



Thèse de Doctorat en Génie des procédés et Environnement
Option : Biotechnologie

Présenté par :

OUADAH MUSTAPHA

Ingénieur d'Etat en Génie biologique à l'USTHB

Magister en Génie de l'Environnement à l'ENP

Intitulé :

**Etude de deux procédés physiques
pour le traitement des effluents d'huilerie**

Devant le jury d'examen composé de :

Mr. KERCHICH YACIN	Professeur	ENP	Président
Mr. MAMERI NABIL	Professeur	ENP	Directeurs de thèse
Mme. CHEMLAL RADIA	MCA	FSB-USTHB	Directrice de thèse
Mr. BENHABILES MOHAMED SALAH	MCA	UMMTO	Examineur
Mr. TAZDAIT DJABER	MCA	Université d'Alger	Examineur
Mme. SALAH RYM	MCA	ENP	Examinatrice

ENP 2024



Thèse de Doctorat en Génie des procédés et Environnement
Option : Biotechnologie

Présenté par :

OUADAH MUSTAPHA

Ingénieur d'Etat en Génie biologique à l'USTHB

Magister en Génie de l'Environnement à l'ENP

Intitulé :

**Etude de deux procédés physiques
pour le traitement des effluents d'huilerie**

Devant le jury d'examen composé de :

Mr. KERCHICH YACIN	Professeur	ENP	Président
Mr. MAMERI NABIL	Professeur	ENP	Directeurs de thèse
Mme. CHEMLAL RADIA	MCA	FSB-USTHB	Directrice de thèse
Mr. BENHABILES MOHAMED SALAH	MCA	UMMTO	Examineur
Mr. TAZDAIT DJABER	MCA	Université d'Alger	Examineur
Mme. SALAH RYM	MCA	ENP	Examinatrice

ENP 2024

ملخص:

المياه النباتية بتركيباتها الكيميائية غير المتجانسة لها قدرة جد عالية على تلويث البيئة بسبب ما تحتويه من عناصر نيتروجينية ومركبات فينولية ذات تأثير سام. ومن اجل حماية البيئة، تم تطوير وسائل مختلفة لمعالجة المياه الملوثة. إن الهدف من هاته الدراسة هي المقارنة بين عمليتين فيزيائيتين: الموجات فوق الصوتية والترشيح الفائق، والاقتران بين هاتين العمليتين الفيزيائيتين لتحسين معالجة المياه النباتية الملوثة. وتبين مقارنة النتائج التي تم الحصول عليها بعد هذه المعالجات المختلفة للمياه النباتية الملوثة أنه من الممكن تحسين معدل التخلص من الحمولة الملوثة لهذه النفايات السائلة من خلال تطبيق العمليات المتكاملة (اقتران المعالجتين). يعتمد مبدأ هذه العملية الهجينة على تحسين أداء الترشيح الفائق من خلال الجمع بينه وبين الموجات فوق الصوتية، والنتائج التي تم الحصول عليها واعدة جداً مقارنة بالترشيح الفائق الكلاسيكي. في الواقع، سجلنا معدل التخلص من حوالي 94 % من COD، 92 % من TOC، 74 % من البوليفينول، 76% من نيتروجين الأمونيا و100% من الجراثيم والأحماض الدهنية المرغوبة مقارنة بالزيوت النباتية المعالجة مسبقاً. ملاحظة أخرى ذات صلة جداً تتعلق بتعديل الخواص الديناميكية والانسايابية للسوائل مثل اللزوجة، مما يؤدي إلى زيادة في معدل التدفق. يشجعنا تحليل هذه النتائج على استنتاج أن عملية الموجات فوق الصوتية تعمل بشكل فعال على تحسين أداء الترشيح الفائق التقليدي وبالتالي تزيد من قوة إزالة التلوث في النظام.

كلمات المفتاحية: الفائق الترشيح، الموجات فوق الصوتية، المارجين، البوليفينول، الدهنية الأحماض.

Summary

The olive mill wastewaters, with their heterogeneous chemical compositions, have a very high polluting power on the environment because of the nitrogenous elements and phenolic compounds which have a toxic effect. In the context of environmental protection, different processes have been developed. In this work the principle is based on the comparison between two physical processes: ultrasound and ultrafiltration a coupling of the two treatments to improve the quality of the finished product. The comparison of the results obtained following these different treatments of the vegetable waters shows that it is possible to improve the rate of elimination of the pollutant load of these effluents by application of integrated processes (coupling of the two treatments). The principle of this hybrid process is based on improving the performance of ultrafiltration by combination with ultrasound. The results obtained are very promising compared to classic ultrafiltration. Indeed, as teaking pollution abatment percentage of different chemical coumpunds have been attained for example 94% of COD, 92% of TOC, 74% of Polyphenol, 76% of Ammoniacal Nitrogen and 100% of germs and fat acids have been attained by the Integrated process (UF and US).The hydrodynamic properties of the olive mill waste water has been modified by the decrease of the viscosity which allowed an increase of the permeate flux of the Ultrafiltration. The results obtained indicate that US improve the UF performance and reduce considerably the pollutant charge.

Key words: Ultrafiltration, Ultrasound, Olive Mill wastewater, Polyphenols, Fatty acid.

Résumé

Les margines par leurs compositions chimiques hétérogènes, possèdent un pouvoir polluant très élevé sur l'environnement à cause des éléments azotés et des composés phénoliques qui ont un effet toxique. Dans le cadre de la protection de l'environnement, différents procédés ont été développés. Dans ce travail, le principe du traitement repose sur la comparaison entre deux procédés physiques : ultrason et ultrafiltration, le couplage entre ces deux traitements pour améliorer le rendement d'abattement. La comparaison des résultats obtenus suite aux différents traitements des margines montre qu'il est envisageable d'améliorer le taux d'élimination de la charge polluante de ces effluents par application de procédés intégrés (couplage des deux traitements). Ce procédé hybride repose sur l'amélioration des performances de l'ultrafiltration par combinaison aux ultrasons. Les résultats obtenus sont très prometteurs par rapport à l'ultrafiltration classique. En effet, on a enregistré un taux d'élimination aux alentours de 94% en DCO, 92% en COT, 74% en polyphénols, 76% en azote ammoniacal et 100% d'élimination des germes recherchés et des acides gras par rapport aux margines prétraitées. Un autre constat très pertinent concerne la modification des propriétés dynamiques et rhéologique du fluide telle que la viscosité entraînant ainsi l'augmentation du débit du perméat. L'analyse de ces résultats nous encourage de conclure que le procédé ultrason améliore de manière très efficace les performances de l'ultrafiltration classique d'une part et augmente le pouvoir dépolluant du système, d'autre part.

Mots clés : Ultrafiltration, Ultrason, Margine, Polyphénols, Acide gras

Dédicaces

*A la mémoire de mes grands-parents paternel et maternel
A ma femme et mes enfants Salah Eddine, Sonya et le petit
Mohamed.*

*Si je peux aujourd'hui présenter ce travail, c'est avant tout
grâce au soutien, à l'appui et aux encouragements, sans
cesse prodigués par mes parents tout au long de mes études.
Aucun mot ne saurait exprimer ma reconnaissance et ma
gratitude à votre égard.*

A mes très chers frères et sœurs

A tous mes amis.

Remerciements

Louange à Dieu

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire des Biotechnologies Environnementales et Génie des Procédés du Département de Génie l'Environnement de l'Ecole Nationale Polytechnique (BIOGEP).

