2011.
- [33] Z. Yahia, M. Ziati, N. Aissiou and M. Bounoughaz, « Effect of the Olive Mill Wastewater on Corrosion Behavior of Carbon Steel », *Nat. Environ. Pollut. Technol.*, vol. 18, n° 3, p. 995-1000, 2019.

-
- [33] M. Shamsipur, B. Hemmateenejad, M. Akhond, K. Javidnia, and R. Miri, "A study of the photo-degradation kinetics of nifedipine by multivariate curve resolution analysis," *J. Pharm. Biomed. Anal.*, vol. 31, no. 5, pp. 1013–1019, . 2003.
- [34] J.-Z. Kong et al., "Photo-degradation of methylene blue using Ta-doped ZnO nanoparticle," *J. Solid State Chem.*, vol. 183, no. 6, pp. 1359–1364, 2010.
- [35] XiaoWu and Y. Shao, "Study of Kinetics Mechanism of PAHs Photodegradation in Solution," *Procedia Earth Planet. Sci.*, vol. 17, pp. 348–351, 2017.
- [36] N. Zhang, G. Liu, H. Liu, Y. Wang, Z. He, and G. Wang, "Diclofenac photodegradation under simulated sunlight: Effect of different forms of nitrogen and Kinetics," *J. Hazard. Mater.*, vol. 192, no. 1, pp. 411–418, 2011,

CONCLUSION GENERALE ET
PERSPECTIVES

Dans les pays méditerranéens, la margine présente un problème environnemental inquiétant, traduit par le colmatage des sols, la pollution des eaux superficielles et souterraines et le dégagement de mauvaises odeurs. Ces problèmes environnementaux sont attribués à la richesse de ces effluents en matière organique et en particulier en polyphénols.

L'objectif de cette étude est de proposer des procédés efficaces pour le traitement de la margine à partir des techniques innovantes telles que les procédés d'oxydation avancée (POA) qui sont en plein essor.

En premier lieu, la caractérisation physico-chimique de la margine indique que les normes algériennes définissant les valeurs limites de rejet d'effluent liquide industriel sont dépassées pour de nombreux paramètres (DCO, DBO₅, COT et polyphénols) ; donc le traitement de ces effluents s'impose.

A cet effet, différentes techniques de POA (photolyse directe, photolyse du peroxyde d'hydrogène, Fenton (Fe⁺²/ H₂O₂), Photo Fenton (Fe⁺²/UV/H₂O₂), photocatalyse hétérogène ZnO/H₂O₂, ZnO/H₂O₂/UV, (Fe²⁺/Cu²⁺/Mn²⁺/H₂O₂/UV) et électro-Fenton ont été testées pour la dégradation de la pollution organique de ce déchet (DCO, DBO₅, COT et polyphénols).

L'étude comparative de traitement de l'effluent étudié par les différents oxydants a montré la possibilité d'employer l'une ou l'autre méthode avec satisfaction. Les paramètres contrôlés ponctuellement en fin de ces traitements ont donné des taux d'abattement satisfaisants par rapports à leurs valeurs initiales dans l'eau résiduaire.

La photolyse directe nous a donné un taux de dégradation de 8 % DCO, 20 % DBO₅ et 25 % polyphénols dans un temps de traitement 90 minutes.

L'étude de dépollution de la margine par oxydation en utilisant le procédé Fenton (système Fe²⁺/H₂O₂) a montré qu'à pH = 4.9, une meilleure dégradation de la margine a été observée. Un temps de traitement de 120 minutes a permis d'obtenir un rendement d'élimination de 60 % DCO, 35 % COT, 70 % DBO₅ et 57 % polyphénols.

Le couplage du procédé Fenton avec la lumière ultraviolette (photo-Fenton) a donné des résultats plus encourageants, où l'élimination était 86 % DCO, 87 % COT, 86 % DBO₅

et 65 % polyphénols au bout de 120 minutes. Nous pouvons donc dire que les UV favorisent en plus la formation des radicaux hydroxyles pour la dégradation.

