

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



Département Génie des Procédés et de l'environnement

Raffinerie d'Alger-SONATRACH-

Mémoire de projet de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie des Procédés et Environnement

**Conception factorielle d'un traitement des boues
d'une production pétrolière par procédé
d'oxydation avancée**

Réalisé par :

Mlle.Melissa BENAMROUCHE et Mlle.Nassiba HACHEMI

Présenté(e) et soutenue publiquement le (26/06/2023)

Composition du Jury:

| | | | |
|---------------|------------------------|--------------------------|--------------------|
| Présidente | Mme.Chahinez TCHEKIKEN | MCB | ENP |
| Promotrice | Mme. Hadjer OURIACHE, | MCB | USDB 1 |
| Co-promotrice | Mme. Jazia ARRAR, | Professeur | ENP |
| Examinatrice | Mme. Imane LAKEHAL, | MCB | Alger 1 |
| Invité | M. Youssef RECHIDI, | Chef service laboratoire | Raffinerie d'Alger |

ENP 2023

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



Département Génie des Procédés et de l'environnement

Raffinerie d'Alger-SONATRACH-

Mémoire de projet de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie des Procédés et Environnement

**Conception factorielle d'un traitement des boues
d'une production pétrolière par procédé
d'oxydation avancée**

Réalisé par :

Mlle.Melissa BENAMROUCHE et Mlle.Nassiba HACHEMI

Présenté(e) et soutenue publiquement le (26/06/2023)

Composition du Jury:

| | | | |
|---------------|------------------------|--------------------------|--------------------|
| Présidente | Mme.Chahinez TCHEKIKEN | MCB | ENP |
| Promotrice | Mme. Hadjer OURIACHE, | MCB | USDB 1 |
| Co-promotrice | Mme. Jazia ARRAR, | Professeur | ENP |
| Examinatrice | Mme. Imane LAKEHAL, | MCB | Alger 1 |
| Invité | M. Youssef RECHIDI, | Chef service laboratoire | Raffinerie d'Alger |

ENP 2023

ملخص

هدف هذه الدراسة إلى نمذجة عملية الأكسدة المتقدمة، وتحديدًا تفاعل فنتون الشبيه، لمعالجة الطمي الناتج عن تخزين النفايات. كما تهدف إلى دراسة تأثير العوامل المختلفة ($[H_2O_2]$ ، $[Fe]$ ، $[Cu]$ ، و $[EDTA]$) والتفاعلات التي تحدث بينها. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها باستخدام الأساليب الإحصائية (تصميم العوامل) أداءً مدهلاً، حيث تم التخلص من 61% من الهيدروكربونات الكلية (TPH) باستخدام نسبة مولية $H_2O_2/(Fe/Cu)/EDTA$ بنسبة 20/1/4. أثبتت هذه الطريقة الكيميائية للمعالجة، المعتمدة على عملية الأكسدة من نوع فنتون، أنها تعد حلاً فعالاً لمعالجة الطمي الناتج عن تخزين النفايات من محطة إنتاج النفط، مما يؤدي إلى تقليل كبير في الهيدروكربونات الكلية، بالإضافة إلى ذلك، فإن استخدام الحديد الذي يتواجد بشكل طبيعي يحمل فوائد بيئية واقتصادية. إن هذا النهج الكيميائي للمعالجة، القائم على تفاعل الفنتون الشبيه، يثبت كونه حلاً فعالاً لمعالجة الطمي في المحطة، ويسمح بتقليل كبير لـ TPH الكلمات الرئيسية: فنتون الشبيه، التصميم العملي، الطمي الناتج عن تخزين النفايات، الهيدروكربونات.

Abstract

This work aims to model an advanced oxidation process, specifically the Fenton-like reaction, for the treatment of storage sludge. It also aims to study the effects of factors ($[H_2O_2]$, $[Fe]$, $[Cu]$, and $[EDTA]$) as well as the interactions between them.

The results obtained through statistical methods (factorial design) have demonstrated remarkable performances, with a 61% removal rate of total petroleum hydrocarbons (TPH) using the molar ratios $H_2O_2/(Fe/Cu)/EDTA$ of 20/1/4. This chemical treatment approach, based on Fenton-like oxidation, has proven to be an effective solution for treating storage sludge from the oil production station, resulting in a significant reduction of TPH.

Furthermore, the use of endogenous iron has environmental and economic advantages.

Keywords: Fenton-like, Factorial design, Storage sludge, hydrocarbons.

Résumé

Ce travail vise à modéliser un procédé d'oxydation avancée, plus particulièrement la réaction Fenton-like, pour le traitement des boues de stockage. Il vise également l'étude des effets des facteurs ($[H_2O_2]$, $[Fe]$, $[Cu]$ et $[EDTA]$) ainsi que les interactions entre eux.

Les résultats obtenus grâce à des méthodes statistiques (plan factoriel) ont démontré des performances remarquables, avec un taux d'élimination de 61% des hydrocarbures totaux (TPH) en utilisant les rapports molaires $H_2O_2/(Fe/Cu)/EDTA$ de 20/1/4. Cette approche de traitement chimique, basée sur l'oxydation de type Fenton, s'est révélée être une solution efficace pour le traitement des boues de stockage issues de la station de production pétrolière, permettant une réduction significative des TPH.

De plus, l'utilisation du fer endogène présente des avantages tant sur le plan environnemental que sur le plan économique.

Mots clés : Fenton-like, Plan factoriel, Boues de stockage, hydrocarbures.

Remerciements

En premier lieu, nous souhaitons exprimer notre gratitude à «ALLAH», qui nous a dotés de la force, de la volonté et du courage nécessaires pour accomplir ce modeste travail.

Nous sommes profondément reconnaissants envers nos encadreurs, **Mme. OURIACHE** et **Mme. ARRAR**, pour leur généreuse volonté de nous guider, pour leur assistance et leur soutien constants, ainsi que pour le temps précieux qu'elles nous ont accordé. Nous leur sommes également reconnaissants pour leur patience, leur disponibilité, leurs encouragements et leurs conseils inestimables.

Nous tenons à exprimer notre sincère reconnaissance envers **M. RECHIDI** pour son suivi et son soutien précieux tout au long de ce travail.

Nous tenons également à remercier chaleureusement la Raffinerie d'Alger pour nous avoir gracieusement accepté et pour avoir partagé avec nous les différentes données et ressources nécessaires.

Nos remerciements les plus sincères s'adressent aux membres du jury qui ont accepté de consacrer leur temps et leur expertise pour évaluer notre travail. Leur considération est un honneur pour nous.

Enfin, nous souhaitons exprimer une gratitude profonde envers toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué avec bienveillance à notre parcours éducatif en partageant leur connaissance précieuse tout au long de cette aventure.

Dédicaces

*Je dédie ce travail à **mon père**, ma plus grande source d'inspiration depuis mes premiers pas à la maternelle. À **ma mère**, ton amour inconditionnel et ton soutien constant sont les fondations de ma réussite. À mes chères sœurs **Hadia** et **Tesnime**, vous êtes mes piliers et mes alliées. À mon petit frère **Mohcine**, ta joie de vivre est ma plus grande motivation.*

*À mon binôme **Melissa**, je te remercie d'avoir été bien plus qu'un simple binôme. Ta présence a été un véritable rayon de soleil dans ma vie. Notre amitié a donné une nouvelle dimension à notre collaboration et a rendu chaque moment passé ensemble encore plus précieux.*

*À mon oncle **Ali**, mon oncle **Mohammed**, ma tante **Habiba** et ma cousine **Meriem**, votre soutien a été inestimable.*

*À mes meilleurs amis **Aya**, **Ikram**, **Sirine** et **Tinhinene**, votre amitié sincère est précieuse.*

*À toute la famille **Hachemi** et la famille **Seghilani**, votre amour et votre fierté sont inestimables.*

Nassiba

Dédicaces

Je dédie humblement ce travail à chacune de ces personnes exceptionnelles qui ont contribué à ma réussite.

*À **ma mère**, tu es mon inspiration suprême, celle qui m'a inculqué la persévérance et la confiance en moi. Ton amour et tes sacrifices ont été une source inépuisable de motivation.*

*À **mon père**, ta présence et ton soutien indéfectible ont été une bénédiction. Tu as créé un environnement propice à ma réussite. Je te suis infiniment reconnaissante pour ta bienveillance et ton amour incommensurable.*

*À **Djazia et Maria**, mes sœurs adorées, vos encouragements constants ont nourri ma détermination. Je vous aime de tout mon cœur.*

*À mon binôme **Nassiba**, je suis profondément reconnaissante d'avoir eu la chance de travailler avec toi et de bénéficier de ton talent. Ta créativité et ton amitié précieuse ont été un atout indéniable.*

*À **Kenza, Bouchra et Soulef**, vous êtes des amies précieuses qui ont illuminé mon parcours.*

*Aux membres du **Club Vision et Innovation**, vous êtes devenus une seconde famille pour moi. Votre soutien constant et votre atmosphère bienveillante ont favorisé le développement de mes compétences.*

Que cette dédicace, témoignage de ma reconnaissance et de ma volonté de vous rendre fiers, reflète l'amour et la gratitude qui brûlent en moi. Vos contributions ont été inestimables et je suis honorée de vous avoir dans ma vie.

Avec tout mon amour et ma reconnaissance les plus sincères,

Melissa

Table des matières

Liste des symboles

Table des figures

Table des tableaux

| | |
|---|----|
| Introduction générale | 13 |
| Chapitre 1 : Synthèse bibliographique | 15 |
| 1 Généralités sur les boues de stockage | 16 |
| 1.1 Introduction | 17 |
| 1.2 Les boues pétrolières de stockage (Redouan Salah 2010) (Souas 2022) | 17 |
| 1.2.1 L'origine de l'eau dans Les boues du Pétrole brut..... | 17 |
| 1.2.2 La composition des boues de pétrole brut et leurs impacts | 18 |
| 1.3 Les hydrocarbures pétroliers | 18 |
| 1.4 Classification des hydrocarbures | 18 |
| 1.4.1 Effets toxicologiques de principales familles d'hydrocarbures | 19 |
| 1.4.2..... | 20 |
| 1.5 Méthode de traitement des boues de stockage (du pétrole)..... | 20 |
| 1.5.1 Incinération | 20 |
| 1.5.2 Stabilisation/solidification (S/S)..... | 21 |
| 1.5.3 Bioremédiation | 21 |
| 2 Les procédés d'oxydation avancée | 23 |
| 2.1 Introduction | 24 |
| 2.2 Définition et principe de base..... | 24 |
| 2.3 L'utilisation des procédés d'oxydation avancées (GAFFOUR 2011)..... | 25 |
| 2.4 Réactivité | 25 |
| 2.4.1 Description et caractéristiques des radicaux OH [•] | 25 |
| 2.4.2 Mode d'action | 25 |
| 2.4.3 Réactivité vis-à-vis des composés organiques..... | 26 |
| 2.5 Procédés basés sur le réactif de Fenton | 27 |
| 2.5.1 Traitement par oxydation Fenton..... | 27 |
| 2.5.2 Traitement de Fenton conventionnel et modifié | 28 |
| 2.5.3 Traitement de type Fenton-Like | 30 |
| 3 Généralités sur les plans d'expériences | 32 |
| 3.1 Introduction | 33 |
| 3.2 Définition | 33 |
| 3.3 Les avantages des plans d'expériences | 34 |

| | | |
|--|--|----|
| 3.4 | Notion de base | 34 |
| 3.4.1 | Expérience | 34 |
| 3.4.2 | Facteur | 34 |
| 3.4.3 | Réponse..... | 34 |
| 3.4.4 | Domaine du facteur | 35 |
| 3.4.5 | Valeurs centrées réduites..... | 35 |
| 3.5 | Les stratégies des plans d'expériences..... | 36 |
| 3.6 | Modélisation Mathématique | 36 |
| 3.7 | Les plans factoriels complets | 36 |
| 3.7.1 | Définition..... | 36 |
| 3.7.2 | Plan factoriel complet à deux niveaux 2^k | 37 |
| 3.8 | Construction des plans factoriels complets a deux niveaux..... | 37 |
| 3.8.1 | Matrice d'expérience | 37 |
| 3.9 | Analyse statistique des résultats (Gujarati 2004) | 37 |
| 3.9.1 | Coefficient de détermination (R^2 , R^2 ajusté) | 38 |
| 3.9.2 | Analyse statistique des coefficients (Test de Student) | 39 |
| 3.9.3 | Test de Fisher..... | 39 |
| Chapitre 2 :Matériels et Méthodes | | 41 |
| 2 | Matériels et méthodes | 42 |
| 2.1 | Les boues | 42 |
| 2.2 | Caractérisation de la boue | 42 |
| 2.3 | Oxydation avancée de la boue..... | 43 |
| 2.4 | Choix des catalyseurs | 43 |
| 2.5 | Synergie catalytique | 44 |
| 2.6 | Conception factorielle | 44 |
| Chapitre 3: Résultats et Discussion..... | | 46 |
| 1 | Régression du modèle et tests statistiques..... | 47 |
| 2 | Effets moyens des facteurs et des interactions..... | 49 |
| 3 | Analyse infrarouge après 24h..... | 54 |
| Conclusion générale..... | | 56 |
| Références bibliographiques | | 59 |
| Annexes..... | | 65 |

Liste des abréviations

POA : procédés d'oxydation avancée

DBO5 : Demande Biochimique en Oxygène pendant 5 jours

DCO : Demande chimique en oxygène

HAP : hydrocarbures aromatiques polycycliques

S/S : Stabilisation solidification

COT : Carbone organique total

PH : Potentiel hydrogène

SCT : somme carrés totale

SCE : somme des carrés due à la régression ou variation expliquée par le modèle

SCR : somme des carrés des résidus

TPH : Hydrocarbures pétroliers totaux

ANOVA : Analyse de la variance

EDTA : Acide éthylène diamine tétra-acétique

Liste des symboles

Y : la réponse ou la grandeur d'intérêt,

X_i : facteur i ,

a_i : coefficient du polynôme,

K : nombre de facteur,

H_j : hypothèse j ,

α : seuil du test,

R^2 : coefficient de détermination

n : le nombre des expériences réalisés

p : le nombre de coefficient du modèle proposé

σ : écart type

Table des figures

| | |
|--|----|
| Figure 1 : Schéma réactionnel du mode d'action du radical hydroxyle avec les composés organiques. | 27 |
| Figure 2 : Domaine de variation du facteur | 35 |
| Figure 3: Comparaison entre les réponses estimées et expérimentales | 47 |
| Figure 4: la valeur de t_{crit} lue sur la table de Student | 47 |
| Figure 5: Test de Pareto Chart | 48 |
| Figure 6: la valeur de F_{crit} lue sur la table de Fisher | 49 |
| Figure 7: Les effets d'interaction sur l'efficacité de dégradation des TPHs | 51 |
| Figure 8: Représentation graphique en surface de l'effet des teneurs en H_2O_2 et EDTA sur l'efficacité d'élimination des TPHs des boues de stockage après 24h | 52 |
| Figure 9: Facteurs optimaux de traitement par fonction de désirabilité pour une élimination maximale des TPHs | 54 |
| Figure 10 : Analyse par spectroscopie IR après 24h de traitement par oxydation Fenton-like correspondant au $H_2O_2/(Fe/Cu)/EDTA$ | 54 |
| Figure 11: La Raffinerie d'Alger –SONATRACH- | 66 |

Table des tableaux

| | |
|---|----|
| Tableau 1: Effets toxicologiques familles d'hydrocarbures | 20 |
| Tableau 2: Tableau de variance | 40 |
| Tableau 3: Facteurs et niveaux codés pour la conception de l'expérience | 44 |
| Tableau 4: Résultats expérimentaux de plan factoriel complet 2^3 | 45 |
| Tableau 5: L'analyse des coefficients du modèle de la réponse Y | 48 |
| Tableau 6: Analyses de la variance (ANOVA) | 49 |

Introduction générale

L'industrie pétrolière occupe une place prépondérante dans l'économie mondiale en fournissant une vaste gamme de produits essentiels tels que les carburants, les lubrifiants, les matières plastiques et les produits chimiques. Cependant, cette industrie est confrontée au défi de gérer efficacement les déchets qu'elle génère, notamment les boues de stockage.

Les boues de stockage sont produites lors du processus de traitement du pétrole brut dans les stations de production pétrolière. Elles contiennent diverses substances indésirables telles que des hydrocarbures pétroliers, des métaux lourds, des sels et d'autres contaminants potentiellement nocifs pour l'environnement et la santé humaine. Par conséquent, leur élimination représente un enjeu majeur tant pour l'industrie pétrolière que pour la préservation de l'environnement.

Face à ce défi, différentes méthodes de traitement des boues de stockage sont disponibles, allant des approches physiques et chimiques aux méthodes biologiques et de bio-remédiation. Cependant, il est crucial de déterminer la méthode de traitement la plus efficace adaptée à chaque situation spécifique.

Dans le cadre de ce projet de fin d'études, notre attention se porte sur l'étude des différentes méthodes de traitement des boues de stockage générées par le processus de décantation du pétrole brut dans une station de production pétrolière. L'objectif principal est d'évaluer le taux de dégradation des hydrocarbures par le biais de méthodes d'oxydation avancées, afin de déterminer la méthode de traitement la plus performante pour cette station de production pétrolière. Cette évaluation prendra en considération les caractéristiques spécifiques des boues de stockage produites ainsi que les contraintes techniques et environnementales associées, cette étude vise à contribuer à la gestion responsable des déchets de l'industrie pétrolière tout en préservant notre environnement pour les générations futures.