J'aimerais remercier par ces quelques lignes toutes les personnes qui, d'une manière ou d'une autre, ont permis à cette thèse d'avoir lieu, tant d'un point de vue Humain que Scientifique.

Le travail d'une thèse n'étant possible sans un encadrement, mes vifs remerciements, ma profonde gratitude et ma reconnaissance à mes deux encadreurs, Professeur Nabil MAMERI à l'Ecole Nationale Polytechnique et docteur Radia CHEMLAL maitre de conférences A à la faculté des sciences biologiques de l'université des sciences et de la technologie HOUARI BOUMEDIENE. La pleine confiance qu'ils m'ont accordée dès le début m'a permis de progresser régulièrement. Je voudrais aussi les remercier pour leur présence lorsque les problèmes se présentaient, pour le temps qu'ils m'ont consacré, pour leurs encouragements qui m'ont été très utiles et la patience avec laquelle ils ont accompagné mon travail tout le long de cette thèse. En particuliers Dr. Radia Chemlal qui s'est toujours montrée à l'écoute et très disponible tout au long de la réalisation de cette thèse, ainsi pour l'inspiration et l'aide, sans elle cette thèse n'aurait jamais vu le jour.

J'aimerais remercier Monsieur Yacine Kerchiche, Professeur à l'ENP du grand honneur qu'il nous fait en acceptant de présider le jury de cette thèse. Veuillez trouver ici, le témoignage de ma reconnaissance et de mon respect.

Je voudrais également remercier Madame Rym Salah-Tazdait, Maitre de conférence A à l'ENP et Messieurs Mohamed Salah Benhabiles, Maitre de conférence A à l'UMMTO et Djaber Tazadit, Maitre de conférences A à l'université d'Alger 1 Benyoucef Benkhedda, de m'avoir honoré d'accepter de siéger dans ce jury et d'examiner cette thèse. Veuillez trouver ici l'expression de notre estime et de notre considération.

Mes vifs et sincères remerciements vont également à Mme HAKEM responsable du laboratoire HUPE de Bab El Oued et Mrs Benalia et Labadi techniciens à l'ENSA de m'avoir aidé tout le long de ce travail.

Mes plus sincères remerciements et ma gratitude vont également à Monsieur T. AHMED ZAID Professeur à l'ENP pour son aide précieuse et d'accepter de faire des testes spécifique au sein de son laboratoire.

Un Grand Merci à ma famille et mon père qui ont su supporter mes hauts et mes bas, mes sauts d'humeur pendant toutes ces années d'études.

Sans oublier de remercier KHALED OULABAS qui m'a aidé à ramener les effluents.

Je voudrais remercier également toutes les personnes du Laboratoire BIOGEP pour leurs aides, leurs conseils précieux et leur présence à mes cotés en particulier Souad Boughalad (Célia), Fériel

Bouremana, Yasmine khaldi, Malika Zouaoui, Dihia Chabni pour leurs contributions à la réalisation de certaines analyses. Pr Madani Drouiche, Leila Bensadallah et mon ami Mohamed Kherat pour leurs soutiens.

Je remercie également H. BOUAM secrétaire au département Génie de l'environnement pour son aide, sans oublier les agents de sécurité de l'ENP.

Table des matières

I-	Introduction	18
II-	Synthèses bibliographique	21
	Chapitre I : Problématique de l'industrie oléicole	21
I-	Production mondiale de l'huile d'olive.....	12
II-	Production oléicole en Algérie.....	22
	II-1- Situation et culture de l'olivier en Algérie	22
	II-2- Stratégie de développement.....	22
	II-3- Etude technique d'extraction de l'huile d'olive	23
	- Les systèmes d'extractions	23
	a)- Système discontinu par presse	24
	b)- Système continu	24
	II-4- Altérations de l'huile d'olive	25
	- Hydrolyse	25
	- Oxydation	25
	- Solidification	26
	II-5- Sous-produits de l'oléiculture	26
	a)- Grignon d'olive	26
	b)- Margine	27
	- Fraction minérale	27
	- Fraction organique	27
	- Fraction microbienne	28
	- Impact des margines sur l'environnement.....	28
III.	Traitements des effluents liquides d'huilerie (Margines)	29
	III.1. Traitements physiques	31
	1.1- Procèdes thermiques.....	31
	a)- Evaporation naturelle.....	31
	b)- Evaporation forcée.....	31
	1.2. Procèdes membranaires	31
	1.3. Procèdes d'adsorption et bio-filtration	32

Table des matières

III.2. Traitements physicochimiques.....	32
2.1. Coagulation – Flocculation.....	32
2.2. Electrocoagulation.....	32
III.3. Oxydations avancées.....	33
3.1. Traitement par oxydation humide.....	33
3.2. Ozonation.....	33
3.3. Procédé électrochimique.....	33
3.4. Procédé de Fenton.....	33
III.4. Procédés biologiques.....	34
III.5. Procédés combinés.....	34
5. 1- UF/UV/H ₂ O ₂	34
5.2. Combinaison POA/ Traitement biologique	34
5.3. Combinaison POA/Coagulation	35
5.4. Electrocoagulation-Bio-Méthanisation	35
IV. Valorisations des effluents liquides d’huilerie.....	35
1. Utilisation comme fertilisant	35
2. Récupération des composants	36
3. Transformations biotechnologiques	37
4. Autres valorisations	37
5. Conclusion	38
Chapitre II : Les Procèdes d’oxydation avancée.....	39
I- Principe des procédés d’oxydation avancée	39
1. Principe.....	39
2. Activation chimique	40
3. Activation Photochimique.....	40
4. Activation catalytique.....	40
II. Les radicaux hydroxyles (°HO)	41
1. Cinétique de réaction des radicaux (°HO).....	41
2. Mécanisme de dégradation des radicaux (°HO).....	42
III. Les radicaux pyroxyles (ROO°) et hydroperoxylys (H ₂ O°)	42
IV. Les procédés de traitement	42

Table des matières

1. Procédé d'ozonation.....	43
- Mécanisme d'oxydation.....	43
- Utilisation de catalyseur en ozonation.....	43
- Les avantages et inconvénients de procédé d'ozonation.....	44
2. Procédés photochimiques.....	44
- 1. Irradiation UV seule.....	44
- 2. Photolyse de l'ozone.....	44
- 3. Photolyse d'H ₂ O ₂	45
- 4. Photo-perozonation.....	45
- 5. Photolyse hétérogène.....	46
3. Procédés électrochimiques.....	47
4. Autres procédés d'oxydation avancée.....	47
- Les rayons gamma.....	47
5. Procédés Fenton.....	48
1. Histoire de réactif de Fenton.....	48
2. Généralités sur le réactif de Fenton.....	48
- Peroxyde d'hydrogène.....	49
- les catalyseurs.....	50
3. Autres procédés de Fenton.....	51
- Procédé électro-Fenton.....	51
- Procédé photo-Fenton.....	51
- Procédé Photo-Electro-Fenton	52
6. Traitement par sonolyse	52
6.1. Description de dispositif a Ultrason.....	52
A. Sonde ultrasonore	53
B. Ondes ultrasonores	53
C. Phénomène de cavitation	54
6.2. Estimation des paramètres ultrasonores	56
1- Vitesse de l'onde ultrasonore	56
2- Puissance acoustique	56
3- Intensité ultrasonore	57
6.3. Utilisation des ondes ultrasonores	57