En ce qui concerne, la photocatalyse hétérogène, le procédé ZnO/H₂O₂/UV est plus efficace que le procédé Fenton ; les taux de dégradation des polluants étaient 78 % DCO, 72 % COT, 76 % DBO₅ et 73 % polyphénols pour une concentration du catalyseur ZnO = 1.2 g/L.

Le meilleur traitement de la margine est observé par combinaison des trois sels Fe²⁺/Cu²⁺/Mn²⁺. Au bout de 120 minutes de temps de traitement, le taux d'élimination étaient : 95 % DCO, 75 % COT, 80 % DBO₅ et 59 % polyphénols.

Quant au procédé d'électro Fenton, les résultats trouvés était 79% d'élimination de la DCO et 75 % de polyphénols avec un temps de contact 120 minutes et ce en milieu acide et sous une différence du potentiel égale à 2 V.

La cinétique de la dégradation photocatalytique de la margine a montré que la vitesse de dégradation du cet effluent liquide suit une cinétique d'ordre 1 et que le modèle de Langmuir-Hinshelwood décrit de façon très satisfaisante.

D'autre part, nous sommes aussi intéressés à l'étude électrochimique pour voir le comportement de la corrosion de l'acier au carbone immergé dans la margine à différents temps (1 heure, 2 jours et 7 jours). Pour cela quelques techniques électrochimiques ont été réalisées :

- ✓ le potentiel à circuit ouvert ;
- ✓ Tafel ;
- ✓ impédance électrochimique.

L'OCP confirme que le taux de corrosion augmente à cause de la présence des cations et des anions dans la margine (Cl⁻, Po₄³⁻, NO₂⁻, NO₃⁻ et polyphénols). Après 7 jours d'immersion de l'acier au carbone dans la margine, il y a eu la formation d'une couche d'oxyde sur la surface de l'électrode de travail.

Les courbes de polarisation « Tafel » a permis de constater que plusieurs réactions d'oxydoréduction se déroulent à l'interface électrode /solution. Par conséquent, les

images MEB confirme que le film de la margine est plus fragile après 7 jours d'immersion.

Enfin, en vue d'une valorisation éventuelle de la margine traitée, nous avons fait une extraction liquide/liquide de la matière organique à partir de la margine, en utilisant l'hexane comme solvant et le Florizil (MgO_3Si) comme purifiant. Cette extraction a permis d'identifier les molécules extraites suivantes : acides gras, lipides, hydrocarbures et hydrocarbures aromatiques.

En perspective, dans le but de favoriser le développement à grande échelle des POA, on suggère ce qui suit :

- 1) développer des stratégies d'opération afin de réduire autant que possible les quantités de réactifs tout en assurant une efficacité épuratoire permettant d'atteindre les normes de rejet.
- 2) les POA peuvent avantageusement être couplés à des procédés biologiques lors du traitement des effluents contenant des composés organiques réfractaires. Ce type de couplage permet à la fois de tirer profit des avantages des POA (temps de rétention court) et de la biodégradation (faibles coûts d'opération). Utilisés en synergie avec les procédés biologiques, les POA peuvent être employés pour transformer les composés non biodégradables en produits biodégradables, ou encore comme traitement final pour l'oxydation complète des composés organiques en dioxyde de carbone.
- 3) Enfin adapter davantage les POA aux usines existantes de traitement des eaux afin d'accroître leur efficacité épuratoire (vis-à-vis des polluants émergents et réfractaires).

ANNEXES

Analyse physicochimique de la margine

1) Analyse des polyphénols

Méthode de Folin-Ciocalteu :

Ce réactif est constitué d'un mélange d'acide phosphotungstique ($H_3PW_{12}O_{40}$) et d'acide phosphomolybdique ($H_3PMo_{12}O_{40}$) qui est réduit, lors de l'oxydation des phénols, en mélange d'oxydes bleus de tungstène (W_8O_{23}) et de molybdène (Mo_8O_{23}).