Notre travail est organisé de la manière suivante :

Nous débutons par une synthèse bibliographique qui se divise en plusieurs parties. L'une de ces parties est consacrée à l'étude des boues de stockage et des différentes méthodes de traitement. Nous nous concentrerons particulièrement sur les procédés d'oxydation de type Fenton-Like, et nous aborderons les principes généraux des plans d'expériences.

Ensuite, nous présentons une section dédiée à la caractérisation de la boue étudiée et à la détermination des paramètres d'étude nécessaires pour évaluer l'efficacité du traitement. Nous y décrivons le matériel et les méthodes utilisés dans cette démarche.

Par la suite, nous exposons les résultats obtenus ainsi que la modélisation de ces résultats, en suivant les lois des plans d'expériences. Cette section permet d'analyser et d'interpréter les données issues de nos expériences.

Enfin, nous concluons notre travail par une synthèse générale qui récapitule les principaux points abordés et nous évoquons les perspectives futures pour de potentielles recherches complémentaires.

Chapitre 1:

Synthèse bibliographique

1

Généralités sur les boues de stockage

1.1 Introduction

Le développement rapide de l'industrie et du secteur de l'énergie entraîne une forte demande de pétrole, ce qui se traduit par une augmentation significative de sa consommation. En conséquence, les raffineries de pétrole sont contraintes de stocker des quantités toujours plus importantes de ce précieux combustible, ce qui génère des effets néfastes. En effet, lors des opérations de stockage, des boues huileuses se forment naturellement au fond des réservoirs, ce qui peut impacter négativement leur capacité de stockage et leur sécurité de fonctionnement. Il est donc crucial de trouver des solutions pour minimiser l'accumulation de ces boues et garantir ainsi la fiabilité du stockage de pétrole (Souas 2022).

1.2 Les boues pétrolières de stockage (Redouan Salah 2010) (Souas 2022)

Le pétrole brut transporté vers les raffineries a tendance à se séparer en fractions plus légères et plus lourdes. Les fractions plus lourdes qui se séparent et s'accumulent au fond des cuves sont communément appelées "boues" et comprennent une combinaison complexe d'huile, de sédiments, de paraffine, de métaux lourds et d'eau, souvent sous forme d'émulsion eau-dans-huile la proportion de chaque phase (eau, huile, solide) peut varier considérablement d'une boue à l'autre, mais généralement la phase aqueuse est prédominante, représentant entre 40 et 80 % du mélange.

Les boues pétrolières sont des déchets semi-solides qui se forment lors du transport, du stockage, du raffinage et de la production de pétrole brut. Ils contiennent plusieurs substances toxiques, notamment les hydrocarbures aromatiques polycycliques, le benzène, le toluène et l'éthylbenzène.

Ces boues peuvent causer de la corrosion, réduire la capacité de stockage, obstruer les conduites de décharge et perturber les opérations. (Redouan Salah 2010 ; Souas 2022)

1.2.1 L'origine de l'eau dans Les boues du Pétrole brut

L'eau présente dans les boues provenant des réservoirs de pétrole brut provient des stations de transport du pétrole. Lorsque de grandes quantités d'eau de forage sont injectées avec le pétrole brut, cela facilite l'écoulement du pétrole sur de longues distances, souvent supérieures à 1000 km. Ces eaux agissent comme un support pour le pétrole, car sa densité est inférieure à celle de l'eau. Ainsi, pendant le transport, le pétrole se trouve au-dessus de l'eau.

Cet effet permet au pétrole brut de se déplacer le long d'une fine couche d'eau, évitant ainsi la formation de dépôts dans les conduites qui pourraient entraver l'écoulement du pétrole brut. Lors de l'injection d'eau dans les pipelines des stations de transport de pétrole brut, le sable et les particules en suspension se retrouvent piégés dans l'eau, ce qui entraîne une accumulation de sédiments dans les boues situées au fond des réservoirs de pétrole brut. Il est nécessaire

d'éliminer ces sédiments en utilisant des procédés plus ou moins efficaces. (Larouci-Rouibat, Bouchelaghem 2010).

1.2.2 La composition des boues de pétrole brut et leurs impacts

Les boues présentes dans les fonds des bacs de pétrole brut sont composées de sels, de composés inorganiques, de sédiments et d'eau. Elles représentent un problème continu pour l'exploitation.

Ces derniers entraînent l'obstruction des échangeurs de préchauffage de l'unité de distillation, ce qui entraîne une réduction de la capacité de production, voire l'arrêt complet dans certains cas. L'eau est responsable de la corrosion des fonds des bacs de pétrole brut en raison de sa concentration élevée en sel. La corrosion des fonds des bacs peut provoquer des perforations suivies de fuites de produits, voire une contamination de la nappe phréatique si des mesures ne sont pas prises à temps. Ce problème est devenu une préoccupation majeure pour la raffinerie d'Alger, notamment à la suite de la pollution de la nappe phréatique de Sidi-Rezine en décembre 1983. Les boues des fonds de bacs, qui retiennent une quantité importante d'eau, peuvent atteindre des hauteurs significatives, variant en fonction de la qualité du pétrole brut, de la fréquence de nettoyage et de l'utilisation ou non d'un hélicoagitateur. (*Document interne de la raffinerie d'alger 2003*).

1.3 Les hydrocarbures pétroliers

Les hydrocarbures pétroliers se composent principalement de molécules formées d'atomes de carbone et d'hydrogène. Ces molécules incluent des alcanes non cycliques (également connus sous le nom de paraffines), des cycloalcanes (ou naphtènes), des alcènes (ou oléfines) et des hydrocarbures aromatiques. En plus de ces composants principaux, il y a également d'autres constituants mineurs présents dans les hydrocarbures pétroliers, tels que des métaux et des composés polaires contenant de l'azote, du soufre ou de l'oxygène. Les molécules polaires de faible masse moléculaire sont appelées des résines, tandis que les molécules plus lourdes sont regroupées sous l'appellation d'asphaltènes. (Larouci-Rouibat, Bouchelaghem 2010).

1.4 Classification des hydrocarbures

Les hydrocarbures peuvent être classés en fonction du nombre d'atomes de carbone et d'hydrogène présents, ainsi que de leur taille et de leur structure moléculaire.

- **Les hydrocarbures Parrafiniques** : qu'ils soient linéaires ou ramifiés, ont des réactions différentes en fonction de leur structure. Les hydrocarbures paraffiniques linéaires, avec une chaîne carbonée droite, ne réagissent pas avec des substances telles que l'acide sulfurique, l'acide nitrique et la soude caustique. En revanche, les

hydrocarbures paraffiniques ramifiés, qui contiennent au moins un carbone tertiaire, comme l'isopentane, sont légèrement plus réactifs. En présence d'un catalyseur, ils peuvent réagir avec le chlore pour former des produits de substitution.

- **Les hydrocarbures naphténiques** : se caractérisent par la présence d'anneaux de carbones saturés, où toutes les valences sont saturées. En raison de cette structure, ils sont relativement peu réactifs.
- **Les hydrocarbures aromatiques** : se distinguent par la présence d'anneaux de carbones, où une valence sur deux est saturée, formant des liaisons doubles. En raison de ces liaisons doubles, ces hydrocarbures ont une réactivité plus élevée. Ils réagissent facilement avec des substances telles que l'acide sulfurique, le chlore et les mélanges oxydants, formant à la fois des produits d'addition et de substitution.
- **Les hydrocarbures éthyléniques** : également connus sous le nom de carbures oléfiniques ou oléfines, sont caractérisés par la présence d'une double liaison. Cette double liaison les rend aptes à se lier facilement aux halogènes, formant des produits d'addition. De plus, ils réagissent avec succès avec de l'acide sulfurique concentré.
- **Les hydrocarbures di-éthyléniques** : se caractérisent par la présence de deux valences non saturées, ce qui les rend extrêmement réactifs. Ils réagissent vigoureusement avec les halogènes et l'acide sulfurique concentré, générant une importante libération de chaleur. De plus, ils ont une forte tendance à s'associer entre eux pour former des polymères, tels que le caoutchouc.
- **Les hydrocarbures acétyléniques** : sont caractérisés par la présence d'une triple liaison et sont hautement réactifs. Ils sont utilisés dans la préparation de carburants et de combustibles courants, ce qui les distingue des hydrocarbures éthyléniques, qui ont une réactivité différente. (Normand, Treil 1985)

1.4.1 Effets toxicologiques de principales familles d'hydrocarbures

Les impacts environnementaux des hydrocarbures finissent par avoir des répercussions sur la santé humaine, comme indiqué dans le **Tableau 1**, où nous récapitulons les effets toxiques des principales familles d'hydrocarbures. (Bordinave 1980)

Tableau 1: Effets toxicologiques familles d'hydrocarbures

| FAMILLE D'HYDROCARBURES | | LEURS EFFECTS |
|---------------------------|--|---|
| Les paraffines saturées | Légers : méthane, éthane, propane et butane | -Propriétés anesthésiques : à très fortes concentrations, ils peuvent produire de sérieux troubles. -effets anesthésiques et irritants. |
| | Lourds : pentane, hexane, Heptane... | -provoquent une légère incoordination motrice. |
| Les paraffines insaturées | Les oléfines | Narcotique : cette action augmente avec le poids moléculaire -Action anesthésique marquée -Action sur les organes hématopoïétiques « rate et moelle osseuse » |
| | Les dioléfines | -entraînant l'anémie par exposition prolongée |
| Les cycloparaffines | Cyclopropane et cyclobutane | -anesthésique ou narcotique -les cyclohexanes, en plus de leur action narcotique et paralysante peuvent détruire les globules rouge |
| Les HC aromatiques | Benzène, xylène et toluène | -Très toxique, ils provoquent des nausées et des modifications de la formule sanguine |

1.5 Méthode de traitement des boues de stockage (du pétrole)

Les méthodes d'élimination sont appliquées aux boues de pétrole après la récupération du pétrole et la récupération de toutes les huiles et les hydrocarbures utiles.

1.5.1 Incinération

Il s'agit du processus par lequel les boues résiduelles de l'industrie pétrolière subissent une combustion complète en présence d'air abondant et d'eau. Les deux principaux types d'incinérateurs utilisés sont le four rotatif et le lit fluidisé.

Les températures de combustion dans les incinérateurs à four rotatif de 980 à 1200°C, avec un temps de séjour de 30 minutes, tandis que les températures de combustion dans les incinérateurs à lit fluidisé se situent entre 730 et 760°C, avec un temps de séjour mesuré en

jours (**Scala, Chirone 2004**). Le lit fluidisé est la meilleure solution pour le traitement des boues de faible qualité. En raison de sa grande efficacité de mélange, de sa flexibilité en matière de combustible, de ses faibles émissions de polluants et de sa grande efficacité de combustion (**Zhou, Jiang, Liu 2009**).

1.5.2 Stabilisation/solidification (S/S)

La stabilisation/solidification est un processus d'encapsulation/de scellement des déchets à l'aide d'un liant dans le seul but d'empêcher la lixiviation des déchets dans l'environnement, que ce soit par des moyens physiques ou chimiques, et de pouvoir convertir les produits en matériaux de construction écologiques ou en déchets non dangereux.

La S/S des déchets dangereux par les ciments comporte trois étapes principales :

- ✓ La correction des contaminants chimiques qui impliquent les interactions chimiques entre les produits d'hydratation du ciment et les contaminants eux-mêmes ;
- ✓ Absorber physiquement les contaminants présents à la surface des produits hydratés des ciments ;
- ✓ L'encapsulation des déchets ou des sols contaminés (faible perméabilité des pâtes durcies) (**Shi et al. 1992; Shi et al. 1994**).

1.5.3 Bioremédiation

➤ **Biopile/compostage**

La méthode de traitement par laquelle les déchets pétroliers sont transformés en piles destinées à être dégradées par des micro-organismes indigènes ou étrangers est connue sous le nom de bio-pile. Cette technologie de traitement peut remplacer le traitement terrestre qui nécessite de grandes surfaces de terrain.

Cette technologie est appelée compostage lorsque des matières organiques sont ajoutées pour améliorer son efficacité (**Marín et al. 2006**).

Le traitement par biopile/compostage est respectueux de l'environnement et nécessite moins d'espace par rapport à l'agriculture d'atterrissage, Cependant une grande surface de terre est toujours nécessaire et cela prend également plus de temps.

➤ **Traitement par bio-lavage**

Cette méthode de traitement implique le mélange de solides associés aux boues et d'eau les contaminants sont dissous dans la phase aqueuse où les polluants solubilisés seront obtenus en grande quantité. La dégradation microbienne des polluants réduira la toxicité ou transformera le produit final en dioxyde de carbone et en eau.

C'est une méthode d'élimination efficace et rapide des boues huileuses et ne nécessite qu'une petite surface de terrain, mais elle est coûteuse par rapport à d'autres technologies d'élimination.

➤ **L'épandage agricole**

Le traitement par épandage est une dégradation biologique, chimique et physique des contaminants des boues huileuses en les mélangeant avec le sol.

Le traitement par épandage est préférable à d'autres méthodes d'élimination pour des raisons de son faible coût, de sa faible consommation d'énergie, de son potentiel à accueillir de grands volumes de boues et de la simplicité de son mode opératoire (**Khan, Husain, Hejazi 2004**). Cependant, il prend du temps et nécessite une très grande surface de terrain.

2

Les procédés d'oxydation avancée

2.1 Introduction

Dans le but de traiter de manière plus efficace les composés organiques réfractaires et/ou toxiques, des procédés d'oxydation avancée (POA) ont été développés. Ces POA visent à réduire la demande chimique en oxygène (DCO), à diminuer la toxicité et à améliorer la biodégradabilité des effluents en modifiant la structure des molécules organiques. Pour ce faire, des entités chimiques hautement réactives sont générées, permettant ainsi la décomposition des molécules les plus résistantes en composés biologiquement dégradables ou en produits minéraux tels que le CO_2 et l' H_2O . Cette approche offre une solution prometteuse pour le traitement des composés organiques récalcitrants, favorisant ainsi leur dégradation écologiquement bénéfique.

2.2 Définition et principe de base

Les procédés d'oxydation avancée (POA) ont été développés dans le but de créer des techniques de traitement plus rapides, moins coûteuses et mieux adaptées aux composés organiques réfractaires ou toxiques. Les POA utilisent des intermédiaires radicalaires très réactifs, notamment les radicaux hydroxyles (OH^\bullet), à température ambiante. Ces techniques non sélectives ont été développées pour traiter les eaux contaminées par des matières organiques en exploitant la rapidité de réaction des radicaux OH^\bullet (**Redouan Salah 2010**). Les radicaux libres H_2O et leur base conjuguée O_2 sont également utilisés, mais ils sont moins réactifs que les radicaux hydroxyles libres.

Il existe quatre types de POA : ceux basés

- sur la photocatalyse (UV, UV/ H_2O_2);
- sur l'ozonation (O_3 , O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$);
- sur la réaction de Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, électro Fenton) ;
- sur l'utilisation de semi-conducteurs (TiO_2/UV).

Ces POAs peuvent être classées selon la phase de réaction (homogène ou hétérogène) ou selon les méthodes employées pour produire des radicaux OH^\bullet (produit chimique, électrochimique, sono chimique ou photochimique).

Les POAs ont plusieurs avantages, notamment leur simplicité de mise en œuvre, leur capacité à éliminer rapidement les polluants organiques, la production in-situ de radicaux réactifs et leur absence de production de déchets secondaires. Ils sont également efficaces pour le traitement des composés récalcitrants, toxiques et non biodégradables (**Naidji 2010**). Cependant, chaque procédé a ses avantages et ses inconvénients. Certains d'entre eux consomment des quantités relativement importantes de réactifs, les rendant très coûteux pour

traiter des polluants très concentrés, et ils ne sont pas adaptés au traitement de grands volumes. Les POA restent des procédés émergents.

2.3 L'utilisation des procédés d'oxydation avancées (GAFFOUR 2011)

Les POA sont appliqués dans les situations suivantes :

- l'oxydation de composés minéraux tels que la cyanuration dans les effluents de traitement de surface.
- l'oxydation de composés toxiques ou inhibiteurs de micro-organismes.
- Comme prétraitement avant un traitement biologique pour améliorer la biodégradabilité et augmenter le rapport DBO₅/DCO.
- la minéralisation des polluants organiques dans le cas d'effluents à forte teneur en DCO (plusieurs centaines de g/l). (GAFFOUR 2011).

2.4 Réactivité

2.4.1 Description et caractéristiques des radicaux OH•

Le radical hydroxyle est constitué d'un atome d'oxygène et d'un atome d'hydrogène liés ensemble et possédant un électron libre sur sa couche externe.

La rupture homolytique d'une liaison covalente produit des radicaux hydroxyles OH. Ils sont très polaires en raison de cela, et sont donc responsables de la décomposition des composés organiques (aromatiques et aliphatiques), les composés inorganiques et bactéries.

De nombreux chercheurs ont opté pour les radicaux hydroxyles car ils répondent à plusieurs critères importants :

- Ils ne produisent pas de pollution secondaire.
- Ils ne sont pas toxiques.
- Ils ne sont pas corrosifs pour les équipements.
- Leur manipulation est relativement simple.
- Ils sont économiquement rentables.

Il est considéré comme l'un des oxydants les plus puissants car son potentiel normal d'oxydoréduction est de 2,81 V par rapport à l'électrode normale à l'hydrogène.