Table des matières

6.4. Hypothèses de mécanisme de dégradation	58
6.5. Conclusion	59
Chapitre III : Les Procédés membranaires	61
I. Introduction sur la filtration membranaire	61
II. Les membranes	61
III. Les différents modules.....	62
IV. Mode d'action de filtration membranaire	65
V. Les techniques membranaires à gradient de pression	65
VI. Les avantages des méthodes de séparation membranaire.....	66
VII. Limitation des procédés membranaires.....	67
- 1. Phénomènes influençant la filtration membranaire.....	67
1.1. Colmatage.....	67
A. Adsorption.....	68
B. Capacité des particules.....	68
C. Changement d'état de fluide.....	68
D. Les bio-films.....	68
1.2. Prévention du colmatage.....	69
VIII. Les opérations de nettoyages des membranes	69
1. Le rétro- lavage.....	69
2. Nettoyages chimiques	70
IX. Champs d'application des procédés membranaires	71
- Propriétés économiques des techniques membranaires	72
III- Matériels et méthodes	74
III.1. Echantillonnage	74
III.2. Caractérisation des margines.....	74
2.1. Paramètres physicochimiques	74
2.2. Paramètres microbiologiques.....	75
III.3. Traitements des margines	75
3.1. Prétraitement	75
3.2. Traitement des margines par ultrasons	76

Table des matières

3.3. Traitement des margines par ultrafiltration	78
3.4. Traitement des margines par procédé intégré US-UF.....	79
IV- Résultats et discussion	82
IV.1. Caractérisation physicochimique des margines.....	82
1.1. Caractérisation physicochimique des margines brutes	82
1.2. Caractérisation physicochimique des margines prétraitées.....	85
IV.2. Traitement des margines prétraitées par Ultrasons	87
2.1. Impact sur la DCO et COT.....	87
2.2. Impact sur les polyphénols et les acides gras.....	89
2.3. Effet sur l'azote ammoniacal.....	90
IV.3. Traitement des margines PT par Ultrafiltration.....	91
3.1. Influence des paramètres hydrodynamiques de l'ultrafiltration.....	91
- Polarisation	91
- la vitesse de recirculation	92
3.2. Bilan économique de la cellule d'Ultrafiltration	93
3.3. Influence des paramètres opératoires	94
- Influence sur le pH	94
- Impact sur la DCO et le COT	94
- Impact sur les polyphénols et les acides gras.....	95
- Impact sur les autres paramètres.....	97
IV.4. Relation entre la DCO et le COT des margines traités par US et UF.....	99
IV.5. Traitement des margines prétraitées par couplage US-UF	100
5.1 Impact sur le pH	100
5.2. Impact sur la DCO et la perméabilité membranaire.....	101
5.3. Impact sur le COT et la viscosité de fluide.	102
5.4. Impact sur les Polyphénols et acides gras	104
5.5. Impact sur l'azote ammoniacal.....	105
IV.6. Caractérisation microbiologique des margines prétraitées après chaque traitement ...	106
V- Conclusion	108
VI- Références bibliographiques	110

Liste des tableaux

Tableau 1 : La production mondiale d'huile d'olive par pays.....	21
Tableau 2 : Evaluation de la campagne oléicole 2015/2016 à travers les wilayas potentielles.....	23
Tableau 3 : Différents installations d'huileries en Algérie.....	23
Tableau 4 : Composition physico-chimique du grignon d'olive.....	26
Tableau 5 : Les principaux composés phénoliques des margines.....	28
Tableau 6 : Comparaison des procédés d'oxydation avancée.....	60
Tableau 7 : Description des modules.....	64
Tableau 8 : Comparaison des différentes techniques séparatives à membrane.....	66
Tableau 9 : Produits utilisés lors de nettoyages chimiques.....	71
Tableau 10 : Résultats de la caractérisation physicochimique des margines brutes.....	82
Tableau 11 : Résultats de la caractérisation physicochimique des margines filtrés.....	85
Tableau 12 : Composition en acides gras des margines prétraitées.....	86
Tableau 13 : Les paramètres cinétiques de la DCO des margines traités par les ultrasons.....	87
Tableau 14 : Les paramètres cinétiques du COT des margines traités par les ultrasons.....	88
Tableau 15 : Les paramètres cinétiques de la DCO des margines.....	95
Tableau 16 : Les paramètres cinétiques du COT des margines.....	95
Tableau 17 : Corrélation entre la DCO et le COT des margines traités par US et UF	99
Tableau 18 : Les paramètres cinétiques de la DCO des margines traitées par US-UF	101
Tableau 19 : Les paramètres cinétiques du COT des margines traitées par couplage US-UF.....	103
Tableau 20 : Rendement d'abattement des différents procédés.....	103
Tableau 21 : La viscosité enregistrée au début et à la fin du chaque traitement des margines.....	103
Tableau 22 : Les paramètres cinétiques des polyphénols des margines traitées par couplage US-UF.....	104
Tableau 23 : Résultats de la caractérisation microbiologique des margines avant et après traitement par l'ultrafiltration et les ultrasons.....	106

Liste des figures

Figure 1: Répartition de la culture de l'olivier en Algérie.....	22
Figure 2: Systèmes d'extraction de l'huile d'olive.....	25
Figure 3 : Conséquences environnementales des rejets d'huilerie dans le milieu naturel.....	30
Figure 4 : Appareillage d'irradiation à sonde ultrasonore.....	53
Figure 5: Domaine du son en fonction de la fréquence.....	54
Figure 6 : Représentation schématique du phénomène de cavitation.....	55
Figure 7 : Exemples de réactions de cyclisation et de déshydrogénation d'alcane et d'alcène.....	58
Figure 8: Mécanisme de filtration sur membrane.....	61
Figure 9: Détermination du seuil de coupure d'une membrane M5.....	62
Figure 10: Mise en œuvre de la filtration.....	65
Figure 11 : Mécanisme de colmatage(b) et de polarisation de flux d'Ultrafiltration(a)	67
Figure 12: Représentation schématique de la procédure de rétro-lavage	70
Figure 13: Efficacité comparée des rétro lavages en nettoyage chimique.....	70
Figure 14: Dispositif d'ultrafiltration à module tubulaire.....	72.
Figure 15: Consommation d'énergie relative des procédés de séparation.....	72
Figure 16 : Les étapes de décantation et de filtration des margines brutes.....	76
Figure 17: Dispositif expérimental de traitement des margines brutes par Ultrasons	77
Figure 18: Principaux composants de la sonde piézoélectrique.....	77
Figure 19 : Dispositif pilote d'ultrafiltration.....	78
Figure 20: Représentation schématique du procédé d'ultrafiltration.....	79
Figure 21 : Représentation schématique du procédé de traitement intégré (US- UF).....	80
Figure 22: Impact des margines sur les eaux superficielles d'Oued Soummam.....	80