La lecture des résultats est effectuée par spectrométrie UV visible de marque JENWAY 6305 à 765 nm (figure A.1) qui traduira l'intensité de coloration en densité optique. Ces densités optiques seront ensuite converties en concentration de phénols totaux des extraits à l'aide de l'équation ressortie de la courbe d'étalonnage (figure A.2), exprimée en équivalent d'acide gallique.



Figure A.1 : Spectrophotomètre UV de marque JENWAY 6305.

La courbe d'étalonnage obtenue, en prenant l'acide gallique à différentes concentrations comme standard, montre la linéarité de la réponse du détecteur en fonction des différentes concentrations.

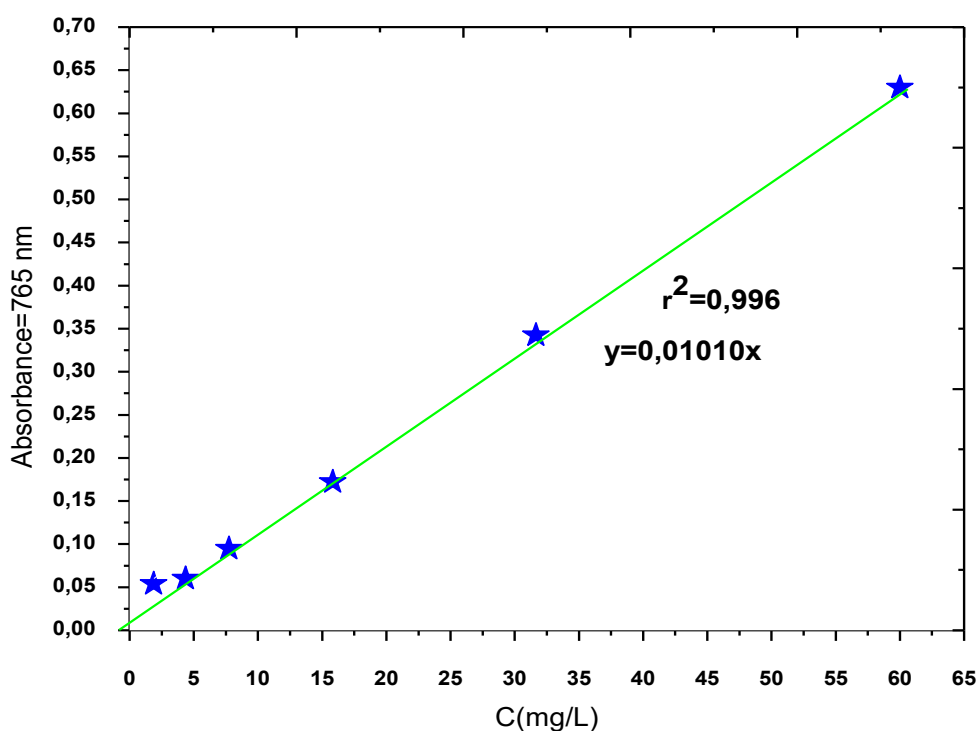


Figure A.2 : Courbe d'étalonnage pour le dosage des PPT en équivalent d'acide gallique.

L'étalonnage est réalisé dans une gamme de 0 à 60 mg/L d'acide gallique.

- **Mode opératoire**

La figure A.3 présente le protocole expérimental pour la détermination des polyphénols.