2.4.2 Mode d'action

Il y a trois réactions possibles pour le radical hydroxyle :

a) Arrachement d'un atome d'hydrogène :

Le radical hydroxyle peut réagir en arrachant un atome d'hydrogène d'un carbone aliphatique ce qui se traduit par la Réaction (**Eq 1**).



L'attaque du radical sur une molécule dépendra des effets inductifs et mésomères des groupements présents sur celle-ci. Les atomes d'hydrogène en position α d'un groupement activateur seront les plus réactifs, la réactivité sera influencée par la stabilité du radical formé.

b) Addition électrophiles sur une double liaison :

Grace à son caractère électrophile, le radical hydroxyle a la capacité de s'ajouter aux

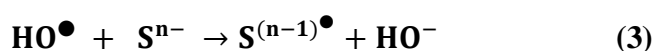
doubles liaisons des oléfines ainsi qu'aux cycles aromatiques. (Eq 2)



La réaction d'addition du radical hydroxyle sur les cycles aromatiques entraîne leur hydroxylation. Le produit de cette réaction est généralement plus riche en électrons, ce qui favorise des réactions ultérieures de polyhydroxylation des cycles.

c) Transfert d'électron :

Le radical hydroxyle peut également réagir par transfert d'électron selon la réaction suivante (Eq 3)



2.4.3 Réactivité vis-à-vis des composés organiques

La mise en place de réactions radicalaires peut être décomposée en trois étapes successives.

a) Etape d'initiation :

Lorsque le radical hydroxyle réagit avec un composé organique, l'étape d'initiation de cette réaction suit l'un des trois mécanismes énoncé auparavant.

b) Etape de propagation :

Les voies réactionnelles des radicaux organiques formés varient en fonction des conditions expérimentales du milieu.

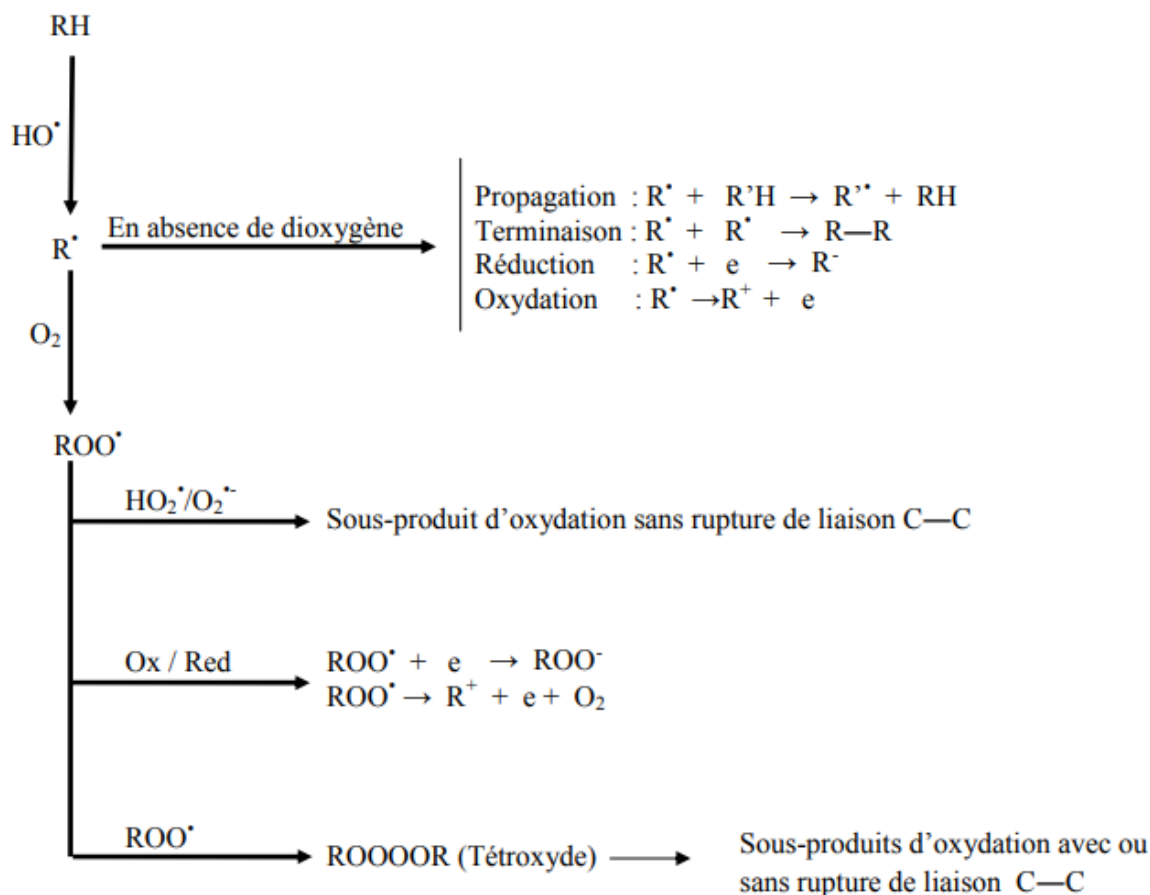


Figure 1 : Schéma réactionnel du mode d'action du radical hydroxyle avec les composés organiques (Buxton et al. 1988)

c) Etape de terminaison :

Les réactions de terminaison peuvent impliquer différentes voies, telles que la recombinaison avec le radical hydroxyle (OH•) qui peut mener à la formation d'un composé hydroxyle, la dimérisation ou la réaction avec un oxydant ou un réducteur présent dans le milieu.

2.5 Procédés basés sur le réactif de Fenton

2.5.1 Traitement par oxydation Fenton

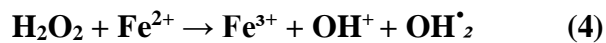
Au fil des années, le traitement par oxydation Fenton est devenu une technologie de remédiation viable pour divers types de contaminants organiques présents dans l'environnement. La réaction de Fenton, qui consiste en l'oxydation des contaminants par l'hydroperoxyde d'hydrogène en présence d'ions ferreux, peut être catalysée de manière homogène ou hétérogène. Cette technologie a été appliquée avec succès dans le traitement des eaux usées, des effluents industriels, des sédiments et des boues de stations de production pétrolière. Les résultats obtenus dans les études pilotes et de terrain ont montré l'efficacité de cette technique pour éliminer les contaminants organiques, y compris les hydrocarbures

aromatiques polycycliques (HAP) et les composés organochlorés. Dans cette étude, nous allons examiner l'application de la technologie de Fenton pour le traitement des boues de stockage de stations de production pétrolière.

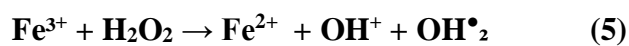
2.5.2 Traitement de Fenton conventionnel et modifié

➤ Contexte et principes

Dans la réaction classique de Fenton, le peroxyde d'hydrogène dilué (H_2O_2) réagit avec l'ion ferreux (Fe^{2+}) dans une solution homogène, produisant un radical hydroxyle (OH^\bullet) et un ion ferrique (Fe^{3+}). La réaction d'initiation est représentée par l'équation (**Eq 4**). Le radical OH est la deuxième espèce chimique la plus réactive connue, juste après un atome de fluor, avec un pouvoir d'oxydation relatif de 2,06 (le chlore étant égal à 1,0). Il agit en tant que radical primaire qui oxyde des contaminants tels que les HAP.



Pour régénérer Fe^{2+} à partir de Fe^{3+} , la solution doit être acidifiée à un pH inférieur à 5, comme le montre l'équation suivante (**Eq 5**).



Toute déviation de la réaction de Fenton classique est appelée Fenton modifié. La réaction de Fenton modifiée pour les HAP se concentre principalement sur les défis liés à la diminution de la disponibilité du catalyseur de fer en raison du pH de réaction et la décomposition de H_2O_2 . Cependant, dans les cas où la modification ne concerne que des concentrations plus élevées de réactif (toutes les autres conditions restant les mêmes), ces réactions sont appelées Fenton conventionnel, ce qui permet de les différencier des autres types de réactions de Fenton modifiées.

La nature instable de H_2O_2 ainsi que l'hétérogénéité de la boue rendent difficile le maintien d'une concentration de peroxyde bien mélangée et faible dans les sous-surfaces

➤ Mécanisme

Dans des conditions normales, si l'oxydation de Fenton est menée à terme, les molécules organiques se décomposent finalement en dioxyde de carbone (CO_2) et en eau:



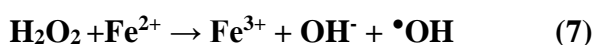
Sinon, les contaminants organiques seront oxydés en intermédiaires. Le reste des voies réactionnelles dépend de nombreux facteurs, y compris la nature des espèces de HAP impliquées et le type de sorption.

Les réactions les plus courantes entre les radicaux OH et les composés organiques aromatiques sont:

- l'abstraction d'atomes d'hydrogène ;
- l'addition à une liaison C-C insaturée (**Legrini, Oliveros, Braun 1993**).

Dans le premier cas, les radicaux OH[•] extraient des atomes d'hydrogène des composés organiques pour produire des radicaux organiques. Ces radicaux organiques peuvent réagir avec H₂O₂ pour générer plus de radicaux OH[•], conduisant à la propagation des réactions en chaîne. Les étapes d'initiation et de propagation des radicaux sont présentées dans les équations (**Eq 7 et 10**).

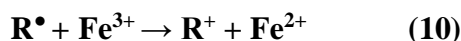
L'initiation radicalaire:



Propagation des radicaux:



Ou bien



Lorsque le H₂O₂ est présent en excès, ces réactions d'initiation et de propagation de radicaux sont soutenues et plus de radicaux sont disponibles pour réagir avec les contaminants. Les chemins d'abstraction d'hydrogène sur des composés aromatiques tels que les HAP forment toujours un radical de type phénoxy centré sur l'oxygène et une molécule d'eau (**Kılıç et al. 2007 ; Yeh et al. 2008**). Dans la réaction d'addition à une liaison C-C insaturée, les radicaux OH attaquent les carbones de l'anneau avec leurs électrons non appariés. Au contact, des liaisons C-O sont formées. Les liaisons π des systèmes aromatiques sont rompues et des radicaux de type hydroxycyclohexadiényl ((OH)C₆H₆[•]) sont formés :

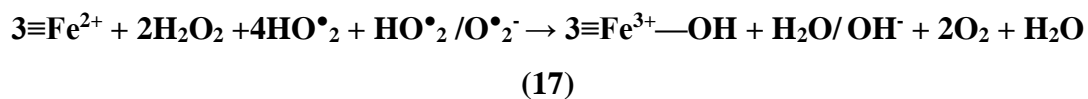
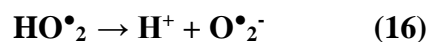
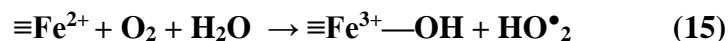
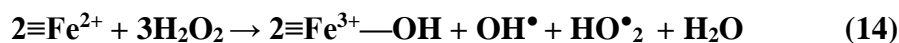
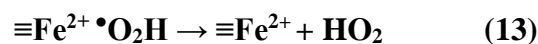
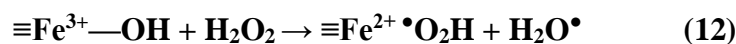


Des doses plus élevées d'oxydant augmentent la cinétique de réaction et la production de composés les plus réactifs tels que les superoxydes et les hydroperoxydes, qui peuvent fournir des voies d'oxydation alternatives contribuant à l'oxydation directe des composés sorbés (**Ravikumar, Gurol 1994 ; Ferrarese, Andreottola, Oprea 2008**). Lorsqu'une dose élevée d'oxydant H₂O₂ a été appliquée dans une étude, la taille des HAPs n'a eu que peu d'influence sur le degré de dégradation, indiquant que la charge élevée d'H₂O₂ a probablement permis l'oxydation directe des HAPs sorbés (**Jonsson et al. 2006**).

2.5.3 Traitement de type Fenton-Like

➤ Contexte et principes

Toute réaction de Fenton qui n'utilise pas de catalyseur homogène de Fe^{2+} dissous est définie comme une réaction de type Fenton-Like. La réaction de type Fenton-like peut être catalysée par des catalyseurs hétérogènes comprenant Fe^{3+} , des oxydes de fer natifs ou ajoutés ou certains métaux de transition. Lorsque H_2O_2 est fourni, le fer présent sur les surfaces internes de la structure du sol subit un cycle de rédox pour produire les radicaux OH^\bullet . Ces réactions non en chaîne, comme indiqué ci-dessous, diffèrent de celles des réactions de Fenton homogène (Huling et al. 1998 ; Lin, Gurol 1998 ; Kanel et al. 2004).



➤ Mécanisme:

La réaction commence par la formation d'un complexe de surface entre le H_2O_2 et les oxydes de fer. Cette étape est suivie d'un transfert d'électrons à l'intérieur du complexe, conduisant à la formation de Fe^{2+} et de radicaux HO_2 . Ce complexe se dissocie ensuite et en raison de la grande réactivité du radical, cette dissociation est non-réversible. Les espèces réductrices générées lors de la réaction de type Fenton-Like vont ensuite oxyder ou réduire les contaminants HAP dans la phase aqueuse (Lin, Gurol 1998 ; Watts et al. 2002 ; (Kanel et al. 2003). Lorsque les contaminants sont continuellement enlevés de la phase aqueuse, le gradient de concentration augmente, ce qui améliore le transfert de masse de la phase adsorbée à la phase dissoute. À la surface des oxydes de fer, la vitesse moyenne de réaction du H_2O_2 était considérée comme bien inférieure à sa vitesse de diffusion à travers les films externes ou les pores internes (Lin, Gurol 1998). Par conséquent, le processus d'oxydation est susceptible d'être limité par les réactions intrinsèques du H_2O_2 sur les surfaces des oxydes plutôt que par la vitesse de transfert de masse du H_2O_2 vers les surfaces (Lin, Gurol 1998); (Valentine, Wang 1998). De même que pour le Fenton conventionnel, lorsqu'une dose élevée de H_2O_2 est appliquée dans le traitement de type

Fenton-like, l'oxydation directe des HAP adsorbés par d'autres espèces actives a été suggérée comme étant possible (**Watts et al. 2002**).

3

Généralités sur les plans d'expériences

3.1 Introduction

L'expérimentateur, quel que soit son domaine d'étude, est toujours confronté au problème difficile de l'organisation optimale de ses essais.

Les scientifiques n'ont pas abordé ce sujet que depuis peu d'années. Les premiers qui se sont penchés sur ce problème sont des agronomes et statisticiens. Les techniques et les notions qu'ils ont développées sont si générales qu'elles peuvent être utilisées dans tous les domaines. En particulier, la chimie analytique leur offre un vaste champ d'applications.

Cette science d'organisation des essais est récente puisqu'on peut la faire démarrer avec les travaux de FISHER (début du vingtième siècle).

Les plans d'expériences ont été utilisés dans d'autres domaines techniques. Les chimistes les ont adaptés à leurs problèmes. Récemment les responsables de la qualité ont découvert ces techniques et ils ont maintenant grand usage. L'universalité de ces méthodes devrait les faire employer dans de nombreux domaines.

Le champ d'applications est extrêmement vaste et l'imagination de chacun est libre de trouver de nouveaux domaines et de nouveaux usages (**Goupy 1997**).

3.2 Définition

C'est le plan d'organisation des essais expérimentaux dans le but de connaître le comportement du résultat (réponse) à partir de la variation des facteurs choisis. Un bon plan permet une diminution notable du nombre d'essais tout en donnant une bonne précision dans la détermination des résultats (**SADO, SADO 2001**).

Les plans d'expériences nous permettra non seulement de connaître l'influence des facteurs, mais également les interactions éventuelles entre certains facteurs. Il permettra une interprétation rapide et sans équivoque des résultats des essais en fournissant un modèle expérimental du système étudié (**Maurice 2001**).

Pour réaliser un bon plan d'expérience, on dit respecter les étapes suivantes

(**SADO, SADO 2001**): Choix et construction du plan.

- **Réalisation des essais:** elle doit se faire en respectant les conditions expérimentales, les facteurs doivent être bien aux niveaux préconisés et la réponse doit être donnée avec la plus grande précision.
- **Traitements statistiques:** calcul des effets des facteurs étudiés, de leurs interactions, modélisation, le choix du logiciel ainsi que sa maîtrise est très déterminant pour la précision et l'interprétation des résultats statistiques.
- **Interprétation des résultats:** l'effet propre de chaque facteur est relativement simple à interpréter mais l'effet interaction est parfois délicat à expliquer car les causes ne sont pas toujours explicites.

3.3 Les avantages des plans d'expériences

Les principaux avantages de cette méthode sont :

- Diminution du nombre d'essais.
- Possibilité d'étudier un très grand nombre de facteurs.
- Détection des éventuelles interactions entre facteurs.
- Modélisation aisée des résultats.
- Détermination des résultats avec une bonne précision. (**Maurice 2001**).

3.4 Notion de base

3.4.1 Expérience

Elle est définie par un ensemble de conditions opératoire, épreuve, essais effectués pour étudier un phénomène (**SADO, SADO 2001**).

3.4.2 Facteur

Un facteur est une variable, un état, qui agit sur le système étudié, il peut être qualitatif ou quantitatif, continu ou discontinu, contrôlable ou non contrôlable (**Maurice 2001**).

- **Facteurs d'entrée:** ce sont les facteurs dont on cherche à analyser une influence (matière première, vitesse, température...). Les facteurs étudiés dans un plan d'expérience sont bien entendu les facteurs d'entrée (**Maurice 2001**).