Liste des figures

Figure 23 : Chromatogrammes des margines prétraitées.....	87
Figure 24 : Cinétique d'abattement de la DCO durant le traitement par l'US des margines Prétraitées (A) histogrammes d'abattement.....	88
Figure 25 : Cinétique d'abattement du COT par l'US des margines(A) et histogrammes D'abattement (B).....	89
Figure 26 : Cinétique de l'évolution de la teneur en polyphénols dans les margines durant L'exposition aux US.....	89
Figure 27 : Chromatogrammes des acides gras des margines analysées par CPG. (1) chromatogramme à t=0 et (2) chromatogramme à la fin de traitement par US.....	90
Figure 28: Cinétique d'évolution de l'azote ammoniacal des margines durant le traitement par l'US.....	90
Figure 29 : Evolution du flux (J_v) avec la pression transmembranaire (ΔP) du solvant et des margines.....	91
Figure 30: Evolution du flux de l'ultrafiltration des margines en fonction de la pression pour Différentes vitesses de recirculation.....	92
Figure 31: Effet de la vitesse tangentielle sur le flux du perméat ($\Delta P = 3\text{bars}$).....	92
Figure 32 : Variation du coût global de l'opération en fonction de la vitesse de Recirculation pour différentes pressions opératoires.....	93
Figure 33: Evolution du pH des margines dans le perméat.....	94
Figure 34: Evolution de la DCO des margines(A) et histogrammes d'abattement (B) durant le traitement par l'UF.....	95
Figure 35 : Cinétiques du COT durant le traitement par UF des margines (A) et histogrammes d'abattement du COT (B).....	96
Figure 36: Cinétique des polyphénols (A) des margines ainsi que les histogrammes d'abattements(B) durant l'Ultrafiltration.....	96
Figure 37 : Chromatogrammes des acides gras des margines analysées par CPG. (1) chromatogramme à t=0 et (2) chromatogramme à la fin de traitement par UF.....	97
Figure 38: Cinétique de la décoloration (A) et histogrammes d'abattement (B).....	97

Liste des figures

Figure 39: Cinétique d'abattement de l'azote ammoniacal des margines durant le traitement par l'UF (A) et histogrammes d'abattement (B).....	98
Figure 40 : Cinétique d'abattement des substances aromatiques des margines (A) et histogrammes d'abattement (B).....	99
Figure 41 : Relation entre le COT et la DCO.....	100
Figure 42 : Evolution du pH des margines traitées par couplage US-UF dans le perméat.....	100
Figure 43: Cinétique d'abattement de la DCO des margines (A) et histogrammes d'abattement de la DCO (B) durant le traitement par couplage US-UF.....	101
Figure 44: L'évolution du débit du perméat en fonction de la pression transmembranaire lors de l'ultrafiltration avec ou sans ultrasons.....	102
Figure 45: Cinétique d'abattement du COT des margines par procédé hybride (A) et histogrammes d'abattement (B) par US-UF, UF et US.....	103
Figure 46 : Cinétique d'abattement des polyphénols par différents procédés des margines (A) Et histogrammes d'abattement (B).....	104
Figure 47 : Chromatogrammes des acides gras des margines analysées par CPG (1) chromatogramme à t=0 et (2) chromatogramme à la fin de traitement par US-UF.....	105
Figure 48 : Cinétique d'abattement de l'azote ammoniacal des margines (A) et histogrammes d'abattement (B) par couplage US-UF.....	105

Abréviations

- **A** : AIT R'ZINE
- **BV** : Bande de valence
- **BC** : Bonde de conduction
- **BI** : Bonde interdite
- **BHA** : Butylhydroxyanisole
- **CT** : Coliformes totaux
- **CF** : Coliformes fécaux
- **COI** : Conseil de Oléicole International
- **CARPP** : Centre d'Activités Régionales pour la production propre
- **COT** : Carbone organique total
- **C** : vitesse de son
- **Cp** : Centi-poseuilles
- **DA** : Dalton
- **DCO** : Demande chimique en oxygene
- **DBO₅** : Demande biologique en oxygene de 5jours
- **EDTA** : Ethylène diaminotetracide
- **ELL** : extraction liquide-liquide
- **ENH** : Electrode normale d'hydrogène
- **Fe/ZSM5** : Fer et catalyseur supporté au Zéolite en phase hétérogène.
- **FAO** : Food and Agriculture Organization
- **FNRDA** : Programme National de Régularisation et developement Agricole
- **FMAT** : Flore mésophile aérobie totale
- **HF** : Fluorhydrique
- **ITAF** : Institut Technique d'arboriculture et fruitiere
- **IFP** : ancien Institut Français du Pétrole, devenu **IFPEN (IFP Energies Nouvelles)**
- **I** : IGHIL ALI
- **Jv** : Flux de permeat
- **KWH** : Kilo watt heure
- **LM** : Levures et moisissures
- **Lp** : Perméabilité de la membrane
- **MF** : Microfiltration

-
- **MES** : Matière en suspension
 - **NF** : Nanofiltration

Abréviations

- **NTf₂⁻** : bis(trifluorométhylsulfonyl) amidure
- **OGA** : Glucose a oxytetracycline
- **OI** : osmose inverse
- **POA** : Procèdes d'oxydation avancé
- **PT** : Phénols totaux
- **PNDA** : Plan National de développement Agricole
- **RF** : Réactif de FENTON
- **SF** : Streptocoques fécaux
- **T** : TALA BOUZRO (Tiziouzou)
- **TB** : Traitement biologique
- **UF** : Ultrafiltration
- **US** : Ultrason
- **UFC** : Unité formant colonie
- **VF** : Gélose Viande foie
- **λ** : Longueur d'onde
- **η** : Viscosité dynamique du solvant
- **ρ** : densité de fluide

Introduction générale

I- Introduction

Les produits de l'oléiculture occupent une place importante dans le secteur agroalimentaire et les préparations médicinales. En effet, le secteur oléicole et en particulier celui de l'extraction des huiles d'olives a connu durant les dernières années, des séries de transformations techniques et organisationnelles qui ont atteint un taux de développement appréciable (**Chimi, H, 1997**).

La répartition géographique montre que le bassin méditerranéen est réputé par son activité oléicole qui tient approximativement 95% de la production mondiale, l'Algérie est classé la neuvième mondiale. L'huile d'olive constitue le socle du célèbre régime de la région méditerranéenne, les bienfaits santé de l'huile d'olive sont vérifiés depuis des millénaires. Les italiens l'apprécient au point d'en consommer près de 14 litres par personne et par an, alors que l'algérien consomme que 1,5 kg d'huile d'olive par an soit 4,1 g par jour (**Bendi Djelloul, 2017**).

A chaque campagne oléicole, le bassin méditerranéen est touché par le problème de pollution engendrée par les rejets anarchiques des margines estimé à environ 3 millions de m³/an (**Zenjari et al, 2006**). Ces margines rejetées ont une forte charge saline, sont très acides, riches en matières organiques et en polyphénols. Elles sont peu biodégradables ainsi peuvent poser de sérieux dégâts contre la faune et la flore des cours d'eau et du sol (**Hattenswiler et vitousek, 2000; Ait Baddi et al, 2003**).

Pour pallier à cette pollution, divers procédés de traitement sont appliqués pour traiter ces effluents tels que le traitement biologique (**Fountoulakis et al , 2002 ; El Hajjouji et al, 2008 ; Jail et al , 2010**), l'électrocoagulation (**Sadif et al, 2008; Hanafi et al, 2009**), l'adsorption sur charbon actif (**Ouedrhiri et al, 2018**), les procédés membranaires (**Mameri et al, 2000; Yahiaoui et al, 2011**), les procédés d'oxydation avancée (**Drouiche et al, 2004; Iboukhoulef, 2014**) et traitement par coagulation et floculation (**Achak et al, 2008 ; Sbai et Loukili, 2015**).

Vu, les coûts de la dépollution et l'absence des autorités locales qui contrôlent la gestion de ces rejets, le traitement par les bassins d'évaporation naturelle reste la technique la plus utilisée actuellement (**Hamdi, 1993**).

En raison de la composition très complexe des margines, un seul traitement ne peut être efficace pour éliminer la pollution organique, d'où la nécessité de coupler différents procédés. Des traitements des margines par combinaison de l'UF à la photocatalyse homogène ou à l'électrocoagulation ont été réalisés (**Drouiche et al, 2004 ; Yahiaoui et al, 2011**).