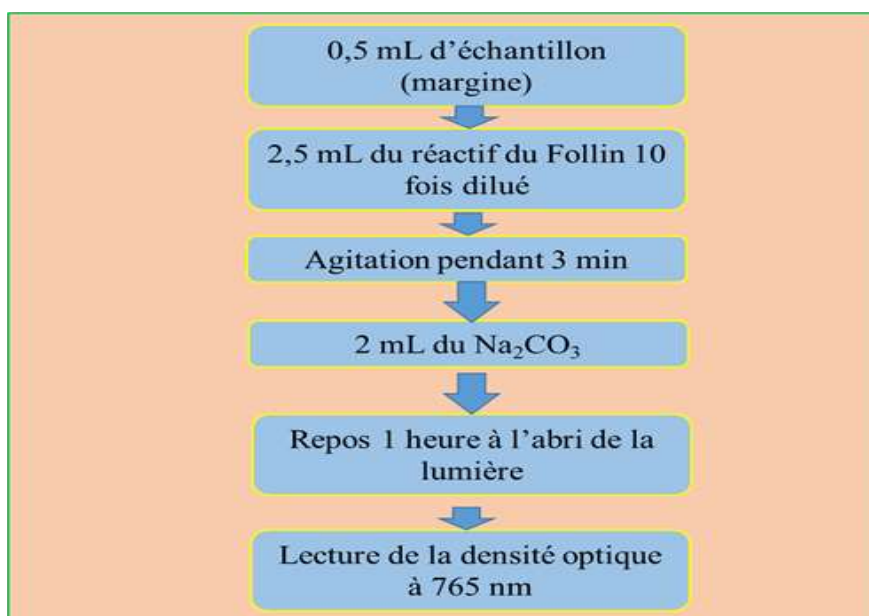


Figure A.3 : Protocole du dosage des polyphénols.

2) Analyse des nitrates

❖ Réactifs

- Gélule de Nitra Ver 5

❖ Appareillages

- Spectrophotomètre de type DR/2010.
- Cellules en verre de 10 ml.

❖ Mode opératoire

- Gammes moyenne de la gélule [0 - 4.5 mg/L N-NO₃].
- Mettre en marche le spectrophotomètre de type DR 2010 en appuyant la touche POWER.
- Entrer le numéro de programme mémorisé pour le phosphate. Presser : 353 READ/ENTRE.

L'affichage indique : REGLER à 400 nm.

- Tourner le bouton de réglage de longueur d'onde jusqu'à ce que l'affichage indique : 400 nm.
- Remplir un flacon colorimétrique avec 10 ml d'échantillon.
- Ajouter le contenu d'une gélule de réactif Nitra Ver 5 au flacon (l'échantillon préparé), agiter pour mélanger.
- Lorsque le minuteur sonne, presser : SHIFT TIMER. Une période de réaction 5 minutes commence.
- Remplir un autre flacon colorimétrique avec 10 ml d'échantillon (le blanc). Le placer dans le puits de mesure.
- Fermer le capot.
- Placer l'échantillon préparé dans le puits de mesure et fermer le capot.
- Presser : READ/ENTRE.
- L'affichage indique le résultat en mg/L N-NO₃.

3) Analyse des nitrites

• Réactifs

Gélules de Nitri Ver 2.

• Appareillages

- Cellules en verre de 10 ml de capacité.
- Spectrophotomètre de type DR 2010.

- **Mode opératoire**

- Mettre en marche le spectrophotomètre (DR 2010) en appuyant sur la touche POWER.
- Tourner le bouton de réglage des longueurs d'ondes jusqu'à ce que l'affichage indique : 585 nm.
- Presser : READ/ENTRE l'affichage indique : mg/L NO₂-H.
- Prendre les deux cellules en verre remplir chacune d'elle de 10 ml d'eau à analyser : ajouter le contenu d'une gélule de Nitri Ver 2 dans l'une d'elle, boucher le flacon pour dissoudre le réactif. Cette cellule constituera l'échantillon préparé.
- Presser : SHIFT TIMER, une période de réaction de 10 minutes commence.
- Placer l'échantillon exempt de réactif dans le puits de mesure, lorsque le minuteur sonne ; l'affichage indique : mg/L NO₂-H.
- Presser : zéro ; l'affichage indique : attendre puis 0 mg/L NO₂-H.
- Retourner l'échantillon préparé deux fois, puis le placer dans le puits de mesure en ayant retiré auparavant le bouchon, fermer le capot.
- Presser : READ/ENTRE, l'affichage indique : ATTENDRE puis le résultat en mg/L de nitrites.