3.4.3 Réponse

La réponse d'un système est la grandeur que l'on mesure pour connaître l'effet des facteurs sur le système, la réponse peut être de type qualitatif ou quantitatif (**Maurice 2001**).

3.4.4 Domaine du facteur

La valeur donnée à un facteur pour réaliser une expérience est appelée niveau, la borne inférieure est le **niveau bas**, qu'on note (-1), et la borne supérieure est le **niveau haut**, qu'on note (+1).

L'ensemble de toutes les valeurs que peut prendre le facteur entre le niveau bas et le niveau haut s'appelle le domaine de variation du facteur ou plus simplement le domaine du facteur (Goupy, Creighton 2006).

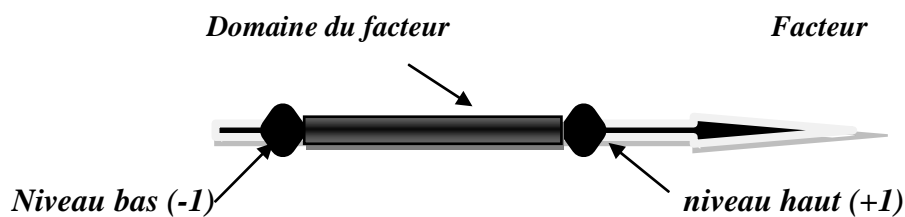


Figure 2 : Domaine de variation du facteur

3.4.5 Valeurs centrées réduites

Lorsqu'on attribue la valeur (-1) au niveau bas d'un facteur et la valeur (+1) au niveau haut, on effectue deux modifications importantes : déplacement de l'origine des mesures et un changement d'unité de mesure.

Ces deux modifications entraînent l'introduction de nouvelles variables que l'on appelle.

3.4.5.1 Variables centrées réduites ou variables codées.

L'intérêt de ces variables est de pouvoir présenter les plans d'expériences de la même manière quels que soient les domaines d'étude retenus et quels que soient les facteurs (Goupy, Creighton 2006).

3.4.5.2 Domaine d'étude

Il est défini par les niveaux hauts et les niveaux bas de tous les facteurs et éventuellement par des contraintes entre les facteurs (Goupy, Creighton 2006).

3.4.5.3 Surface de réponse

À chaque point du domaine d'étude correspond une réponse. À l'ensemble de tous les points du domaine d'étude correspond un ensemble de réponses qui se localise sur une surface appelée surface de réponse (Goupy, Creighton 2006).

3.5 Les stratégies des plans d'expériences

L'objet des plans d'expériences est de quantifier l'influence des paramètres sur la réponse à partir des résultats d'expérimentations (**Goupy 2001**).

Pour cela, il existe plusieurs stratégies d'expérimentation :

- Plans factoriels plans complets ou réduits.
- Plans réduits.
- Plans Taguchi.

3.6 Modélisation Mathématique

En l'absence de toute information sur la fonction qui lie la réponse aux facteurs, on se donne a priori une loi d'évolution dont la formulation la plus générale est la suivante :

$$y = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n)$$

Cette fonction est trop générale et elle est d'usage d'en prendre un développement limité de Taylor-Mac Laurin, c'est-à-dire une approximation si les dérivées peuvent être considérées comme des constantes, le développement précédent prend la forme d'un polynôme de degrés plus ou moins élevé :

$$Y = a_0 + \sum a_i x_i + \sum a_{ixix_i} + \sum a_{iixi^2} + \dots$$

Ce modèle est appelé le modèle à priori ou le modèle postulé.

Les modèles établis sont les modèles de prévision valables dans le domaine d'étude, domaine que l'on doit toujours préciser. Ce ne sont pas des modèles théoriques basés sur des lois physico-chimiques ou mécaniques. Dans quelques cas, il est possible d'utiliser des lois physiques théoriques connues (**Goupy, Creighton 2006**).

3.7 Les plans factoriels complets

3.7.1 Définition

L'étude d'un plan complet consiste à étudier toutes les combinaisons possibles des facteurs pris en considération dans l'expérience. On note ce plan x^k ce qui signifie que cette expérimentation concerne un système comportant k facteurs à x niveaux. Le nombre d'expériences nécessaires pour l'ensemble des combinaisons est assez facile à calculer.

Pour 2 facteurs à 2 niveaux (2^2), le nombre de combinaisons possible comporte 4 configurations ; le plan d'expériences utilise 4 expériences. De même, pour 3 facteurs à 4 niveaux (4^3), le plan comporte 64 expériences (**Goupy, Creighton 2006**).

3.7.2 Plan factoriel complet à deux niveaux 2^k

Les plans factoriels complets à deux niveaux sont les plus simples, ils sont aussi les plus utilisés car ils forment la base de tous les débuts d'étude. Les premiers résultats obtenus grâce à ces plans peuvent toujours être complétés par des nouvelles expériences permettant d'atteindre le degré de précision et d'information recherché (Goupy 1997).

Ce plan peut être utilisé quand l'expérimentateur a déjà déterminé les k facteurs soupçonnés influents sur le phénomène étudié ainsi que leurs limites de variations appelées : niveau bas et niveau haut.

Ce plan n'est pas possible que lorsque l'on peut réaliser les essais en combinant tous les facteurs à leurs deux niveaux (Nigam, Pillai, Baruah 1981).

3.8 Construction des plans factoriels complets a deux niveaux

3.8.1 Matrice d'expérience

La matrice d'expériences est le tableau qui récapitule l'ensemble des essais et il indique le nombre d'expériences à réaliser avec la façon de faire varier les facteurs et l'ordre dans le quel il faut réaliser les expériences.

Ce tableau est donc composé des nombres (+1) et (-1) (Gujarati 2004).

Plus généralement la matrice d'expérience comporte k colonnes pour les facteurs principaux et 2^k lignes. Elle se construit comme suit :

- Colonne du premier facteur : alternance -1 et +1 ;
- Colonne du deuxième facteur : alternance -1 et +1 de 2 en 2 ;
- Colonne du troisième facteur : alternance -1 et +1 de 4 en 4 ;
- Colonne du quatrième facteur : alternance -1 et +1 de 8 en 8 ;

Et ainsi de suite pour un nombre plus élevé de facteurs (Goupy 2001).

Dans le cas où l'on ajoute à droite de la matrice d'expérience une colonne indiquant les réponses obtenues pour chaque essai, on obtient la matrice d'expériences et des réponses» (Goupy 2001).

3.9 Analyse statistique des résultats (Gujarati 2004)

Un test statistique compare toujours deux hypothèses. La première est appelée hypothèse nulle et notée H_0 . La seconde est appelée hypothèse alternative et notée H_1 . A l'issue du test, on aboutit à l'une des conclusions suivantes :

- Acceptation de H_0 et par conséquent rejet de H_1
- Rejet de H_0 et acceptation de H_1 .

On appelle seuil du test (noté α), la probabilité d'erreur de première espèce, il correspond à la probabilité de rejeter H_0 à tort, à cette erreur on associe un intervalle de confiance au seuil $1 - \alpha$.

En pratique, on se donne généralement une limite supérieure du risque de première espèce, le plus souvent 5%, 1% ou 0,1%. Cette limite est aussi le niveau de signification du test, qui permet de définir la condition de rejet de l'hypothèse nulle.

Au cours de cette étude on a opté pour un α de 0,05.

3.9.1 Coefficient de détermination (R^2 , R^2 ajusté)

Le coefficient de détermination R^2 , est à la fois la fraction des variations de la réponse expliquée par le modèle et un indice de la qualité de la régression :

$$R^2 = \frac{SCE}{SCT} = 1 - \frac{SCR}{SCT} \quad \text{Éq 1}$$

Soit SCT la somme des carrés totale, c'est-à-dire la somme des carrés des écarts entre les mesures de la réponse et leur moyenne :

$$SCT = \sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2 \quad \text{Éq 2}$$

Cette somme peut être décomposée en deux sommes, SCE, la somme des carrés due à la régression ou variation expliquée par le modèle et SCR, la somme des carrés des résidus ou variation inexpliquée par le modèle :

$$SCT = SCE + SCR \quad \text{Éq 3}$$

Tel que :

$$SCE = \sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2 \quad \text{Éq 4}$$

$$SCR = \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad \text{Éq 5}$$

$R^2 = 1$, indique un ajustement parfait, par contre un R^2 qui vaut 0 indique l'absence de relation entre la variable dépendante et la variable explicative.

Cependant, dans le contexte de la régression multiple, cela pose le problème de la sur-paramétrisation du modèle. Plus l'on ajoute de variables explicatives, plus le R^2 augmente. Pour éviter ce phénomène, on calcule le coefficient de détermination ajusté

$$R_{ajustée}^2 = 1 - \frac{\frac{SCR}{n-p}}{\frac{SCT}{n-1}} \quad \text{Éq 6}$$

n : le nombre des expériences réalisés

p : le nombre de coefficient du modèle proposé

La qualité du modèle sera donc d'autant meilleure que $R_{ajustée}^2$ sera proche de 1. (Gujarati 2004; Banerjee et al. 2001).

3.9.2 Analyse statistique des coefficients (Test de Student)

Les différents paramètres du modèle peuvent aussi être analysés statistiquement.

L'hypothèse nulle (H_0) est alors étudiée pour chacun des coefficients, selon laquelle ceux-ci sont nuls. Pour ce faire, la statistique t_{obs} qui dépend de l'estimation de l'écart type de a_i , $\sigma(a_i)$ est alors calculée :

$$t_{obs} = \frac{|a_i|}{\sigma(a_i)} \quad \text{Éq 7}$$

Pour réaliser ce test au seuil α , il faut comparer la valeur de t de Student avec la valeur tabulée d'un Student à $(n - p)$ degrés de liberté.

On utilise une table de Student à $(n - p)$ degrés de liberté, α étant choisi, on lit dans cette table de Student la valeur t tabulée ($\alpha/2$, $n - p$). On rejette H_0 lorsque $t_{obs} > t_{crit}$.

Si l'hypothèse H_0 est acceptée, cela veut dire que l'effet en question n'est pas, au risque de 0,05, significativement différent de « 0 » et donc que la variable qui lui est associée n'a pas d'influence sur la réponse. (Gujarati 2004).

3.9.3 Test de Fisher

L'objectif de l'analyse globale des résultats est de définir la qualité descriptive du modèle au moyen d'un tableau d'analyse de la variance (tableau ANOVA).

On calcule le ratio :

$$F_{obs} = \frac{SCE / p-1}{SCR / n-p} \quad \text{Éq 8}$$

En pratique, le modèle utilisé contient un terme constant a_0 , correspondant à la moyenne des réponses mesurées. Cette composante n'étant d'aucun intérêt dans l'analyse de la variance, elle est supprimée et donc on prend $(p-1)$ degré de liberté pour le modèle de régression.

Pour réunir ces informations, on utilise le tableau de variance suivant :

Analyse de la variance (ANOVA)

Tableau 2: Tableau de variance

| Source de variation | Degré de liberté | Variation | Carré moyen | Fisher |
|---------------------|------------------|--|--|---|
| Régression | $p-1$ | $\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2$ | $\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2 / p - 1$ | $\frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2 / p - 1}{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 / n - p}$ |
| Résiduelle | $n-p$ | $\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2$ | $\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 / n - p$ | |
| Totale | $n-1$ | $\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2$ | | |

On note $F(\alpha, p - 1, n - p)$ la valeur tabulée au seuil α d'une loi de Fisher-Snedecor à $(p - 1)$ et $(n-p)$ degrés de liberté.

On pose l'hypothèse H_0 , que l'ensemble des paramètres ont une valeur égale à «0» et on compare la vraisemblance de cette hypothèse à l'hypothèse alternative H_1 dans le cadre de laquelle les paramètres ont la valeur obtenue après estimation. On retient naturellement l'hypothèse la plus vraisemblable sur la base d'un test statistique.

L'hypothèse (H_0) est rejetée avec probabilité α si : $F_{obs} > F(\alpha, p-1, n-P)$ (Gujarati 2004)

Chapitre 2 :

Matériels et Méthodes

1 Objectif

L'objectif consiste en l'application d'un plan factoriel complet pour modéliser le traitement des boues d'une station de production pétrolière par oxydation Fenton-like comportant 3 facteurs (teneur en peroxyde d'hydrogène H₂O₂, (Le Fer (Fe) et le cuivre (Cu)) et l'éthylène diamine tétra-acétique l'EDTA) et une réponse (le taux d'enlèvement des hydrocarbures pétroliers) et également l'étude des principaux effets de ces variables ainsi que les interactions entre eux.

2 Matériels et méthodes

2.1 Les boues

Les boues utilisées ont été prélevées des réservoirs de stockage de pétrole brut de la raffinerie de Sidi Rezine située à Baraki Alger en février 2023. Avant tout traitement elles sont homogénéisées puis séchées à l'étuve à 105°C pendant 24h.

2.2 Caractérisation de la boue

- **Le potentiel hydrogène**

Conformément à la norme **NF ISO 10 390**, la détermination du pH de la boue implique la préparation d'une suspension boue/eau distillée (1/10). Pour ce faire, 2 grammes de boue sont mélangés avec 20 millilitres d'eau distillée, puis le pH du surnageant est mesuré à l'aide d'un pH-mètre après agitation et décantation.

- **Dosage du Fer**

La quantité du Fer dans l'échantillon de boue a été déterminée par Spectrophotomètre UV/VIS (HACH) après une préparation impliquant une calcination, un traitement avec de l'acide sulfurique, une dilution avec de l'eau distillée, et l'ajout d'un réactif avant la lecture.

- **Dosage du Cuivre**

La quantité du Cuivre dans l'échantillon de boue a été déterminée par Spectrophotomètre UV/VIS (HACH) après une préparation impliquant une calcination, un traitement avec de l'acide sulfurique, une dilution avec de l'eau distillée, et l'ajout d'un réactif avant la lecture.

- **Taux d'hydrocarbures**

Les hydrocarbures contenus dans la boue ont été extraits à l'aide d'ultrason à 40°C en utilisant du dichlorométhane par la méthode de bi-lavage. Après filtration du mélange (dichlorométhane + extrait), la quantité totale d'hydrocarbures (TPH) a été déterminée en pesant l'extrait obtenu après évaporation du solvant à l'aide d'un rotavapor.

2.3 Oxydation avancée de la boue

La partie expérimentale de notre étude s'est déroulée au laboratoire de la raffinerie d'Alger, appartenant à la SONATRACH. Les essais ont été réalisés à l'échelle de microcosme en conditions abiotiques. Nous avons utilisé des échantillons de boue pesant 100 g pour nos essais qui ont été introduits dans des erlenmeyers de 250 ml, et nous avons ajouté 2% de chlorure de mercure HgCl_2 (Nam et al., 2001), afin de les stériliser et éliminer toute activité biologique. Par la suite, nous avons procédé à l'ajout des réactifs appropriés pour le procédé d'oxydation avancée, notamment du fer, du cuivre, du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et de l'EDTA. Le peroxyde de dihydrogène (H_2O_2) a été utilisé comme agent oxydatif principal, tandis que le fer et le cuivre ont agi en tant que catalyseurs pour la réaction. L'EDTA a été introduit pour empêcher la précipitation des métaux en milieu neutre. Les quantités de réactifs ajoutées ont été déterminées en fonction des études antérieures sur le traitement des sols par oxydation Fenton-Like (Ouriache et al. 2019), afin de garantir des conditions optimales. Après avoir laissé la réaction se dérouler pendant 24 heures, nous avons arrêté la réaction en ajoutant 1 g de thiosulfite de sodium Na_2SO_3 pour neutraliser les réactifs restants.

2.4 Choix des catalyseurs

Dans le choix des catalyseurs pour cette étude, plusieurs critères ont été pris en compte, notamment la solubilité du catalyseur après neutralisation, sa capacité à induire des effets de coprécipitation, sa toxicité et son activité catalytique dans les conditions de la réaction de Fenton-Like.

Le fer a été retenu en raison de sa faible solubilité après neutralisation, de sa capacité à induire des effets de coprécipitation et de son absence de toxicité. Ces caractéristiques font du fer un catalyseur essentiel dans les associations étudiées. De plus, l'activité catalytique du fer est bien établie dans les conditions habituelles de la réaction de Fenton, ce qui justifie davantage son choix.

Selon les études antérieures, certains métaux lourds et métaux toxiques tels que le chrome ont été exclus a priori en raison de leurs impacts négatifs connus. Les métaux Fe, Cu, Mn, Co et Ni ont été choisis pour l'étude, mais le nickel est principalement utilisé à des fins comparatives. Le cobalt est testé dans le but de mieux comprendre les systèmes catalytiques actifs, cependant, en raison de ses préoccupations écologiques, il est peu probable que ce catalyseur soit utilisé à grande échelle dans l'industrie.

Les métaux classiques, tels que le fer et le cuivre, répondent aux critères établis, à condition que leur séparation après réaction permette de respecter les normes de rejet. Bien que

le cuivre ait une perception légèrement négative, il a été retenu en raison de ses propriétés catalytiques favorables (Falcon et al. 2005).

2.5 Synergie catalytique

Dans une étude précédente, différentes combinaisons de sels métalliques ont été évaluées pour déterminer les effets de synergie catalytique dans le mécanisme réactionnel.

Le choix du rapport Fe/Cu s'est avéré particulièrement intéressant dans cette étude. Lorsqu'ils ont utilisé uniquement le fer, le pourcentage d'abattement du carbone organique total (COT) était de 2%. En revanche, l'utilisation du cuivre seul a conduit à un abattement de 16%. Cependant, lorsque le rapport Fe/Cu a été appliqué, l'abattement des COT est devenu encore plus significatif, atteignant 28%. Ces résultats démontrent clairement l'effet positif de la combinaison de ces deux catalyseurs dans la réaction d'oxydation des composés organiques (Falcon et al. 2005).