L'objectif assigné par cette étude est la réalisation d'un procédé intégré, en couplant un procédé membranaire (l'ultrafiltration) au procédé d'oxydation avancée (les ultrasons) pour traiter les margines. Ce type de couplage a comme avantage d'une part d'améliorer les performances de l'UF pour éliminer la pollution et d'autre part de réduire le coût engendré par le traitement des margines par l'UF ou par les ultrasons séparément.

Dans ce contexte, le plan de la thèse s'articulera autour de trois grandes parties :

- La première partie est une synthèse bibliographique où nous avons succinctement abordé en premier chapitre la problématique de l'industrie oléicole, en deuxième chapitre les procédés d'oxydation avancée et en dernier chapitre les procédés membranaires.

Introduction générale

- La deuxième partie décrit le matériel et les méthodes utilisés lors de notre étude expérimentale. Cette dernière est structurée en quatre volets :

- le premier volet consiste à réaliser une caractérisation physico-chimique et microbiologique des margines brutes.
- le deuxième volet est d'effectuer un traitement par les ultrasons pour ces margines prétraitées.
- le troisième volet consiste à traiter les margines par l'ultrafiltration.
- Et en dernier volet, une amélioration de l'ultrafiltration via les ultrasons.

- La troisième partie est consacrée aux résultats et discussion et nous terminons notre étude par une conclusion générale où sont récapitulés les principaux résultats obtenus ainsi que les perspectives pouvant être proposées à l'issue de ce travail.

Synthèses bibliographique

Chapitre I :

Problématique de l'industrie oléicole.

I-Production mondiale de l'huile d'olive

Le patrimoine oléicole mondial compte actuellement environ 750 millions d'oliviers cultivés sur une superficie de 9,23 millions d'hectares, les pays méditerranéens comptent 715 millions d'oliviers sur une superficie d'environ 8,16 millions d'hectares, soit 95% du patrimoine oléicole mondial (Fiorentino. A et al, 2003; El hajjouji. H, 2007; Tsagariki. E et al., 2007).

Une production mondiale d'huile d'olive au tour de 3,1 millions de tonnes (la campagne 2011-2012), en hausse de 3% environ par rapport aux années précédents. Près des trois quarts de la production (2,18 millions de tonnes) proviennent de l'union européenne, un chiffre en baisse légère par rapport à la campagne 2010-2011. Dans la communauté européenne, l'Espagne arrive en tête avec 62% de production totale : 1,35 millions de tonnes. Parmi les autres pays méditerranéens, on enregistre une baisse de production au Maroc, tandis que l'Algérie a progressé de 9%, par rapport à la campagne précédente. La production de ces deux derniers pays devrait être autour de cent vingt mille et cinquante – cinq mille tonnes respectivement (Tableau 1) (COI ,2014).

Tableau1 : la production mondiale d'huile d'olive par pays (COI, 2022).

Pays (10 ³ Tonnes)	2006/07	2007/08	2008/09	2009/10	2010/11	2011/12	Production moyenne de huile d'olive (2014-2022)
Algérie	21,5	24	61,5	26,5	50	54,5	113,56
Argentine	15,0	24,00	23,0	17,0	15,0	15,0	105,24
Australie	9,0	12,0	15,0	18,0	18,0	19,0	18,43
Union européen	2031,0	2118,5	1939,0	2224,5	2205,0	2180,5	2245
Chilie	5,0	6,5	8,5	12,0	16,0	22,0	21,9
Jordanie	37,0	21,5	18,5	17,0	21,0	22,0	24,4
Liban	6,0	10,5	12,0	9,0	14,0	18,0	18
Libie	11,0	13,0	15,0	15,0	15,0	15,0	16,5
Maroc	75,0	85,0	140,0	130,0	120,0	120,0	142,22
Palistine	31,5	8,0	20,0	5,5	25,0	12,0	14,4
Syrie	154,0	100,0	130,0	180,0	130,0	200,0	121,11
Tunisie	160,0	170,0	160,0	150,0	120,0	180,0	227,22
Turquie	165,0	72,0	130,0	147,0	160,0	180,0	192
Egypt	10,5	7,5	5,0	3,0	3,0	10,0	36
Iran	4,0	4,5	4,5	4,0	2,5	6,0	-
Autres payes	23,0	29,0	33,6	31,5	34,5	36,5	-
Monde	2767 ,0	2713,0	2669,6	2973,5	3018,5	3098,0	3377,88

Synthèse bibliographique

Enfin, parmi les nouvelles zones de production, il faut signaler la croissance régulière de l'Australie dont la production atteint un niveau de dix-neuf mille tonnes environ, équivalent au plus du tiers de sa consommation et montrant une tendance à la hausse par rapport à la campagne précédente la contribution globale de tous les autres pays devrait représenter une production de trente –sept mille tonnes, avec le maintien des niveaux de production de l'année précédente (COI, 2014).

II. Production oléicole en Algérie

II.1.Situation et culture de l'olivier en Algérie

L'Algérie fait partie des principaux pays méditerranéens dont le climat est le plus propice à la culture de l'olivier, elle se positionne après l'Espagne, l'Italie, la Grèce et la Tunisie qui sont par ordre d'importance, les plus gros producteurs d'huile d'olive (Tsagariki. E et al, 2007).

Le patrimoine oléicole Algérien est estimé à 32 millions d'oliviers, ce qui représente 4,26% du patrimoine mondial. La production annuelle en huile a atteint 35000 tonnes et celle de l'olive de totale 80000 tonnes. (Bensemmane. A, 2009). En 2000, la culture de l'olivier en Algérie occupait une superficie totale de 168080 ha, soit 33% des 500000 ha de superficie arboricole nationale et 2% des terres agricoles cultivables. En 2010-2011, les prévisions de superficies oléicoles portent entre 325000 à 350000 ha. La participation du secteur oléicole à la production finale agricole du pays était en moyenne de 21% en 1999-2005. La surface oléicole est répartie dans trois régions, la localisation est comme suit 54% au centre ,28% à l'est ou la variété Chemlal domine dans ces deux régions et 17% à l'ouest (Figure1) (Labdaoui. M .D, 2016).

La plupart des oliveraies (80%) sont situées dans les zones montagneuses, sur des terrains accidentés et marginaux, peu fertiles et caractérisés par une pluviométrie moyenne comprise entre 400 et 900 mm/an, le reste des oliveraies (20%) sont situées dans les plaines occidentales du pays à savoir Mascara, Sig et Relizane ou la pluviométrie moyenne annuelle est de 300 – 400 mm. (Labdaoui. M .D, 2016).

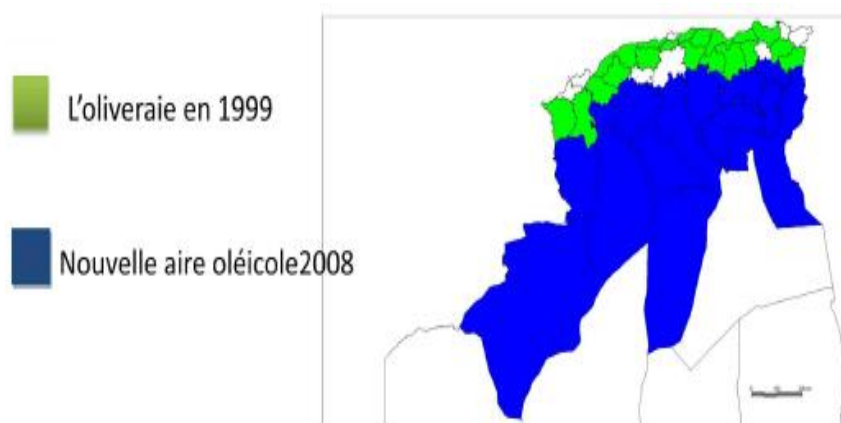


Figure 1: Répartition de la culture de l'olivier en Algérie (ITAF, 2008).