4) Analyse des phosphates

- **Réactifs**

- Gélules phos Ver 3 contenant le molybdate et l'acide ascorbique, Gammes moyenne [6 - 60 mg/L PO₄³⁻].

- **Appareillage**

- Spectrophotomètre type DR/ 2100.
- Cellules en verre de 10 ml.

- **Mode opératoire**

- Mettre en marche le spectrophotomètre DR 2010 en appuyant la touche POWER.

- Entrer le numéro de programme mémorisé pour le phosphate. Presser : 490 READ/ENTRE.
- L'affichage indique : REGLER à 890 nm.
- Tourner le bouton de réglage de longueur d'onde jusqu'à ce que l'affichage indique : 890 nm.
- Remplir un flacon colorimétrique avec 10 ml d'échantillon.
- Ajouter le contenu d'une gélule de réactif Phos Ver 3 au flacon (l'échantillon préparé).
- Agiter pour mélanger.
- Lorsque le minuteur sonne, presser : SHIFT TIMER. Une période de réaction 2 minutes commence.
- Remplir un autre flacon colorimétrique avec 10 ml d'échantillon (le blanc). Le placer dans le puits de mesure.
- Fermer le capot.
- Lorsque le minuteur sonne, l'affichage indique : mg/L P PV. Presser : ZERO. L'affichage indique : ATTENDRE, puis 0,00 mg/L PO_4^{3-} PV ou 0,00 mg/L PO_4^{3-} PV.
- Placer l'échantillon préparé dans le puits de mesure et fermer le capot.
- Presser : READ/ENTRE. L'affichage indique le résultat en mg/L de PO_4^{3-} ou en mg/L P.

5) Analyse des chlorures

- **Réactifs**

- Solution titré de nitrate d'argent AgNO_3 à 0,1N.
- Indicateur coloré K_2CrO_4 .

- **Appareillages**

- Dosimètre.
- Pipette de 20 ou 25 ml.
- Agitateur.

- **Mode opératoire**

- Prélever une prise d'essai de 20 ou 25 ml de la margine et l'introduire dans un bécher.
- Ajouter 2 à 3 gouttes d'indicateur K_2CrO_4 .
- Titrer à l'aide de la solution d' AgNO_3 jusqu'à apparition d'une coloration rouge brique.

- Noter le volume d'AgNO₃ affiché par le dosimètre.

- **Equation pour la détermination de la concentration des chlorures**

La concentration en ion Cl⁻ est donnée par la formule :

$$[\text{Cl}^-] = \frac{V.N.35.5}{pE} \quad \text{mg/l}$$

V : Volume en ml nécessaire à la titration.

N : Normalité de la solution AgNO₃.

35,5 : masse atomique du chlore en mg.

PE : La prise d'essai de l'eau a analysée en ml.



Figure A.4 : Dosimètre des chlorures.

6) Analyse des sulfates

Mode opératoire :

- Mettre en marche le spectrophotomètre de type DR 2000 en appuyant sur la touche power ;
- Introduire le numéro de programme mémorisé pour les sulfates (SO_4^{2-}) ;
- Presser 680 Read/Enter, l'affichage indique REGLER à 450 nm, tourner le bouton de réglage des longueurs d'ondes jusqu'à ce que l'affichage indique 450 nm ;
- Presser : Read/Enter, l'affichage indique : SO_4^{2-} en mg/L ;
- Remplir une cellule avec 25ml de la margine, ajouter le contenu d'une gélule de réactif SULFA VER 4 ;
- Presser alors SHIFT Timer, une période de réaction de 5 minutes commence ;
- Lorsque le minuteur sonne, l'affichage indique SO_4^{2-} en mg/L ;
- Remplir un second flacon avec 25 ml d'eau à analyser (le blanc) et le placer dans un puits de mesure puis fermer le capot ;
- Presser ZERO, l'affichage indique attendre puis 0 mg/ L SO_4^{2-} ;
- Placer l'échantillon préparé dans le puits de mesure après avoir retiré le bouchon, fermer le capot ;
- Presser Read/Enter, l'affichage indique Attendre puis le résultat en mg/ L de sulfate (SO_4^{2-}) s'affiche.