2.6 Conception factorielle

Afin d'optimiser et prédire le processus de type Fenton-Like, une approche expérimentale factorielle a été utilisée pour étudier les effets principaux de la teneur en H₂O₂, en fer et cuivre totaux et en EDTA, ainsi que les interactions entre eux. Les expériences ont été planifiées selon un plan factoriel complet (2ⁿ) comprenant trois facteurs, d'où le nombre d'expériences étant égal à 2³. Chacun ayant deux niveaux distincts (-1) et (+1).

Le **Tableau 3** présente les plages de variation des variables indépendantes. Les niveaux bas, centraux et haut de chaque facteur indépendant ont été conçus respectivement à -1, 0 et +1.

Tableau 3: Facteurs et niveaux codés pour la conception de l'expérience

| Variables indépendantes (mol/kg boue séchée) | Facteurs | Niveaux codés | | |
|--|----------------|---------------|---------|--------|
| | | -1 | 0 | +1 |
| H ₂ O ₂ | X ₁ | 0,1025 | 0,205 | 0,3075 |
| Fe/Cu | X ₂ | 1 | 1 | 1 |
| Fe | / | 0,0205 | 0,05125 | 0,082 |
| Cu | / | 0,0205 | 0,05125 | 0,082 |
| EDTA | X ₃ | 0,0205 | 0,05125 | 0,082 |

Les expériences ont été organisées et menées en utilisant une matrice d'expériences, écrites en variables codées, comme décrit dans le **Tableau 3**, dans le but de modéliser

l'élimination des hydrocarbures pétroliers totaux des boues de stockage (TPHs) (Réponse Y) dans le domaine d'étude prédéfini. Pour évaluer la significativité statistique des effets et des interactions, deux points centraux ont été réalisés. Les rendements d'élimination des TPHs par oxydation de type Fenton-like ont été ajustés à l'aide d'un modèle polynomial du premier ordre reliant la variable de réponse Y aux variables $X_i = 1, 2, 3$, telles que définies dans l'équation(Eq 18) . Les coefficients du modèle ont été déterminés à l'aide du logiciel d'analyse statistique JMP 8.0.

$$Y = 35,43 + 7,30625X_1 - 8,98875X_2 - 0,81875X_3 - 0,86375X_1X_2 + 11,75625X_1X_3 + 4,96125X_2X_3 - 2,76375X_1X_2X_3 \quad (18)$$

Les variables $X_i = 1, 2, 3$ représentent les valeurs codées des teneurs en peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) ($0,1025 + 0,1025x_1$ (mole/kg boue séchée)), en rapport fer/cuivre (Fe/Cu) ($1 + 0x_2$ (mole/kg boue séchée)) et en acide éthylène diamine tétra-acétique (EDTA) ($0,05125 + 0,03075x_3$ (mole/kg boue séchée)).

Tableau 4: Résultats expérimentaux de plan factoriel complet 2^3

| Numéro d'expérience | Type de point | X_1 | X_2 | X_3 | Réponse Y(%) |
|---------------------|---------------|-------|-------|-------|--------------|
| 01 | Factoriel | -1 | -1 | -1 | 55,80 |
| 02 | Factoriel | +1 | -1 | -1 | 43,10 |
| 03 | Factoriel | -1 | +1 | -1 | 24,10 |
| 04 | Factoriel | +1 | +1 | -1 | 19,00 |
| 05 | Factoriel | -1 | -1 | +1 | 15,20 |
| 06 | Factoriel | +1 | -1 | +1 | 60,58 |
| 07 | Factoriel | -1 | +1 | +1 | 14,40 |
| 08 | Factoriel | +1 | +1 | +1 | 45,27 |
| 09 | Centre | 0 | 0 | 0 | 38,50 |
| 10 | Centre | 0 | 0 | 0 | 38,35 |

Chapitre 3:

Résultats et Discussion

1 Régression du modèle et tests statistiques

Le graphique de comparaison entre les réponses expérimentales et les prévisions (**Figure(3)**) a révélé que les coefficients de corrélation au carré R^2 et R^2 ajusté étaient respectivement de 0,99092 et 0,959139. Seulement 3.2% de la variance totale n'a pas pu être expliquée par le modèle utilisé. Les valeurs élevées de ces deux coefficients, ainsi que leur concordance significative, indiquent une excellente qualité descriptive du modèle.

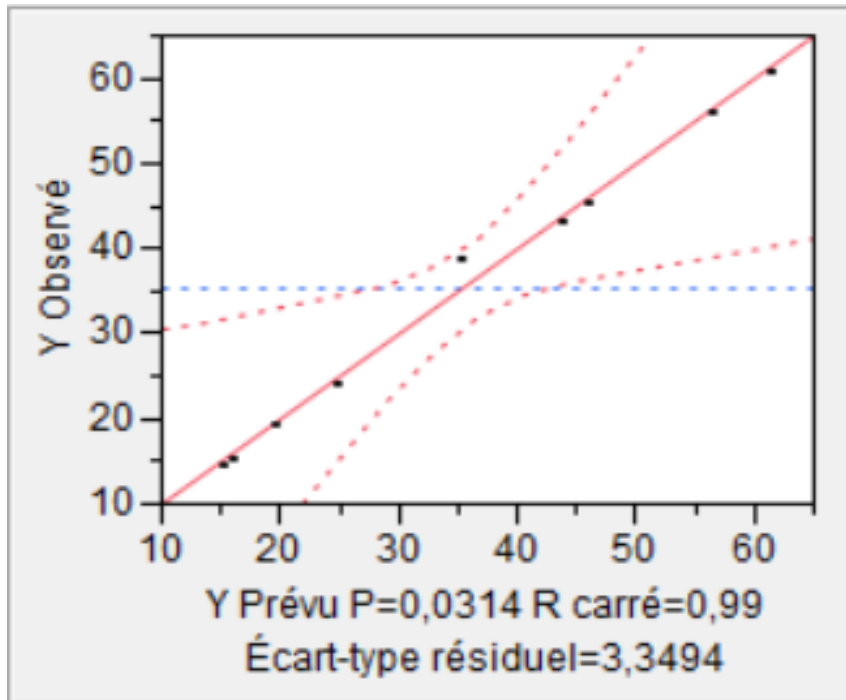


Figure 3: Comparaison entre les réponses estimées et expérimentales

La signification des coefficients de régression dans l'équation (**Eq 18**) a été évaluée à l'aide du test t de Student. Un effet est considéré comme significatif si la valeur absolue de la statistique t associée est supérieure à la valeur critique de Student lue sur la table de Student pour un niveau de confiance de 95% ($\alpha=5\%$) et (n-p) degrés de liberté ($t\text{-crit}(0,05 ; 2) = 4,303$).

n : le nombre des expériences réalisés 10

p : le nombre de coefficient du modèle proposé 8

| dll/ α | 0.5 | 0.4 | 0.3 | 0.2 | 0.1 | 0.05 | 0.02 | 0.01 | 0.005 | 0.002 | 0.001 |
|---------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1 | 1.000 | 1.376 | 1.963 | 3.078 | 6.314 | 12.71 | 31.82 | 63.66 | 127.3 | 318.3 | 636.6 |
| 2 | 0.816 | 1.088 | 1.386 | 1.886 | 2.928 | 4.303 | 6.965 | 9.925 | 14.09 | 22.33 | 31.60 |
| 3 | 0.765 | 0.978 | 1.250 | 1.638 | 2.353 | 3.182 | 4.541 | 5.841 | 7.453 | 10.21 | 12.92 |
| 4 | 0.741 | 0.941 | 1.190 | 1.533 | 2.132 | 2.776 | 3.747 | 4.604 | 5.598 | 7.173 | 8.610 |
| 5 | 0.727 | 0.920 | 1.156 | 1.476 | 2.015 | 2.571 | 3.365 | 4.032 | 4.773 | 5.893 | 6.869 |

Figure 4: la valeur de t_{crit} lue sur la table de Student

Une autre approche consiste à examiner la valeur de probabilité (valeur p) pour chaque terme du modèle, qui doit être inférieure ou égale au seuil p de 0,05. Les résultats de ces tests, basés sur l'analyse des valeurs t et p (**Tableau 5**), ont révélé que 4 coefficients (a_3 , a_{12} , a_{23} et a_{123}) pour la réponse Y ne sont pas statistiquement significatifs.

Tableau 5: L'analyse des coefficients du modèle de la réponse Y

| Coefficients | Valeurs | Écart-type | Valeur "t" | Valeur "p" |
|--------------|----------|------------|------------|------------|
| a_0 | 35.43 | 1.059758 | 33.45* | 0.0009* |
| a_1 | 7.30625 | 1.184175 | 6.17* | 0.0253* |
| a_2 | -8.98875 | 1.184175 | -7.59* | 0.0169* |
| a_3 | -0.81875 | 1.184175 | -0.69 | 0.5608 |
| a_{12} | -0.86375 | 1.184175 | -0.73 | 0.5416 |
| a_{13} | 11.75625 | 1.184175 | 9.93* | 0.0100* |
| a_{23} | 4.96125 | 1.184175 | 4.19 | 0.0525 |
| a_{123} | -2.76375 | 1.184175 | -2.33 | 0.1448 |

Ces conclusions ont également été confirmées par le diagramme de Pareto, qui présente les effets et interactions estimés par ordre décroissant d'importance, avec une ligne verticale représentant l'intervalle de confiance à 95%.

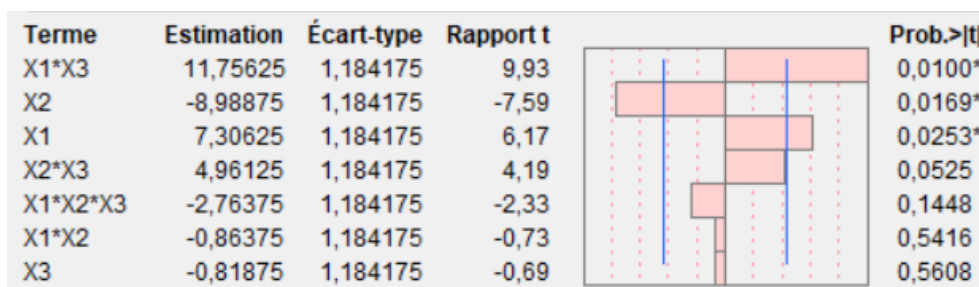


Figure 5: Test de Pareto Chart

Les différents tests de signification ont indiqué que seule la variable X_1 , X_2 et l'interaction X_1X_3 ont une influence significative sur l'efficacité d'élimination des TPHs des boues de stockage (variable de réponse Y).

Par conséquent, le modèle a été ajusté en ne considérant que les effets linéaires et les interactions qui ont démontré une influence significative (**Eq 19**).

$$Y = 35,43 + 7,30625X_1 - 8,98875X_2 + 11,75625X_1X_3 \quad (19)$$

Afin de vérifier la signification des variables retenues dans le modèle, un test de Fisher a été effectué. L'analyse de variance (ANOVA) a révélé un ratio de la somme des carrés de la régression élevé par rapport à la somme des carrés résiduels (**Tableau 6**), ce qui se traduit par une valeur de Fisher ($F = 31.1798$) bien supérieure à la valeur critique ($F_{0,05; 7; 2} = 19,35$).

Ces résultats indiquent une bonne adéquation du modèle de régression aux données expérimentales avec un niveau de confiance de 95%.

| | | | | | | | | | | | | | |
|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| n_1 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 12 | 15 | 20 |
| n_2 | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | 161 | 199,5 | 215,7 | 224,6 | 230,2 | 234 | 235,8 | 239 | 240,5 | 241,9 | 243,9 | 245,9 | 248 |
| 2 | 18,5 | 19 | 19,16 | 19,25 | 19,3 | 19,33 | 19,35 | 19,4 | 19,38 | 19,4 | 19,41 | 19,43 | 19,45 |
| 3 | 10,1 | 9,55 | 9,28 | 9,12 | 9,01 | 8,94 | 8,89 | 8,85 | 8,81 | 8,79 | 8,74 | 8,7 | 8,66 |
| 4 | 7,71 | 6,94 | 6,59 | 6,39 | 6,26 | 6,16 | 6,09 | 6,04 | 6 | 5,96 | 5,91 | 5,86 | 5,8 |
| 5 | 6,61 | 5,79 | 5,41 | 5,19 | 5,05 | 4,95 | 4,88 | 4,82 | 4,77 | 4,74 | 4,68 | 4,62 | 4,56 |

Figure 6: la valeur de F_{crit} lue sur la table de Fisher

Tableau 6: Analyses de la variance (ANOVA)

| Source de variation | Degrés de liberté | Somme des carrés | Carrée moyen | FISHER |
|---------------------|-------------------|------------------|--------------|-------------------------------------|
| Modèle | 8 | 2448.4565 | 349.779 | 31,1798 Prob>F 0.0314* |
| Résidus | 2 | 22.4363 | 11.218 | |
| Totale | 10 | 2470.8928 | | |

2 Effets moyens des facteurs et des interactions

L'analyse du modèle ajusté présenté dans l'équation (**Eq 19**) a révélé que la quantité de H_2O_2 (X_1) et le rapport molaire Fe /Cu (X_2) sont les facteurs clé qui influencent d'une manière directe l'efficacité d'élimination des TPHs dans les boues (réponse Y). De plus, le signe positif du coefficient a_1 (**Eq 19**) du X_1 indique que l'efficacité d'élimination des TPHs augmente considérablement avec une augmentation de la quantité de H_2O_2 . Des tendances similaires ont été rapportées dans la littérature (**Flotron et al., 2005 ; Goi et al., 2006 ; Watts et al., 2002**).

Tandis que les résultats des travaux de **Ouriache et al. (2019)** dans le cas d'un sol pollué par les hydrocarbures pétroliers ont montré que l'excès de peroxyde d'hydrogène réduit l'efficacité de l'oxydation des TPHs et inhibe le processus Fenton-Like pour un rapport molaire 20/1 dans le cas d'une étude paramétrique et ce même rapport et dans les mêmes conditions dans le cas d'une conception factorielle a donné un rendement d'élimination optimale des hydrocarbures avec une valeur de 79,25%.

La quantité optimale de H_2O_2 pour une oxydation efficace varie en fonction de la réactivité des composés organiques vis-à-vis du radical OH. De nombreuses études ont enregistré des valeurs optimales des rapports H_2O_2/Fe compris entre 5/1 et 25/1 (**Jorfi et al., 2013**).

D'autres résultats de **Valderrama et al. (2009)** ont obtenu une diminution de 80% lorsque le rapport H_2O_2/Fe augmente de 10/1 à 40/1.

Inversement, le coefficient a_2 du facteur X_2 est négatif, cela signifie que l'efficacité d'élimination des TPHs des boues de stockage augmente avec la diminution de la quantité du catalyseur, à savoir le fer et le cuivre zéro valent. Ces résultats corroborent ceux de **Lu et al. (2010a)** qui ont montré que l'excès de métal, soit le fer entraîne une consommation improductive des radicaux hydroxyles, et également des réactions secondaires indésirables qui augmentent le balayage des radicaux OH (**Yap et al., 2011**). Par contre les résultats d'une étude paramétrique de processus Fenton-like dans le cas d'un traitement d'un sol pollué par les hydrocarbures pétroliers (**Ouriache et al., 2019**) montre que l'ajout du catalyseur (métal) améliore l'efficacité du traitement de façon non significative, cela pourrait être attribué aux performances du métal zéro valent (Fer, cuivre). Et il pourrait également être attribué à la sorption d'espèces de fer, cuivre sur des composés organiques de la boue, qui est d'autant plus important que le pH soit élevé. Ceci rend les espèces métalliques moins disponibles pour l'activation de la réaction Fenton.

La teneur en EDTA (X_3) n'a pas d'influence directe sur la réponse Y, mais son impact résulte d'effets d'interaction significatifs avec d'autres facteurs au niveau de confiance 95%, comme indiqué dans la (figure 7). Les courbes représentant les effets d'interaction ont révélé une non-parallélisme entre les niveaux -1 et +1, ce qui confirme l'existence d'une interaction entre ces facteurs. En revanche, les lignes parallèles indiqueraient une absence d'interaction entre les facteurs.