II.2. Stratégie de développement

L'Algérie, veut développer son secteur oléicole, en augmentant les surfaces plantées et en modernisant les industries d'extraction d'huile d'olive, et ainsi se placer parmi les premiers pays

Synthèse bibliographique

producteurs d'huile d'olive. Cette tendance s'est confirmée avec la relance du **PNDA**, en 2000 et grâce au financement du secteur par le **FNRDA**. Le ministère de l'agriculture et du développement rural a mis en place un programme spécial pour le développement de l'oléiculture en intensif dans les zones steppiques présahariennes et sahariennes pour 2006/2007 en vue d'augmenter les productions de l'huile d'olives (**Boudoukha, H, 2008**). La production annuelle d'huile d'olive pourrait donc passer en 2010 à plus de 50000 tonnes d'huiles d'olive/an (**COI., 2003**). La campagne oléicole 2014/2015, en termes de production d'huile a été de loin l'une des meilleures depuis plusieurs années en enregistrant une production record de plus 900 000 (hl) d'huile et le potentiel oléicole est concentré dans les régions montagneuses (Tableau 2) (**ONFAA, 2016**).

Tableau 2 : Evaluation de la campagne oléicole 2015/2016 à travers les wilayas potentielles (ONFAA, 2016).

Wilayas	Bejaia 23%		Tizi ouzou 13%		Skikda 8%		Setif 8%		Bouira 8%		Total National	
	2014/ 2015	2015/ 2016	2014/ 2015	2015/ 2016	2014/ 2015	2015/ 2016	2014/ 2015	2015/ 2016	2014/ 2015	2015/ 2016	2014/ 2015	2015/ 2016
Superficie (ha)	52798	56063	35608	35912	10738	16067	20706	24516	35098	35810	40718	47655
Production d'huile d'olives (Qx)	893428	999835	382457	534642	196650	347780	230416	271320	671257	302780	420431	474730
Production en huile d'olive (hl)	193312	212896	75862	100947	45236	76500	51903	58101	118710	56700	746781	935170
Rendement en olives (Q/ha)	21,6	19	13,3	15	17,8	28	14,9	15	29,2	12	20,2	23
Rendement en huile (l/Q)	21,6	21	19,8	19	23	22	22,5	21	17,7	19	17,8	15

II.3. Etude technique d'extraction d'huile d'olive

En vue de moderniser le secteur d'extraction de l'huile d'olive pour améliorer la qualité du produit, les autorités algériennes ont adopté un programme de modernisation de l'industrie de l'huile d'olive et de l'huile de grignons d'olives et de traitement de sous-produits (COI, 2016). A la fin des années 2008, l'industrie oléicole algérienne était composée majoritairement d'huileries traditionnelles (Tableau 3) (**MADR, 2013**).

Tableau 3 : différents installations d'huileries en Algérie (ITAFV, 2013).

Type d'huilerie Années	Traditionnelles		Semi-modernes		Modernes		Total	
	Nombre	%	Nombre	%	Nombre	%	Nombre	%
2008	1460	79,85	85	4,65	283	15,50	1826	100
2013	930	56	363	21	386	23	1680	100

- Les systèmes d'extractions de l'huile d'olive :

Pour produire une bonne huile d'olive, il est nécessaire que les olives prêtes à l'extraction doivent avoir des qualités exigées : fruits sains, non écrasés, de couleur homogènes sans lésions et cueillies au stade de maturité.

Synthèse bibliographique

L'huile d'olive constitue un des corps gras les plus recommandables, car elle est appétissante, stable, sans acide, difficilement oxydables, riche en acide oléique et linoléique, ce qui lui donne une grande digestibilité avec un rendement énergétique très élevé et un pouvoir constructif des cellules. Les huiles d'olive sont toutes différentes les unes des autres. Leurs arômes et saveurs sont toujours dus à des causes naturelles et peuvent varier en fonction de plusieurs facteurs à savoir le climat, le type de sol et sa composition chimique, l'apport de la fertilisation, les périodes de récolte, la durée de stockage des olives, le mode d'extraction et les conditions de stockage du produit fini (**Labdaoui. M.D, 2016**). L'objectif de toute méthode d'extraction consiste à produire la plus grande quantité d'huile possible sans altération de sa qualité d'origine. Toutefois, si la quantité ne doit pas être modifiée, il est nécessaire d'utiliser uniquement des méthodes mécaniques ou physiques pour extraire l'huile, en évitant les réactions chimiques et enzymatiques qui pourraient changer sa composition naturelle (Figure 2).

Le processus d'extraction d'huile d'olive reste toujours le même pour les quatre opérations principales préliminaires, le broyage, le malaxage et la séparation des phases liquides, huile et eau) donc (**Hermoso. M et al., 1991**):

- Nettoyage des fruits (défoliation, lavage des olives).
- Préparation de la pâte (broyage, malaxage).
- Séparation de la phase solide (grignons) et liquide (huile et eau de végétation).
- Séparation des phases liquides (huile/eau de végétation).

L'extraction des huiles d'olives est réalisée selon deux procédés principaux (**Labdaoui. M.D, 2016**) :

a)- Système discontinu d'extraction par presse : l'extraction discontinue est un procédé ancestral qui ne sépare que deux phases liquide obtenue et ensuite filtrée pour donner une huile non piquante et riche en polyphénols. Le sous-produit est une pâte plastique, ce qui a l'avantage de ne pas beaucoup produire de margines qui sont plus chargées et plus concentrées que celles des unités modernes. Cependant cette technique a un rendement faible et ne convient pas aux régions fortement productrices. Les opérations de broyage et de pressage de la pâte des olives, peuvent entraîner l'altération des huiles.

b)- Système continu : le processus industriel de transformation le plus commun est un système d'extraction en continu avec deux centrifugations (horizontale puis verticale). La centrifugation verticale peut être à trois phases où l'addition d'eau est indispensable. Les installations à cycle continu permettent de réduire la main d'œuvre et d'augmenter la capacité de production globale d'huile d'olive. Néanmoins, elles présentent des inconvénients dû principalement à la consommation élevée d'eau chaude dont le volume peut parfois dépasser celui des olives mises en œuvre, ce qui se traduit par une production accrue de margines.