7) Mesure de la demande biologique en oxygène (DBO_5)

• Réactifs :

- Pastilles de soude caustique.

• Appareillages :

- Flacons d'échantillons bruns en verre de 500 ml de capacité.

- Barreau magnétique d'agitation.

- Armoire thermostatée à 20°C.

- Flacon avec pastille de soude.

- Dispositif d'agitation.

- **Mode opératoire**

- Mesurer la prise d'essai et l'introduire dans le flacon brun (43,5ml).
- Placer dans le col de la bouteille le support en caoutchouc qui contiendra une à deux pastilles de NaOH.
- Mettre le bouchon, sans le serrer.
- Enclencher l'agitation et pour équilibrer la température (à 20 °C), agiter pendant une heure.
- Fermer les bouchons du flacon.
- Noter la date et l'heure de la mise en marche.
- Lire la valeur indiquée sur l'échelle après le cinquième jour.



Figure A.5 : Les flacons de la DBO₅ dans l'agitateur pendant cinq jours.

Marge de DBO ₅	Volume d'eau en ml
0- 40	432
0- 80	365
0- 200	250
0- 400	164
0- 800	97
0- 2000	43.5
0- 4000	22.7



Figure A.6 : Appareil de mesure de la demande biologique en oxygène pendant cinq jours.

8) Mesure de la demande chimique en oxygène (DCO)

- **Réactifs**

Tubes DCO (100 à 2000 mg/l) pour les fortes concentrations, ce tube de DCO est contient :

- 65% d'acide sulfurique.
- Sulfate de mercure.
- Bichromates de potassium.
- Eau distillée.

- **Appareillages**

- Pipette jaugée a 2ml.
- Thermoréacteur HT 200 S à 150°C (DCO 120/240 V).
- Spectrophotomètre type HACH DR/2010.

- **Mode opératoire :**

- Homogénéiser l'eau à analyser en agitant pendant deux minutes ;
- Retirer le bouchon d'un tube ;

- Tenir le tube incliné à 45 degrés. Prélever 2 ml d'eau à analyser et les introduire dans le tube ;
- Refermer le tube avec le bouchon de sorte que la partie non hachurée se retrouve en contact avec l'ouverture du tube et retourner plusieurs fois pour mélanger le contenu ;
- Placer le tube dans le réacteur et préchauffer à 150°C pendant 2 heures ;
- placer le tube dans le spectrophotomètre type HACH DR/2010 et lire le résultat de DCO en mg/L.



Thermoréacteur



DR 2010

Figure A.7 : Equipements utilisés pour la mesure de DCO.

9) Mesure du carbone organique total (COT)

- **Mode opératoire**

La méthode de dosage porte sur l'évaluation de la teneur en carbone dans un échantillon d'eau. Elle est appliquée aux résiduaires, eaux usées industrielles, eaux salines, eaux de consommation, eaux souterraines et de surface.

Recueillir les échantillons d'eau dans des flacons en verre ou en polyéthylène. Les bouteilles destinées à l'échantillonnage doivent être nettoyées avant utilisation même si elles sont neuves, le mode opératoire est détaillé dans la figure 8 si dessous.