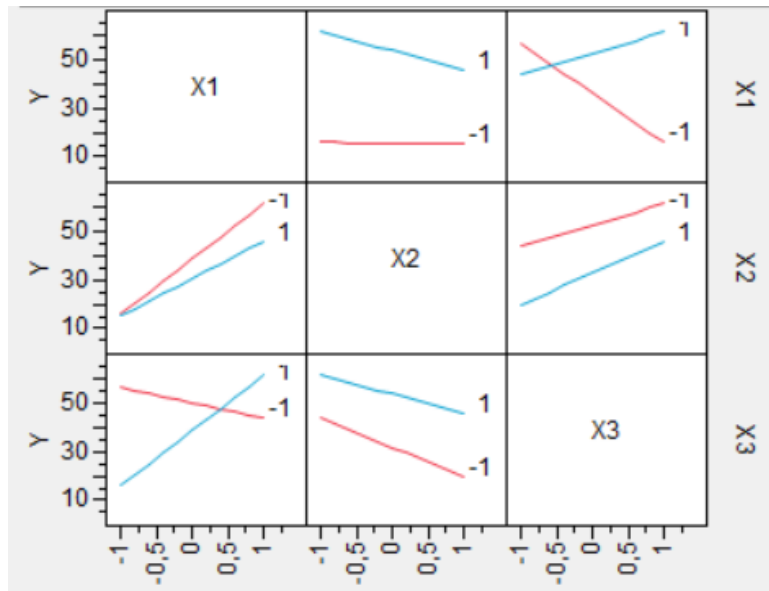


Figure 7: Les effets d'interaction sur l'efficacité de dégradation des TPHs

Un effet d'interaction important a été observé entre les facteurs H₂O₂-EDTA (X₁X₃). Le signe positif du coefficient d'effet d'interaction (+11,75625) signifie que l'efficacité de l'élimination des TPHs des boues de stockage augmente avec l'augmentation de H₂O₂ lorsque la teneur en EDTA est élevée. Ces résultats sont accord avec ceux de **Vicente et al. (2011)** qui ont trouvé que l'EDTA améliore l'efficacité de l'oxydation Fenton-like à un pH neutre. En effet, il favorise l'extraction du métal lié et par conséquent, augmente l'activité catalytique et également la disponibilité de contaminants pour les réactifs Fenton (**Viisimaa t al.,2013**). Cette augmentation de l'efficacité d'élimination des TPHs pourrait également être attribuée à la modification de la charge de surface ou de l'état d'oxydation du métal, ce qui permettrait d'améliorer le potentiel catalytique de ce dernier.

De la même manière, une surface de réponse a été construite pour estimer l'efficacité d'élimination des TPHs après 24h de traitement en fonction de la variable significative et les interactions.

La **Figure 8**, monte le graphique de surface de la réponse Y (élimination des TPHs des boues de stockage après 24h) par rapport aux niveaux de H₂O₂ et EDTA pour une teneur en Fe/Cu fixée au niveau zéro, illustre et met en évidence l'effet d'interaction important de H₂O₂-EDTA (X₁X₃). Une augmentation de la teneur en H₂O₂ et en EDTA favorise l'efficacité de l'oxydation Fenton-like, et par conséquent la dégradation des TPHs des boues de stockage.

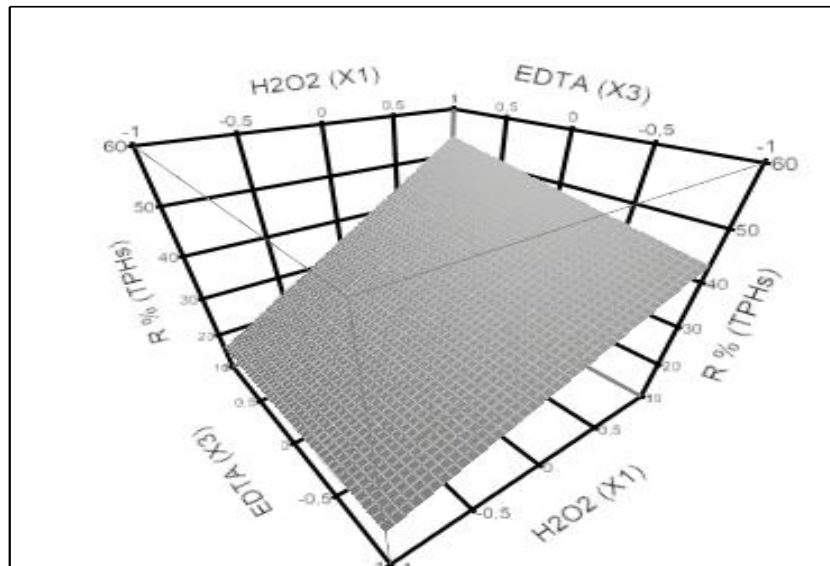


Figure 8: Représentation graphique en surface de l'effet des teneurs en H₂O₂ et EDTA sur l'efficacité d'élimination des TPHs des boues de stockage après 24h

La fonction de désirabilité est généralement utilisée pour optimiser les indicateurs de performances multiples d'un processus donné. Les valeurs de la fonction de désirabilité individuelle (D) sont comprises entre 0 et 1 et reflètent le degré de satisfaction pris par un indicateur de performance (réponse Y).

La valeur D de 0 est attribuée lorsque les facteurs conduisent à une réponse inacceptable ($Y < Y_{min}$). Et celle de 1 lorsque la réponse présente la performance maximale souhaitée ($Y > Y_{max}$) pour les facteurs considérés, Où Y_{min} et Y_{max} sont respectivement les valeurs minimale et maximale de la réponse et s est le facteur modifiant l'importance d'une augmentation de la réponse Y pour la désirabilité individuelle considérée (Colombo et al., 2013 ; Xie et al., 2016).

La recherche des conditions de fonctionnement optimales conduisant à l'optimisation de l'élimination des TPHs des boues de stockage après 24h, à partir du modèle précédemment établi, a été réalisée à l'aide du profileur de réponse (Figure 9) dont la valeur de désirabilité proche de 1 correspond aux valeurs maximales des rendements d'élimination du TPHs des boues de stockage.

Plus la fonction de désirabilité tend vers 1; la réponse représente une performance maximale pour les facteurs considérés. La fonction de désirabilité augmente de manière significative avec l'augmentation de la teneur en H₂O₂ et EDTA et la diminution de la teneur en métaux (Fe /Cu).

L'efficacité optimale d'élimination des TPHs des boues de stockage après 24h de traitement était de $61 \pm 14.2\%$ ce qui correspond à une désirabilité maximale de 0,92; elle a été obtenue pour les conditions suivantes :

De 0,3075, 0,0205/0,0205, 0,082 mole/kg de boues séchées sec de H₂O₂, Fe /Cu et d'EDTA correspondant respectivement à un rapport molaire H₂O₂/(Fe/Cu)/EDTA de 20/1/4. La dose optimisée de H₂O₂ était en bon accord avec les niveaux de H₂O₂ plus élevés prévus dans d'autres travaux (**Goi et Trapido., 2004 ; Watts et al., 2002**).

Une augmentation de la quantité de H₂O₂ favorise l'augmentation des radicaux OH, par conséquent, le rendement de l'élimination des hydrocarbures pétroliers. **Pardo et al. (2014)** ont noté que l'augmentation de la quantité de H₂O₂ de simple à double améliore l'efficacité de l'élimination du TPHs dans le cas de sols pollués par un mélange de biodiesel et de diesel. **Mater et al. (2007) et Villa et al. (2008)** ont également observé une amélioration de l'efficacité de la dégradation des composés organiques pour des concentrations élevées en H₂O₂. De même pour la teneur en métaux (fer et cuivre) la valeur optimale montre que les quantités qui existent déjà dans la boue étaient suffisantes pour catalyser le peroxyde d'hydrogène, ces résultats corroborent ceux de **Goi et al. (2006) ; Yap et al. (2011) et Ouriache et al. (2019)** qui ont démontré dans le domaine de traitement des sols, que les métaux présents naturellement dans le sol peuvent catalyser le H₂O₂ et favorisent l'oxydation des contaminants organiques à pH dans le domaine de neutralité. En outre une quantité élevée des métaux entraîne également une consommation improductive des radicaux hydroxyles (**Lu et al., 2010a**) et des réactions secondaires indésirables qui augmentent le balayage des radicaux OH (**Yap et al., 2011**). De même, l'augmentation de l'efficacité d'élimination des TPHs avec l'augmentation de la teneur en EDTA, ceci permet l'amélioration du potentiel catalytique des métaux.

L'utilisation du plan factoriel à deux niveaux a permis de déterminer et d'optimiser les facteurs et interactions potentiellement influents et de fournir un modèle de prévision du processus d'oxydation de la Fenton-like dans le domaine d'étude établi. Les métaux endogène (Fer et cuivre) étaient suffisant pour catalyser le H₂O₂ et améliorer l'oxydation des TPHs jusqu'à 61,32875 pour un rapport molaire H₂O₂/ (fer/cuivre) endogène/EDTA de 20/1/4 correspondant à 0.3075 mol/kg de boues séchées de H₂O₂ et 0.05125 mol/kg de boues séchées de fer et cuivre endogène et 0.05125 mol/kg de boues séchées d' EDTA. La fonction de désirabilité a mis en évidence que l'efficacité d'élimination maximale était attendue avec une désirabilité de 0,92 dans des conditions optimales.

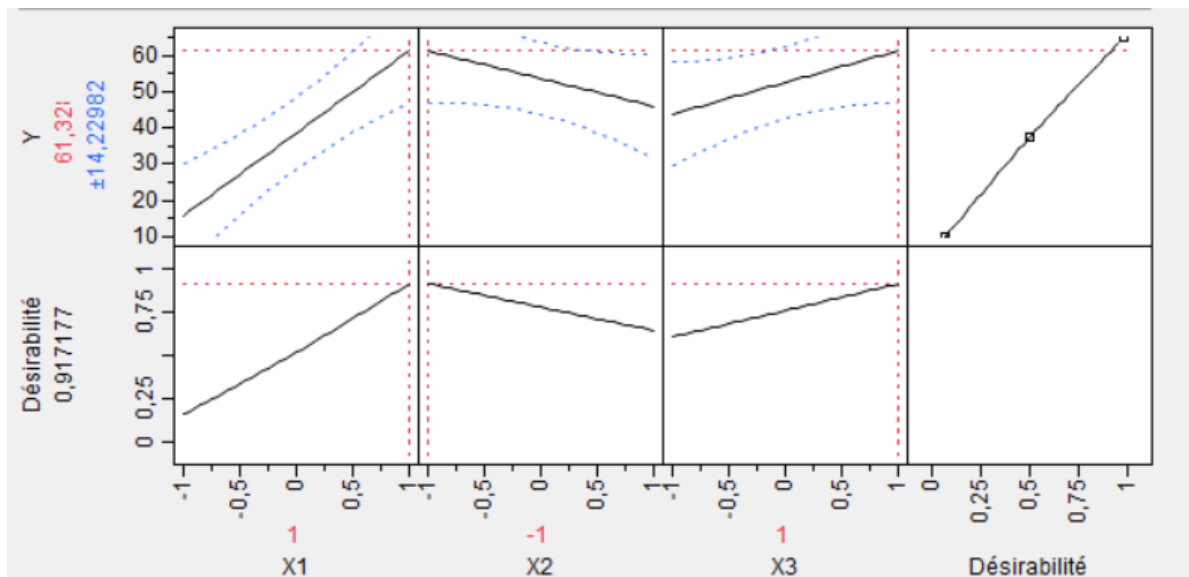


Figure 9: Facteurs optimaux de traitement par fonction de désirabilité pour une élimination maximale des TPHs

3 Analyse infrarouge après 24h

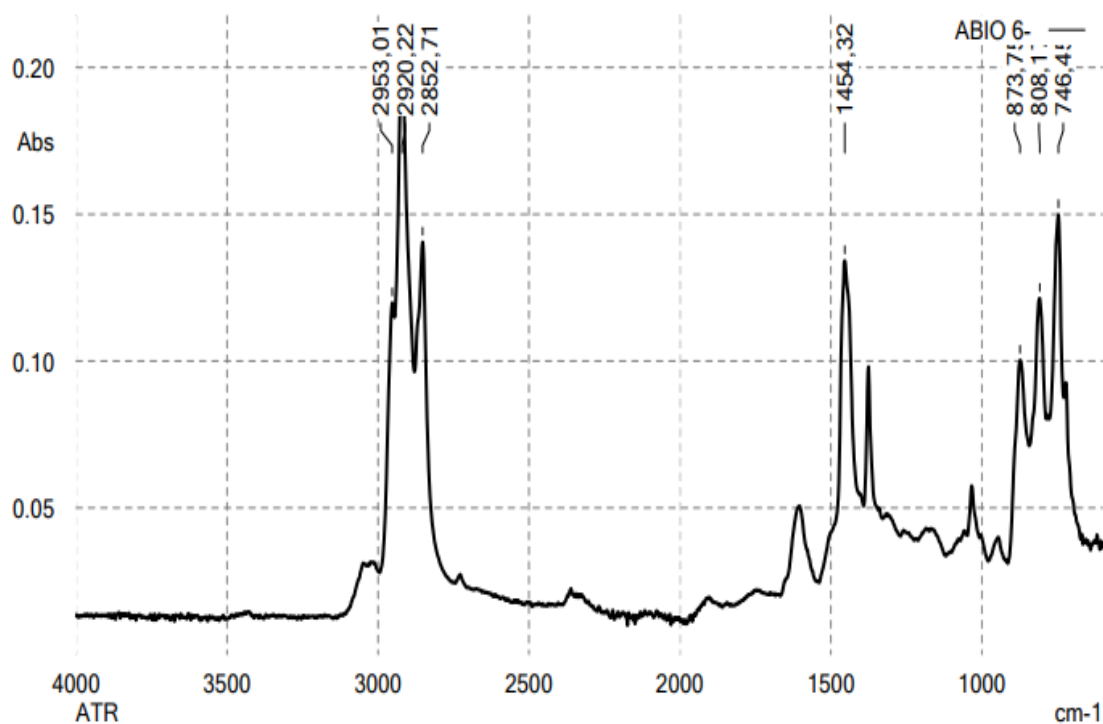


Figure 10 : Analyse par spectroscopie IR après 24h de traitement par oxydation Fenton-like correspondant au H₂O₂/(Fe/Cu)/EDTA

L'application de traitement par oxydation Fenton-like, nous a permis d'éliminer 61% d'hydrocarbures des boues de stockage après 24 heures de traitement. Ce rendement est relativement faible par rapport à d'autres travaux, ceci nous a mené à faire une analyse spectroscopique IR pour l'échantillon correspondant au rapport molaire optimal (20/1/4) afin d'avoir une idée sur la fraction d'hydrocarbures qui n'a pas été dégradé.

La figure (10) met en évidence des pics appartenant à un intervalle de 2852,71 à 2953,01 cm^{-1} à correspondant à des étirements C-H, ceci montre que les hydrocarbures qui n'ont pas été dégradé par le procédé Fenton-like sont des aliphatiques (alcane, alcène ou aromatique), mais comme $\nu_{\text{CH}} < 3000 \text{ cm}^{-1}$, il s'agit d'alcane non cycliques.

Ce type d'hydrocarbures ont une cinétique de dégradation qui est inversement proportionnelle à la longueur de leur chaîne (**Eriksson et al., 2003**) et l'augmentation du nombre de ramification a pour effet de diminuer leur biodégradabilité (**Tao et al., 2004**).

Les alcanes entre C_{10} et C_{20} sont des substances aisément dégradables, tandis les alcanes à chaînes plus longues entre C_{20} et C_{40} sont des solides hydrophobes difficiles à dégrader du fait de leurs faibles solubilité et biodisponibilité. Les alcanes à chaînes ramifiées sont également dégradés mais beaucoup plus lentement que ceux à chaînes linéaires (**Kanzari et al., 2012**).

Conclusion générale

En résumé, cette étude sur l'oxydation chimique par procédé d'oxydation avancée (Fenton-like) des boues d'une station de production pétrolière a abouti à des avancées significatives. En utilisant uniquement le procédé Fenton-like, nous avons réussi à déterminer les conditions optimales de traitement, notamment en ce qui concerne le rapport molaire $H_2O_2/(Fe/Cuivre)/EDTA$.

Grâce à une analyse minutieuse des facteurs et des interactions, basée sur un modèle prévisionnel du processus d'oxydation de la Fenton-Like, nous avons découvert qu'un rapport équimolaire des métaux qui existent déjà dans la boue (Fe/Cu) en se basant sur la quantité de fer endogène, pouvait catalyser le H_2O_2 et améliorer l'oxydation des hydrocarbures totaux (TPHs). Les résultats ont été remarquables, avec une augmentation significative de l'efficacité d'oxydation des TPHs, atteignant $61,32 \pm 14,23\%$ après 24h. Cette amélioration a été obtenue en utilisant un rapport molaire $H_2O_2/(Fe\text{ endogène}/Cuivre)/EDTA$ de 20/1/4, correspondant à une concentration de $0,3075\text{ mol.kg}^{-1}$ de H_2O_2 , $0,0205\text{ mol.kg}^{-1}$ de fer endogène, de cuivre et d'EDTA.

Ces résultats prometteurs ont été renforcés par une fonction désirabilité qui a souligné l'efficacité maximale obtenue dans les conditions optimales, avec une valeur de 0,92.

Ces conclusions mettent en évidence l'efficacité remarquable du procédé Fenton-like dans l'oxydation des boues de station de production pétrolière, notamment en utilisant le fer et le cuivre endogène comme catalyseurs. Cette approche permet de réduire les coûts et la dépendance à des co-facteurs externes. Il convient toutefois de noter que des études complémentaires pourraient être nécessaires pour évaluer l'impact environnemental de ce processus et explorer d'autres paramètres pouvant influencer l'efficacité de l'oxydation des TPHs.

En somme, cette recherche ouvre de nouvelles perspectives passionnantes pour l'optimisation des procédés de traitement environnemental dans l'industrie pétrolière. Elle constitue une avancée majeure dans la compréhension de l'oxydation chimique des boues de station de production pétrolière, offrant ainsi des solutions potentielles pour résoudre les défis environnementaux de ce secteur clé.

❖ **Perspectives :**

- ❖ L'utilisation d'un composite centré permettrait d'élargir l'intervalle d'étude et d'explorer de nouvelles combinaisons de facteurs pour optimiser l'efficacité du processus Fenton-like.

- ❖ L'étude du cuivre en tant que facteur indépendant et l'utilisation d'un rapport fer/EDTA avec une plus grande quantité d'EDTA pourraient améliorer les performances du traitement.
- ❖ Il est essentiel de prendre en compte le temps comme un facteur et de le limiter afin de rendre le processus Fenton-like réalisable en terrain industriel, en assurant à la fois son efficacité et son applicabilité pratique.