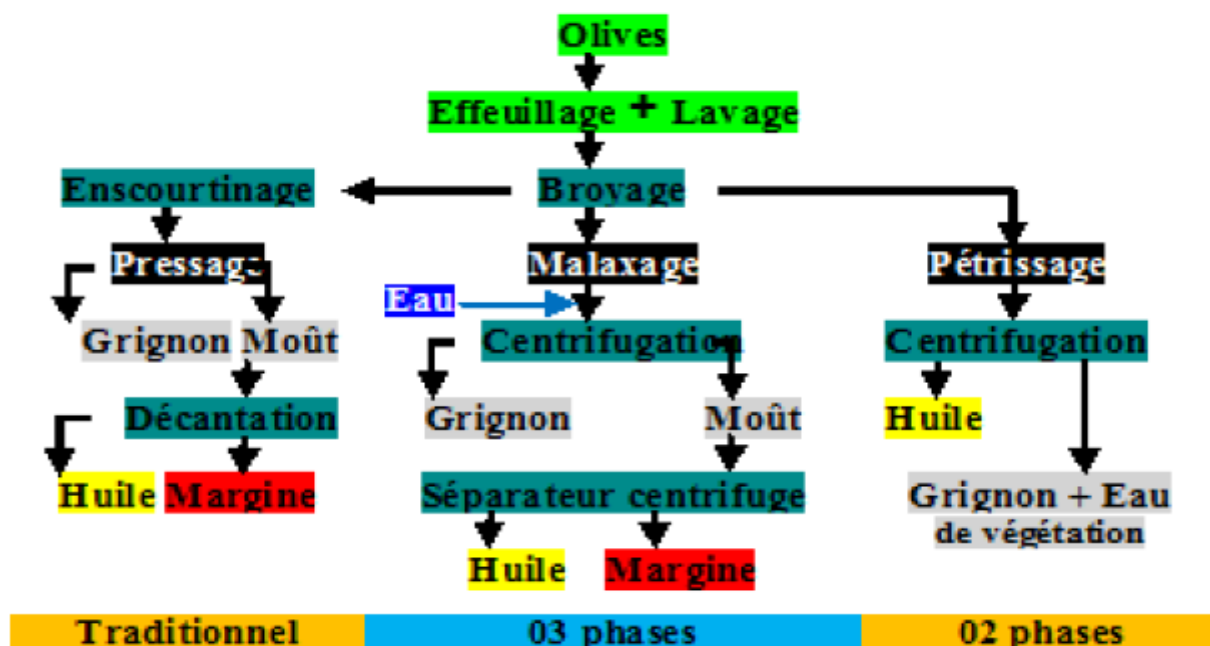


Figure 2: Systèmes d'extraction de l'huile d'olive (Hammadi; 2006).

La différence entre les deux procédés réside dans la durée des opérations et les rendements en termes de quantité et de qualité de l'huile par quintal d'olives traitées.

II.4. Altérations de l'huile d'olive

Les principales altérations que peut avoir huile d'olive sont :

- Hydrolyse

La lipolyse constitue la principale altération de l'huile d'olive qui est due à la libération d'acide gras des triglycérides, accompagnée d'une augmentation du taux d'acidité et d'un changement du goût de l'huile d'olive, provoquant une dévalorisation de la qualité, les facteurs qui affectent l'hydrolyse sont: l'humidité, la température, les enzymes et les divers microorganismes; cependant l'hydrolyse des triglycérides prend place grâce à l'activité de microorganismes qui se développent dans la chair de l'olive (bactéries, champignons, insectes, levures). La décomposition hydrolytique arrive à la récolte, lorsque les conditions d'entreposage sont inadéquates (humidité et température élevées). L'activité des enzymes est plus grande dans la cueillette d'olives mures (la cueillette d'hiver) que dans celles des primeurs (la cueillette d'automne) (Labdaoui. M.D, 2016).

- Oxydation

L'huile d'olive, comme toutes les matières grasses contiennent des acides gras insaturés, s'oxyde lorsqu'elle est en contact avec l'oxygène, les produits résultants de l'oxydation donnent un goût d'une odeur désagréable et dévalorisant la qualité du produit et sera considérée comme une huile inconsommable. La teneur de l'huile d'olive oxydée en acide linoléiques et α -linoléiques est diminuée substantiellement et les vitamines liposolubles sont détruites. L'huile d'olive est très résistante à l'oxydation en raison de sa petite teneur en acides gras et de sa grande teneur en substances anti-oxydantes. La sensibilité de l'huile d'olive à la photo-oxydation est due à la présence des pigments (Chlorophylle et phéophytine) et à la lumière (lumière solaire directe, lumière diffuse de chambre ou lumière fluorescente). Cette opération est provoquée pendant l'emballage de l'huile d'olive quand le produit est transporté dans des récipients. De plus, les métaux, principalement le fer

Synthèse bibliographique

et le cuivre, agissent en tant que catalyseurs à l'altération oxydante de l'huile d'olive (Labdaoui. M.D, 2016) .

- Solidification

Lorsque l'huile d'olive est gardée à des basses températures, elle se fige ce qui crée trouble. Ceci est dû à la solidification de ses composantes, stéamine et palmitine, aux températures basses. Une légère solidification se présente même dans les huiles d'olives fraîches. Ceci n'est pas un signe d'une déficience, une température élevée supérieur à 28°C détruit les composants de l'huile d'olive, principalement les substances volatiles, auxquelles sont attribuées son odeur caractéristique (Labdaoui. M.D, 2016).

II.5. Sous-produits de l'oléiculture

L'industrie oléicole, en plus de sa production principale qui est l'huile, engendre la production de deux résidus l'un liquide (les margines) et l'autre solide (le grignon) (Ramos-cormenzana. A et al, 1995 ; Martin-Garcia. A.I et al, 2003 ; Benyahia. N et al, 2003 ; Chiofalo. B et al, 2004).

a) Le grignon

Les grignons sont les résidus solides obtenus après le premier pressage des olives. Ils contiennent encore de l'huile appelée huile secondaire. Ils sont composés de peaux, de résidus de pulpe et de fragments des noyaux. Ces déchets contiennent en moyenne 28,5% d'eau, 41,5% de coque, 21,5% de pulpe et 8,5% d'huile (Amic et Dalmaso, 2013).

Selon Sansoucy (1984), il existe différents types de grignons:

- le grignon brut, c'est le résidu de la première extraction de l'huile par pression de l'olive entière, ses teneurs relativement élevées en eau (24%) et en huile (9%) favorisent son altération rapide lorsqu'il est laissé à l'air libre.
- le grignon épuisé, c'est le résidu obtenu après déshuilage du grignon brut par un solvant, généralement l'hexane.
- le grignon partiellement dénoyauté résulte de la séparation partielle du noyau de la pulpe par tamisage ou ventilation.
- le grignon humide est soumis, dans les huileries à deux phases, afin d'extraire entre 40 et 60% de l'huile restante. Il est ensuite emmené dans des usines d'extraction d'huile de grignon, ou après un séchage permettra d'atteindre 8% d'humidité (Nefzaoui, 1984).

Cet effluent semi-solide a une teneur en eau d'environ 65%, un pH légèrement acide, une teneur très élevée en matière organique et une proportion considérable de graisses (Tableau 4) (Cucci et al., 2008).

Tableau 4: Composition physico-chimique du grignon d'olive (Cucci et al., 2008).

Paramètres	Valeurs
pH	5,15
Humidité (g.100/g)	55,8
Carbone organique (g.100/g)	51,77
Phénol (mg/g)	12,37
Graisses (g.100/g)	10,93
N total (mg/g)	1,18
P total (mg/g)	0,15
K total (mg/g)	1,03
Zn (mg/g)	20,00
Mn (mg/g)	10,00

b) Les margines

A l'origine, les margines se présentent comme un liquide résiduel aqueux, de couleur brune, rougeâtre, qui se transforme en margine de couleur noire, nauséabond, d'aspect trouble et une odeur spécifique d'huile. Elles sont caractérisées par un pH d'ordre de 4 à 5 (**Hachicha. R et al., 2009 ; Yaakoubi. A et al., 2009 ; Yalcuk. A et al., 2010**) et une très grande conductivité électrique due surtout aux ions Potassium (4 g/l), Chlorure, Calcium (**Tsagariki E et al., 2007**), Magnésium (**Hafidia. M et al, 2005**) et sa couleur noire résulte de la présence de polyphénols (**Khoufi. S et al, 2007 ; Bazoti. F.N et al., 2006**).