- *Expression des résultats :*

La teneur du COT exprimé en mg/l est donnée par la formule suivante :

$$CT - CIT = COT \quad (mg.L^{-1})$$

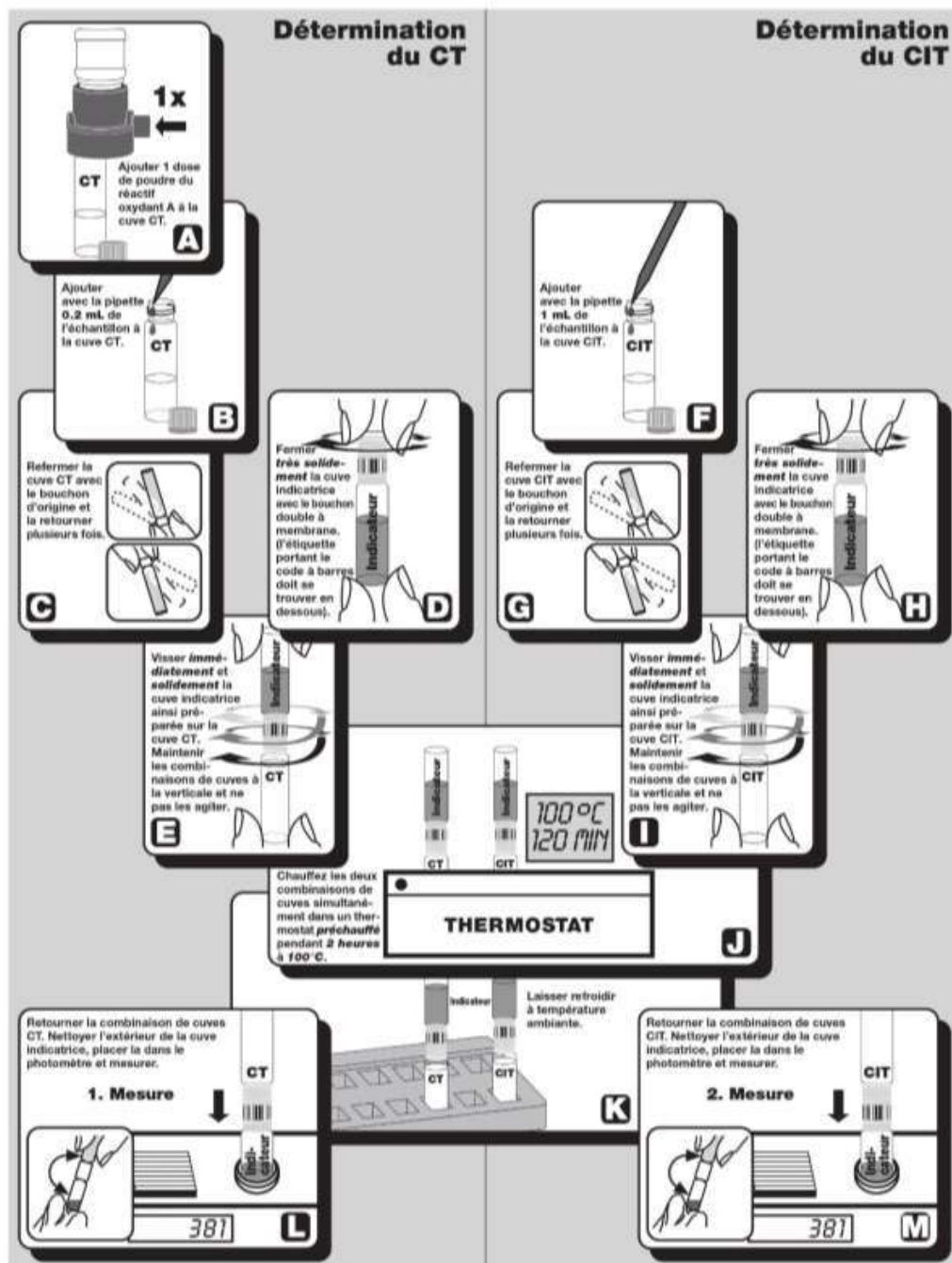


Figure A.8 : Mode opératoire pour la mesure du COT.



Figure A.9 : Appareil de mesure du carbone organique total.