Références bibliographiques

BANERJEE, I. et al., 2001. Mathematical model for evaluation of mass transfer limitations in phenol biodegradation by immobilized *Pseudomonas putida*. *Journal of Biotechnology*. Vol. 87, no 3, pp. 211-223. DOI 10.1016/S0168-1656(01)00235-8.

BORDINAVE, ML, 1980. *Applied petroleum geochemistry*. Paris : 2dition thechnip.

BUXTON, George V. et al., 1988. Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$ in Aqueous Solution. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. Vol. 17, no 2, pp. 513-886. DOI 10.1063/1.555805.

CHENINI, Halima. Etude de la dégradation par voie photochimique de polluant organique « ORANGE G » en milieu aqueux homogène et hétérogène. Thèse de doctorat : Chimie analytique et physique. Constantine : Université Mentouri, 176 p.

COLOMBO, Renata et al., 2013. Application of the response surface and desirability design to the Lambda-cyhalothrin degradation using photo-Fenton reaction. *Journal of Environmental Management*. Vol. 118, pp. 32-39. DOI 10.1016/j.jenvman.2012.12.035.

Document interne de la raffinerie d'alger, 2003.

Eriksson, M, E. Soderstern, Z. Yu, G. Dalhammar, W.W. Mohn. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons at low temperature under aerobic and nitrate-reducing conditions in enrichment cultures from northern soils, *Appl. Environ. Microbiol.* 2003, vol.69, pp.275–284.

EKNER, Holly, DREIJ, Kristian et SADIKTSIS, Ioannis, 2022. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in commercial olive oils by HPLC/GC/MS – Occurrence, composition and sources. *Food Control*. Vol. 132, p. 108528. DOI 10.1016/j.foodcont.2021.108528.

Eliminatio d'un colorant orange, [sans date]. .

FALCON, M. et al., 2005. Oxydation en voie humide de la pollution organique aqueuse par le peroxyde d'hydrogène Procédé « Wet Peroxide Oxidation » (WPO®) Étude de nouveaux catalyseurs. *Revue des sciences de l'eau*. Vol. 6, no 4, pp. 411-426. DOI 10.7202/705183ar.

FERRARESE, Elisa, ANDREOTTOLA, Gianni et OPREA, Irina Aura, 2008. Remediation of PAH-contaminated sediments by chemical oxidation. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 152, no 1, pp. 128-139. DOI 10.1016/j.jhazmat.2007.06.080.

FLOTRON, Vanina et al., 2005. Removal of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons from soil, sludge and sediment samples using the Fenton's reagent process. *Chemosphere*. Vol. 59, no 10, pp. 1427-1437. DOI 10.1016/j.chemosphere.2004.12.065.

GAFFOUR, Hafida, 2011. *Eliminatio du 4-NITROPHENOL par des procédés d'oxydation avancée* [en ligne]. thèse Magister . TLEMCEM : Université Abou Bakr Belkaid. Disponible à l'adresse : <http://dspace.univ-tlemcen.dz/bitstream/112/121/1/ELIMINATION-DU-4-NITROPHENOL.pdf>

GOI, A. et TRAPIDO, M., 2004. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil: The fenton reagent versus ozonation. *Environmental Technology*. Vol. 25, no 2, pp. 155-164. DOI 10.1080/09593330409355448.

GOI, Anna, KULIK, Niina et TRAPIDO, Marina, 2006. Combined chemical and biological

treatment of oil contaminated soil. *Chemosphere*. Vol. 63, no 10, pp. 1754-1763.
DOI 10.1016/j.chemosphere.2005.09.023.

GOUPY, Jacques, 1997. Plans d'expériences. *Conception et Production*. p. 230.
DOI 10.51257/a-v2-p230.

GOUPY, Jacques, 2001. *Introduction aux plans d'expériences*. 2e éd. Paris : Dunod. Technique et ingénierie. ISBN 978-2-10-005606-4.

GOUPY, Jacques et CREIGHTON, Lee, 2006a. *Introduction aux plans d'expériences*. 3e éd. Paris : Dunod « L'Usine nouvelle ». Technique et ingénierie. ISBN 978-2-10-049744-7.

GOUPY, Jacques et CREIGHTON, Lee, 2006b. *INTRODUCTION AUX PLANS D'EXPERIENCES* [en ligne]. Dunod « L'Usine nouvelle ». Disponible à l'adresse : <https://iadji.com/wp-content/uploads/2020/08/Introduction-aux-Plans-dExperiences.pdf> [consulté le 6 juin 2023].

GUJARATI, Damodar N., 2004. Econométrie, Traduction de la 4^{ème} édition américaine par Bernard Bernier. *De Boeck, Bruxelles*.

HULING, Scott G. et al., 1998. Measurement of Hydroxyl Radical Activity in a Soil Slurry Using the Spin Trap α -(4-Pyridyl-1-oxide)- *N* - *tert* -butylnitron. *Environmental Science & Technology*. Vol. 32, no 21, pp. 3436-3441. DOI 10.1021/es970876e.

IBOUKHOULEF, Hamida. Traitement des margines des huileries d'olive par les procédés d'oxydation avancée basés sur le système Fenton-like (H₂O₂/Cu).Thèse de doctorat : Chimie des matériaux. Tizi-ouzou Université Mouloud Mammeri, 2014. 139 p.

JOHNSON, Olufemi Adebayo et AFFAM, Augustine Chioma, 2018. Petroleum sludge treatment and disposal: A review. *Environmental Engineering Research*. Vol. 24, no 2, pp. 191-201. DOI 10.4491/eer.2018.134.

JONSSON, S et al., 2006. Comparison of Fenton's Reagent and Ozone Oxidation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Aged Contaminated Soils (7 pp). *Journal of Soils and Sediments*. Vol. 6, no 4, pp. 208-214. DOI 10.1065/jss2006.08.179.

JORFI, Sahand et al., 2013. Pyrene removal from contaminated soils by modified Fenton oxidation using iron nano particles. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*. Vol. 11, no 1, p. 17. DOI 10.1186/2052-336X-11-17.

KANEL, S. R. et al., 2003. Heterogeneous Catalytic Oxidation of Phenanthrene by Hydrogen Peroxide in Soil Slurry: Kinetics, Mechanism, and Implication. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*. Vol. 12, no 1, pp. 101-117. DOI 10.1080/713610963.

KANEL, Sushil R. et al., 2004. Comparative Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Using Iron Oxide and Hydrogen Peroxide in Soil Slurries. *Environmental Engineering Science*. Vol. 21, no 6, pp. 741-751. DOI 10.1089/ees.2004.21.741.

Kanzari, F., Syakti, A.D, Asia, L., Malleret,L., Mille, G.,Jamoussi,M., Doumenq, A.P. Hydrocarbures aliphatiques, hydrocarbures aromatiques polycycliques, biphényles polychlorés, organochlorés et pesticides organophosphorés dans les sédiments de surface de l'Arc et de la lagune

- de Berre, France. Environ Sci Pollut Res.2012,vol 19,pp. 559-576. <https://doi.org/10.1007/s11356-011-0582-5>
- KHAN, Faisal I, HUSAIN, Tahir et HEJAZI, Ramzi**, 2004. An overview and analysis of site remediation technologies. *Journal of Environmental Management*. Vol. 71, no 2, pp. 95-122. DOI 10.1016/j.jenvman.2004.02.003.
- KILIÇ, Murat et al.**, 2007. A model for prediction of product distributions for the reactions of phenol derivatives with hydroxyl radicals. *Chemosphere*. Vol. 69, no 9, pp. 1396-1408. DOI 10.1016/j.chemosphere.2007.05.002.
- KOUIDRI, Chahrazad et BELFATMI, Sana**, 2020. *Procedé d'oxydation avancée cas du Paracétamol* [en ligne]. Mémoire de fin d'étude . Boumerdes : Université M'HAMED BOUGUARA. Disponible à l'adresse : <http://dlibrary.univ-boumerdes.dz:8080/handle/123456789/8533> [consulté le 15 avril 2023].
- LACHTER, Salima**. Etude de l'oxydation d'un colorant toxique par le système HPA/k2S2O8. Mémoire de fin d'étude : Génie chimique. Annaba : Université Badji Mokhtar, 2019. 100 p.
- LAROUCI-ROUBAT, Rabah. BOUCHELAGHEM, Slimane**. Valorisation des boues issues de nettoyage des bacs du pétrole brut. Mémoire de fin d'étude : Génie de l'environnement. Alger : Université Des Sciences Et Technologie Houari Boumediene, 2010. 106 p.
- LEGRINI, O., OLIVEROS, E. et BRAUN, A. M.**, 1993. Photochemical processes for water treatment. *Chemical Reviews*. Vol. 93, no 2, pp. 671-698. DOI 10.1021/cr00018a003.
- LIN, Shu-Sung et GUROL, Mirat D.**, 1998. Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide on Iron Oxide: Kinetics, Mechanism, and Implications. *Environmental Science & Technology*. Vol. 32, no 10, pp. 1417-1423. DOI 10.1021/es970648k.
- LU, Mang et al.**, 2010. Removal of residual contaminants in petroleum-contaminated soil by Fenton-like oxidation. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 179, no 1-3, pp. 604-611. DOI 10.1016/j.jhazmat.2010.03.046.
- MARÍN, José A. et al.**, 2006. Bioremediation by Composting of Heavy Oil Refinery Sludge in Semiarid Conditions. *Biodegradation*. Vol. 17, no 3, pp. 251-261. DOI 10.1007/s10532-005-5020-2.
- MATER, L. et al.**, 2007. A simple methodology to evaluate influence of H₂O₂ and Fe²⁺ concentrations on the mineralization and biodegradability of organic compounds in water and soil contaminated with crude petroleum. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 149, no 2, pp. 379-386. DOI 10.1016/j.jhazmat.2007.04.005.
- MAURICE, Pillet**, 2001. *Les plans d'expériences par la méthode Taguchi*.
- NAIDJI, Lamri**, 2010. Elimination Du Colorant Orange Ii En Solution Aqueuse, Par Voie Photochimique Et Par Adsorption. [en ligne]. 2010. Disponible à l'adresse : <https://www.theses-algerie.com/1793274403121061/memoire-de-magister/universite-freres-mentouri-constantine-1/elimination-du-colorant-orange-ii-en-solution-aqueuse-par-voie-photochimique-et-par-adsorption> [consulté le 8 juin 2023].

Nam,K., Rodriguez, W., Kukor, J.J.Enhanced degradation of polycyclic aromatic

hydrocarbons by biodegradation combined with a modified Fenton reaction. *Chemosphere*. 2001. vol. 45, pp. 11-20.

NORMAND, Xavier et TREIL, A., 1985. *Leçons sommaires sur l'industrie du raffinage du pétrole*. 6e éd. Paris : Éditions Technip. Publications de l'Institut français du pétrole. ISBN 978-2-7108-0309-6.

OURIACHE, H. et al., 2019. Treatment of petroleum hydrocarbons contaminated soil by Fenton like oxidation. *Chemosphere*. Vol. 232, pp. 377-386. DOI 10.1016/j.chemosphere.2019.05.060.

Pardo, F., Rosas, J.M., Santos, A., Ramero, A. Remediation of a biodiesel blend-contaminated soil by using a modified Fenton process. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2014, vol. 21, pp. 198-207.

RAVIKUMAR, Joseph X. et GUROL, Mirat D., 1994. Chemical oxidation of chlorinated organics by hydrogen peroxide in the presence of sand. *Environmental Science & Technology*. Vol. 28, no 3, pp. 394-400. DOI 10.1021/es00052a009.

REDOUAN SALAH, Zakaria, 2010. *Élimination d'un polluant organique par photo inducteurs en phase homogène et hétérogène...* Thèse magistère . constantine : université mentouri de constantine.

SADO, Gilles et SADO, Marie-Christine, 2001. *les plans d'expériences*. AFNOR.

SCALA, Fabrizio et CHIRONE, Riccardo, 2004. Fluidized bed combustion of alternative solid fuels. *Experimental Thermal and Fluid Science*. Vol. 28, no 7, pp. 691-699. DOI 10.1016/j.expthermflusci.2003.12.005.

SHI, C. et al., 1994. Immobilization of radioactive wastes with Portland and alkali-slag cement pastes. *Cemento*. Vol. 91, pp. 97-108.

SHI, Caijun et al., 1992. Uptake of Metal Ions by Autoclaved Cement Pastes. *MRS Proceedings*. Vol. 245, pp. 141-149. DOI 10.1557/PROC-245-141.

SOUAS, Farid, 2022. Rheological behavior of oil sludge from Algerian refinery storage tanks. *Petroleum Research*. Vol. 7, no 4, pp. 536-544. DOI 10.1016/j.ptlrs.2022.01.009.

Tao, S., Cui, Y.H., Xu, F.L., Li, B.G., Cao, J., Liu, W.X., Schmitt, G., Wang, X.J., Shen, W.R., Qing, B.P., Sun, R. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in agricultural soil and vegetables from Tianjin, *Sci. Total Environ.* 2004, vol. 320, pp. 11-24.

VALDERRAMA, C. et al., 2009. Oxidation by Fenton's reagent combined with biological treatment applied to a creosote-contaminated soil. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 166, no 2-3, pp. 594-602. DOI 10.1016/j.jhazmat.2008.11.108.

VALENTINE, Richard L. et WANG, H. C. Ann, 1998. Iron Oxide Surface Catalyzed Oxidation of Quinoline by Hydrogen Peroxide. *Journal of Environmental Engineering*. Vol. 124, no 1, pp. 31-38. DOI 10.1061/(ASCE)0733-9372(1998)124:1(31).

VICENTE, F. et al., 2011. Improvement soil remediation by using stabilizers and chelating agents in a Fenton-like process. *Chemical Engineering Journal*. Vol. 172, no 2-3, pp. 689-697. DOI 10.1016/j.cej.2011.06.036.

- VIISIMAA, Marika et al.**, 2013. Influence of biosurfactant on combined chemical–biological treatment of PCB-contaminated soil. *Chemical Engineering Journal*. Vol. 220, pp. 352-359. DOI 10.1016/j.cej.2013.01.041.
- VILLA, Ricardo D., TROVÓ, Alam G. et NOGUEIRA, Raquel F. Pupo**, 2008. Environmental implications of soil remediation using the Fenton process. *Chemosphere*. Vol. 71, no 1, pp. 43-50. DOI 10.1016/j.chemosphere.2007.10.043.
- WATTS, Richard J. et al.**, 2002. Mineralization of a sorbed polycyclic aromatic hydrocarbon in two soils using catalyzed hydrogen peroxide. *Water Research*. Vol. 36, no 17, pp. 4283-4292. DOI 10.1016/S0043-1354(02)00142-2.
- Xie, Y., Chen, L., Lin, R.** Oxidation of AOX and organic compounds in pharmaceutical wastewater in RSM-optimized-Fenton system. *Chemosphere*. 2016, vol. 155, pp. 217-224.
- YANKOVYCH, Halyna, VACLAVIKOVA, Miroslava et MELNYK, Inna**, 2023. A Review on Adsorbable Organic Halogens Treatment Technologies: Approaches and Application. *Sustainability*. Vol. 15, no 12, p. 9601. DOI 10.3390/su15129601.
- YAP, Chiew Lin, GAN, Suyin et NG, Hoon Kiat**, 2011. Fenton based remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons-contaminated soils. *Chemosphere*. Vol. 83, no 11, pp. 1414-1430. DOI 10.1016/j.chemosphere.2011.01.026.
- YEH, C. Kuei-Jyum et al.**, 2008. Reaction efficiencies and rate constants for the goethite-catalyzed Fenton-like reaction of NAPL-form aromatic hydrocarbons and chloroethylenes. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 151, no 2-3, pp. 562-569. DOI 10.1016/j.jhazmat.2007.06.014.
- ZAVISKA, François et al.**, 2009. Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires. *Revue des sciences de l'eau*. Vol. 22, no 4, pp. 535-564. DOI 10.7202/038330ar.
- ZHOU, Lingsheng, JIANG, Xiumin et LIU, Jianguo**, 2009. Characteristics of oily sludge combustion in circulating fluidized beds. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 170, no 1, pp. 175-179. DOI 10.1016/j.jhazmat.2009.04.109.

Annexes

Annexe 1: Présentation de la Raffinerie d'Alger –SONATRACH-**Figure 11:** La Raffinerie d'Alger –SONATRACH-

La raffinerie d'Alger, anciennement appelée NAFTEC, est une filiale de SONATRACH spécialisée dans le raffinage et la distribution des produits pétroliers en Algérie. Elle a été créée en février 1964. La raffinerie est approvisionnée en pétrole brut de Hassi-Messaoud, qui a une faible teneur en soufre et une grande richesse en hydrocarbures légers. En 2009, NAFTEC a été dissoute et intégrée à SONATRACH Activité Aval Division Raffinage.

La raffinerie d'Alger est équipée d'unités de production comprenant la distillation atmosphérique, le reformage catalytique et le Gaz Plant. Elle dispose également d'installations générales telles qu'une centrale thermoélectrique pour produire l'électricité, la vapeur, l'air comprimé et l'eau traitée. La raffinerie comprend un parc de stockage pour les produits finis et semi-finis, des ateliers d'entretien pour les différentes disciplines techniques, ainsi qu'un laboratoire de contrôle de qualité des produits.

La raffinerie d'Alger traite environ 2,7 millions de tonnes de pétrole brut par an. Elle produit des gaz de pétrole liquéfiés (GPL) tels que le butane et le propane, ainsi que des carburants tels que

l'essence normale et super, le kérosène et le gazole, pour répondre aux besoins du marché intérieur. Le fuel et les excédents de naphta sont exportés.

En outre, la raffinerie dispose de moyens de stockage et d'expédition par pipelines, par bateaux et par route pour assurer la distribution des produits.

Annexe 2 : Protocole de calcination d'une boue

- peser 1 gramme de boue.
- mettre la boue dans un creuset en porcelaine et chauffer dans un four à moufle à 500°C pendant 1 heure.
- après refroidissement du creuset rajouter une quantité d'acide sulfurique concentré suffisante pour dissoudre les cendres.
- transférer le contenu du creuset dans une fiole jaugée de 1 litre et diluer au trait de jauge avec de l'eau distillée.
- Bien agiter la solution à l'aide d'un agitateur magnétique.

Annexe 3: Dosage de Fer

Entrer le programme correspondant au **Fer (Fe²⁺)** appuyant sur 255 puis **Démarrer**.

Préparation du blanc:

- Remplir une cuve ronde de 25 ml jusqu'au trait avec l'échantillon.
- Essuyer l'extérieur de la cuve.
- Insérez le Blanc dans le porte-cuve. Appuyez sur ZÉRO. L'affichage indique: 0, 00 mg/L.

Préparation du l'échantillon:

- Remplir une deuxième cuve ronde de 10ml jusqu'au trait avec l'échantillon puis rajouter le contenu d'un sachet de réactif Ferrous Iron Reagent, bien agité.
- Essuyer l'extérieur de la cuve.
- Régler la minuterie à 3minutes.
- Insérez l'échantillon préparé dans le porte-cuve. Appuyez sur Mesurer. Les résultats sont indiqués en mg/L

Annexe 4 : Dosage de Cuivre

- Entrer le programme correspondant au **Copper** en appuyant sur **135** puis **Démarrer**.

Préparation du Blanc:

- Remplir une cuve ronde de 10 ml jusqu'au trait avec l'échantillon.
- Essuyer l'extérieur de la cuve.
- Insérez le Blanc dans le porte-cuve. Appuyez sur ZÉRO. L'affichage indique : 0,00 mg/L Cl2.

Préparation du l'échantillon :

- Remplissez une deuxième cuve d'échantillon avec 10 ml d'échantillon.
- Ajoutez le contenu d'un de réactif pour cuivre CuVer 1.
- Faites tourner pour mélanger.
- Régler la minuterie à 2 minutes

L'échantillon vire au violet lorsque le cuivre qu'il contient se mélange avec la poudre de réactif

- Essuyer l'extérieur de la cuve.
- Régler la minuterie à 30 minutes
- Insérez l'échantillon préparé dans le porte-cuve. Appuyez sur MESURER. Les résultats sont indiqués en mg/L Cu

Annexe 5 : Extraction des Hydrocarbures

Extraction des Hydrocarbures du sol par ULTRASON :

L'extraction des hydrocarbures de la boue a été réalisée dans un ULTRASON de modèle BIOBLOCK scientifique (88155) en se basant sur la méthode de bi-lavage:

On prend 2g de boue de stockage à analyser dans un Erlen de 50ml.

Ajouter 12ml de solvant dichlorométhane CH_2Cl_2 .

Mettre l'Erlen dans un Bain marie d'eau distillée contenue dans la cuve de l'ULTRASON pendant 10min pour un deuxième lavage.

Le mélange (extrait-solvant) est filtré à l'aide d'un papier filtre ordinaire dans un tube bien fermé, puis le contenu du tube est distillé à l'aide d'un ballon dans un ROTAVAPOR à 40°C .

Après distillation, l'extrait est laissé à sécher pour être ensuite pesé. La quantité d'hydrocarbures pétroliers extraite est déterminée par différence avec la masse du ballon pesée initialement (à vide).

Annexe 6: Table de STUDENT

| dll/α | 0.5 | 0.4 | 0.3 | 0.2 | 0.1 | 0.05 | 0.02 | 0.01 | 0.005 | 0.002 | 0.001 |
|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1 | 1.000 | 1.376 | 1.963 | 3.078 | 6.314 | 12.71 | 31.82 | 63.66 | 127.3 | 318.3 | 636.6 |
| 2 | 0.816 | 1.080 | 1.386 | 1.886 | 2.920 | 4.303 | 6.965 | 9.925 | 14.09 | 22.33 | 31.60 |
| 3 | 0.765 | 0.978 | 1.250 | 1.638 | 2.353 | 3.182 | 4.541 | 5.841 | 7.453 | 10.21 | 12.92 |
| 4 | 0.741 | 0.941 | 1.190 | 1.533 | 2.132 | 2.776 | 3.747 | 4.604 | 5.598 | 7.173 | 8.610 |
| 5 | 0.727 | 0.920 | 1.156 | 1.476 | 2.015 | 2.571 | 3.365 | 4.032 | 4.773 | 5.893 | 6.869 |
| 6 | 0.718 | 0.906 | 1.134 | 1.440 | 1.943 | 2.447 | 3.143 | 3.707 | 4.317 | 5.208 | 5.959 |
| 7 | 0.711 | 0.896 | 1.119 | 1.415 | 1.895 | 2.365 | 2.998 | 3.499 | 4.029 | 4.785 | 5.408 |
| 8 | 0.706 | 0.889 | 1.108 | 1.397 | 1.860 | 2.306 | 2.896 | 3.355 | 3.833 | 4.501 | 5.041 |
| 9 | 0.703 | 0.883 | 1.100 | 1.383 | 1.833 | 2.262 | 2.821 | 3.250 | 3.690 | 4.297 | 4.781 |
| 10 | 0.700 | 0.879 | 1.093 | 1.372 | 1.812 | 2.228 | 2.764 | 3.169 | 3.581 | 4.144 | 4.587 |
| 11 | 0.697 | 0.876 | 1.088 | 1.363 | 1.796 | 2.201 | 2.718 | 3.106 | 3.497 | 4.025 | 4.437 |
| 12 | 0.695 | 0.873 | 1.083 | 1.356 | 1.782 | 2.179 | 2.681 | 3.055 | 3.428 | 3.930 | 4.318 |
| 13 | 0.694 | 0.870 | 1.079 | 1.350 | 1.771 | 2.160 | 2.650 | 3.012 | 3.372 | 3.852 | 4.221 |
| 14 | 0.692 | 0.868 | 1.076 | 1.345 | 1.761 | 2.145 | 2.624 | 2.977 | 3.326 | 3.787 | 4.140 |
| 15 | 0.691 | 0.866 | 1.074 | 1.341 | 1.753 | 2.131 | 2.602 | 2.947 | 3.286 | 3.733 | 4.073 |
| 16 | 0.690 | 0.865 | 1.071 | 1.337 | 1.746 | 2.120 | 2.583 | 2.921 | 3.252 | 3.686 | 4.015 |
| 17 | 0.689 | 0.863 | 1.069 | 1.333 | 1.740 | 2.110 | 2.567 | 2.898 | 3.222 | 3.646 | 3.965 |
| 18 | 0.688 | 0.862 | 1.067 | 1.330 | 1.734 | 2.101 | 2.552 | 2.878 | 3.197 | 3.610 | 3.922 |
| 19 | 0.688 | 0.861 | 1.066 | 1.328 | 1.729 | 2.093 | 2.539 | 2.861 | 3.174 | 3.579 | 3.883 |
| 20 | 0.687 | 0.860 | 1.064 | 1.325 | 1.725 | 2.086 | 2.528 | 2.845 | 3.153 | 3.552 | 3.850 |
| 21 | 0.686 | 0.859 | 1.063 | 1.323 | 1.721 | 2.080 | 2.518 | 2.831 | 3.135 | 3.527 | 3.819 |
| 22 | 0.686 | 0.858 | 1.061 | 1.321 | 1.717 | 2.074 | 2.508 | 2.819 | 3.119 | 3.505 | 3.792 |
| 23 | 0.685 | 0.858 | 1.060 | 1.319 | 1.714 | 2.069 | 2.500 | 2.807 | 3.104 | 3.485 | 3.767 |
| 24 | 0.685 | 0.857 | 1.059 | 1.318 | 1.711 | 2.064 | 2.492 | 2.797 | 3.091 | 3.467 | 3.745 |
| 25 | 0.684 | 0.856 | 1.058 | 1.316 | 1.708 | 2.060 | 2.485 | 2.787 | 3.078 | 3.450 | 3.725 |
| 26 | 0.684 | 0.856 | 1.058 | 1.315 | 1.706 | 2.056 | 2.479 | 2.779 | 3.067 | 3.435 | 3.707 |
| 27 | 0.684 | 0.855 | 1.057 | 1.314 | 1.703 | 2.052 | 2.473 | 2.771 | 3.057 | 3.421 | 3.690 |
| 28 | 0.683 | 0.855 | 1.056 | 1.313 | 1.701 | 2.048 | 2.467 | 2.763 | 3.047 | 3.408 | 3.674 |
| 29 | 0.683 | 0.854 | 1.055 | 1.311 | 1.699 | 2.045 | 2.462 | 2.756 | 3.038 | 3.396 | 3.659 |
| 30 | 0.683 | 0.854 | 1.055 | 1.310 | 1.697 | 2.042 | 2.457 | 2.750 | 3.030 | 3.385 | 3.646 |
| 40 | 0.681 | 0.851 | 1.050 | 1.303 | 1.684 | 2.021 | 2.423 | 2.704 | 2.971 | 3.307 | 3.551 |
| 50 | 0.679 | 0.849 | 1.047 | 1.299 | 1.676 | 2.009 | 2.403 | 2.678 | 2.937 | 3.261 | 3.496 |
| 60 | 0.679 | 0.848 | 1.045 | 1.296 | 1.671 | 2.000 | 2.390 | 2.660 | 2.915 | 3.232 | 3.460 |
| 80 | 0.678 | 0.846 | 1.043 | 1.292 | 1.664 | 1.990 | 2.374 | 2.639 | 2.887 | 3.195 | 3.416 |
| 100 | 0.677 | 0.845 | 1.042 | 1.290 | 1.660 | 1.984 | 2.364 | 2.626 | 2.871 | 3.174 | 3.390 |
| 120 | 0.677 | 0.845 | 1.041 | 1.289 | 1.658 | 1.980 | 2.358 | 2.617 | 2.860 | 3.160 | 3.373 |
| ∞ | 0.674 | 0.842 | 1.036 | 1.282 | 1.645 | 1.960 | 2.326 | 2.576 | 2.807 | 3.090 | 3.291 |

Annexe 7: Table de FISHER

| n_1 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 12 | 15 | 20 |
|--------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| n_2 | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | 161 | 199,5 | 215,7 | 224,6 | 230,2 | 234 | 236,8 | 239 | 240,5 | 241,9 | 243,9 | 245,9 | 248 |
| 2 | 18,5 | 19 | 19,16 | 19,25 | 19,3 | 19,33 | 19,35 | 19,4 | 19,38 | 19,4 | 19,41 | 19,43 | 19,45 |
| 3 | 10,1 | 9,55 | 9,28 | 9,12 | 9,01 | 8,94 | 8,89 | 8,85 | 8,81 | 8,79 | 8,74 | 8,7 | 8,66 |
| 4 | 7,71 | 6,94 | 6,59 | 6,39 | 6,26 | 6,16 | 6,09 | 6,04 | 6 | 5,96 | 5,91 | 5,86 | 5,8 |
| 5 | 6,61 | 5,79 | 5,41 | 5,19 | 5,05 | 4,95 | 4,88 | 4,82 | 4,77 | 4,74 | 4,68 | 4,62 | 4,56 |
| 6 | 5,99 | 5,14 | 4,76 | 4,53 | 4,39 | 4,28 | 4,21 | 4,15 | 4,1 | 4,06 | 4 | 3,94 | 3,87 |
| 7 | 5,59 | 4,74 | 4,35 | 4,12 | 3,97 | 3,87 | 3,79 | 3,73 | 3,68 | 3,64 | 3,57 | 3,51 | 3,44 |
| 8 | 5,32 | 4,46 | 4,07 | 3,84 | 3,69 | 3,58 | 3,5 | 3,44 | 3,39 | 3,35 | 3,28 | 3,22 | 3,15 |
| 9 | 5,12 | 4,26 | 3,86 | 3,63 | 3,48 | 3,37 | 3,29 | 3,23 | 3,18 | 3,14 | 3,07 | 3,01 | 2,94 |
| 10 | 4,96 | 4,1 | 3,71 | 3,48 | 3,33 | 3,22 | 3,14 | 3,07 | 3,02 | 2,98 | 2,91 | 2,85 | 2,77 |
| 11 | 4,84 | 3,98 | 3,59 | 3,36 | 3,2 | 3,09 | 3,01 | 2,95 | 2,9 | 2,85 | 2,79 | 2,72 | 2,65 |
| 12 | 4,75 | 3,89 | 3,49 | 3,26 | 3,11 | 3 | 2,91 | 2,85 | 2,8 | 2,75 | 2,69 | 2,62 | 2,54 |
| 13 | 4,67 | 3,81 | 3,41 | 3,18 | 3,03 | 2,92 | 2,83 | 2,77 | 2,71 | 2,67 | 2,6 | 2,53 | 2,46 |
| 14 | 4,6 | 3,74 | 3,34 | 3,11 | 2,96 | 2,85 | 2,76 | 2,7 | 2,65 | 2,6 | 2,53 | 2,46 | 2,39 |
| 15 | 4,54 | 3,68 | 3,29 | 3,06 | 2,9 | 2,79 | 2,71 | 2,64 | 2,59 | 2,54 | 2,48 | 2,4 | 2,33 |
| 16 | 4,49 | 3,63 | 3,24 | 3,01 | 2,85 | 2,74 | 2,66 | 2,59 | 2,54 | 2,49 | 2,42 | 2,35 | 2,28 |
| 17 | 4,45 | 3,59 | 3,2 | 2,96 | 2,81 | 2,7 | 2,61 | 2,55 | 2,49 | 2,45 | 2,38 | 2,31 | 2,23 |
| 18 | 4,41 | 3,55 | 3,16 | 2,93 | 2,77 | 2,66 | 2,58 | 2,51 | 2,46 | 2,41 | 2,34 | 2,27 | 2,19 |
| 19 | 4,38 | 3,52 | 3,13 | 2,9 | 2,74 | 2,63 | 2,54 | 2,48 | 2,42 | 2,38 | 2,31 | 2,23 | 2,16 |
| 20 | 4,35 | 3,49 | 3,1 | 2,87 | 2,71 | 2,6 | 2,51 | 2,45 | 2,39 | 2,35 | 2,28 | 2,2 | 2,12 |
| 21 | 4,32 | 3,47 | 3,07 | 2,84 | 2,68 | 2,57 | 2,49 | 2,42 | 2,37 | 2,32 | 2,25 | 2,18 | 2,1 |
| 22 | 4,3 | 3,44 | 3,05 | 2,82 | 2,66 | 2,55 | 2,46 | 2,4 | 2,34 | 2,3 | 2,23 | 2,15 | 2,07 |
| 23 | 4,28 | 3,42 | 3,03 | 2,8 | 2,64 | 2,53 | 2,44 | 2,37 | 2,32 | 2,27 | 2,2 | 2,13 | 2,05 |
| 24 | 4,26 | 3,4 | 3,01 | 2,78 | 2,62 | 2,51 | 2,42 | 2,36 | 2,3 | 2,25 | 2,18 | 2,11 | 2,03 |
| 25 | 4,24 | 3,39 | 2,99 | 2,76 | 2,6 | 2,49 | 2,4 | 2,34 | 2,28 | 2,24 | 2,16 | 2,09 | 2,01 |
| 26 | 4,23 | 3,37 | 2,98 | 2,74 | 2,59 | 2,47 | 2,39 | 2,32 | 2,27 | 2,22 | 2,15 | 2,07 | 1,99 |
| 27 | 4,21 | 3,35 | 2,96 | 2,73 | 2,57 | 2,46 | 2,37 | 2,31 | 2,25 | 2,2 | 2,13 | 2,06 | 1,97 |
| 28 | 4,2 | 3,34 | 2,95 | 2,71 | 2,56 | 2,45 | 2,36 | 2,29 | 2,24 | 2,19 | 2,12 | 2,04 | 1,96 |
| 29 | 4,18 | 3,33 | 2,93 | 2,7 | 2,55 | 2,43 | 2,35 | 2,28 | 2,22 | 2,18 | 2,1 | 2,03 | 1,94 |
| 30 | 4,17 | 3,32 | 2,92 | 2,69 | 2,53 | 2,42 | 2,33 | 2,27 | 2,21 | 2,16 | 2,09 | 2,01 | 1,93 |
| 40 | 4,08 | 3,23 | 2,84 | 2,61 | 2,45 | 2,34 | 2,25 | 2,18 | 2,12 | 2,08 | 2 | 1,92 | 1,84 |
| 60 | 4 | 3,15 | 2,76 | 2,53 | 2,37 | 2,25 | 2,17 | 2,1 | 2,04 | 1,99 | 1,92 | 1,84 | 1,75 |
| 120 | 3,92 | 3,07 | 2,68 | 2,45 | 2,29 | 2,17 | 2,09 | 2,02 | 1,96 | 1,91 | 1,83 | 1,75 | 1,66 |
| infini | 3,84 | 3 | 2,6 | 2,37 | 2,21 | 2,1 | 2,01 | 1,94 | 1,88 | 1,83 | 1,75 | 1,67 | 1,57 |