Les changements dans les caractéristiques des margines résultent du type du procédé de l'huile, de qualité, de la variété des olives et de la conduite des opérations d'extraction (**Fadil. K et al., 2003**).

En général, les margines contiennent une variété de composés organiques et minéraux, de nature et de concentration très différents.

- Fraction minérale :

Les margines contiennent des quantités significatives de sels minéraux (**Ranalli. A, 1991**), dont 80% sont solubles (Phosphates, Sulfates et Chlorures) et 20% insolubles (Carbonates et Silicates). Les éléments les plus représentatifs sont le Potassium (47%), les Carbonates (21%), les Phosphates (14%) et le Sodium (7%) (**Fiestas. R.U et al, 1992; Tsagariki. E et al, 2007**).

- Fraction organique :

Les margines comportent deux fractions organiques ; une insoluble constituée essentiellement de pulpes d'olives qui représente la matière en suspension et colloïdale (**Hamdi. M, 1991**) et une fraction soluble dans la phase aqueuse qui contient les sucres, les lipides, les composés azotés, les vitamines, les acides organiques et les composés phénoliques (**Hamdi. M. 1991 ; Obied. H et al, 2005**). Les glucides sont essentiellement représentés par les composants pariétaux, en particulier la cellulose et les pectines, ces dernières jouent un rôle important dans la texture des oliviers où ils représentent environ 0,6% du poids de la pulpe fraîche (**Obied. H et al., 2005 ; Galankis. C.M et al., 2010**).

De nombreux travaux ont montré que les margines sont très riches en sucres simples. Les plus fréquents dans les margines sont, en particulier, le glucose, le mannose et le fructose. (**Niaounakis. M et al, 2004 ; Fezzni. B et al, 2009 ; Garcia-Castello. E et al, 2010**).

La fraction azotée est principalement représentée par les protéines, tous les acides aminés contenus dans les margines ont été identifiés. Les plus abondants sont l'acide aspartique, l'acide glutamique, la proline (**Jail. A et al, 2010**), et la Glycine (**Capasso. R et al, 2002**), plusieurs vitamines sont également présentes, les plus fréquentes sont les vitamines du groupe D, du groupe B et en particulier la vitamine PP (Nicotinamide) avec une concentration moyenne de 124 mg/Kg de margines (**Aissam. H. 2003**). La concentration en matière grasse des margines peut atteindre 10,78g/l (**Ranalli A. 1991**). Les principaux acides organiques rencontrés sont les acides fumarique, glycérique, lactique, malique, oléique, palmitique, linoléiques, maslinique et malonique (**Fiestas Ros de Ursinos. J.A. 1981; Tsagariki. E et al., 2007 ; Nefzaoui. A, 1991**).

Dans les margines, les composés phénoliques forment une vaste classe de substances organiques cycliques très variées. Ces composés ont une structure variable et ils proviennent de l'hydrolyse enzymatique des glucides et des esters de la pulpe d'olive au cours du processus d'extraction, leurs

Synthèse bibliographique

solubilisation dans l'huile est cependant bien inférieure à celle dans les eaux de végétation (Tableau 5), ce qui explique leur concentration élevée dans les margines (Ranalli. A, 1991). En général, la teneur en composés phénoliques varie entre 2 et 6 g/l (Fakharedine. N et al., 2006 ; Casa. R et al., 2003 ; Tsioulpas. A et al., 2002; Fiestas Ros de Ursinos J.A et al., 1992) et elle peut même dépasser les 9 g/l (Sayadi. S et al., 1993 ; Kissi. M et al, 2001).

Plus de 50 composés phénoliques et plusieurs alcools phénoliques ont été identifiés. Il s'agit de monomères aromatiques et de composés phénoliques à haut poids moléculaire essentiellement des tanins dont la concentration peut atteindre 12 g/l (Tanchev. S et al, 1980 ; Niaounakis. M et al, 2006; Seraphim. P et al, 2008 ; Yaakoubi. A et al, 2009 ; Lafka. T et al, 2010). Le catécholmélaniquinique est un flavotanin très répandu dans les margines (Tableau 5) et en ce qui concerne la lignine, aucun auteur n'a cité la présence de ce polymère dans les margines, bien que les pulpes d'olives contiennent au moins 3% de composés lignocellulosiques (Aissam. H., 2003).

- Fraction microbienne

Les études microbiologiques effectuées sur plusieurs échantillons de margines ont confirmé l'absence de micro-organismes pathogènes (Iboukhoulef. H, 2014), des analyses microbiologiques ont montré que les levures et les champignons sont capables de se développer mieux que les bactéries (Y.Yang et al, 2010). Ces microorganismes supportent la salinité élevée et le pH acide caractéristique de ces effluents et résistent plus que les bactéries aux substances phénoliques, on y trouve *Phanerochaete chrysosporium* (Bautista. P et al, 2007), *Pleurotus ostreatus* (Kim. JK et al, 2007).

Tableau 5: Les principaux composés phénoliques des margines (Aissam H. 2003).

Les différents types des polyphénols			
Monomères aromatiques		Composés phénoliques à haut poids moléculaires principalement les Tanins	
Acides phénoliques	Alcools phénoliques	Tanins hydrolysables	Tanins condensés (Flavotanin)
-Acides phénoliques -Acide p-coumarique -Acide protocatéchuique -Acide vanillique -Acide 4-hydroxyphénylacétique -Acide syringique -Acide p-hydroxybenzoïque -Acide vétratrique	-4-hydroxyphénylethanol -3-4-dihydroxyphénylethanol syringaldihyde	-Esters d'acides phénoliques -Esters d'acides phénoliques et sucres -Glucosides	Le catécholmélaniquinique

- Impact des margines sur l'environnement

Les margines sont extrêmement chargées en matière organique. Elles affectent particulièrement la qualité des eaux dans les quelles sont déversées (Seraphim. P et al, 2008). Plus précisément, les composés phénoliques qui exercent une activité polluante très élevée (Projet SMAP III-Tunisie., 2006-2008).

Ces rejets déversés dans les milieux aquatiques entraînent une diminution de la concentration en oxygène dissous. Les composés phénoliques, s'oxydent facilement par l'oxygène du milieu, ce qui

provoque une asphyxie de toute vie aquatique (**Lasage-Meesen. L et al, 2001**). Ce phénomène entraîne donc, une dégradation de la qualité des eaux de surface en inhibant le développement de microorganismes spécialement les bactéries ainsi la capacité d'autoépuration naturelle serait limitée (**Bali. U et al, 2007**).

L'épandage direct des margines sur le sol, est à l'origine de nuisances diverses (**Kuznetsova. NI et al, 2007**). Leur pH acide, leur salinité élevée ainsi que leur abondance en composés phénoliques provoquant la destruction de la microflore du sol, induisent des effets toxiques aux cultures végétales (effets herbicide). Ceci entraîne la stérilisation du sol et le déséquilibre de la symbiose entre la microflore de sol et les plantes (**Bali. U et al, 2007**). La figure 3, résume les conséquences environnementales des rejets des margines dans le milieu naturel.

III. Traitements des effluents liquides d'huilerie « Margines »

A partir des années soixante-dix, ces effluents ont été l'objet d'une grande attention de la part des institutions scientifiques, des entreprises et des organismes publics. Le but commun est d'étudier et de proposer les meilleures stratégies; les technologies de minimisation des effets polluant de ces effluents. Il existe plus de 20 procédés applicables au traitement des margines. Il s'agit dans la plupart des cas d'opérations élémentaires ou combinées, testées en laboratoire ou dans une installation pilote sans projection inusuelle ultérieure (**Kavvadias. V et al, 2010**).

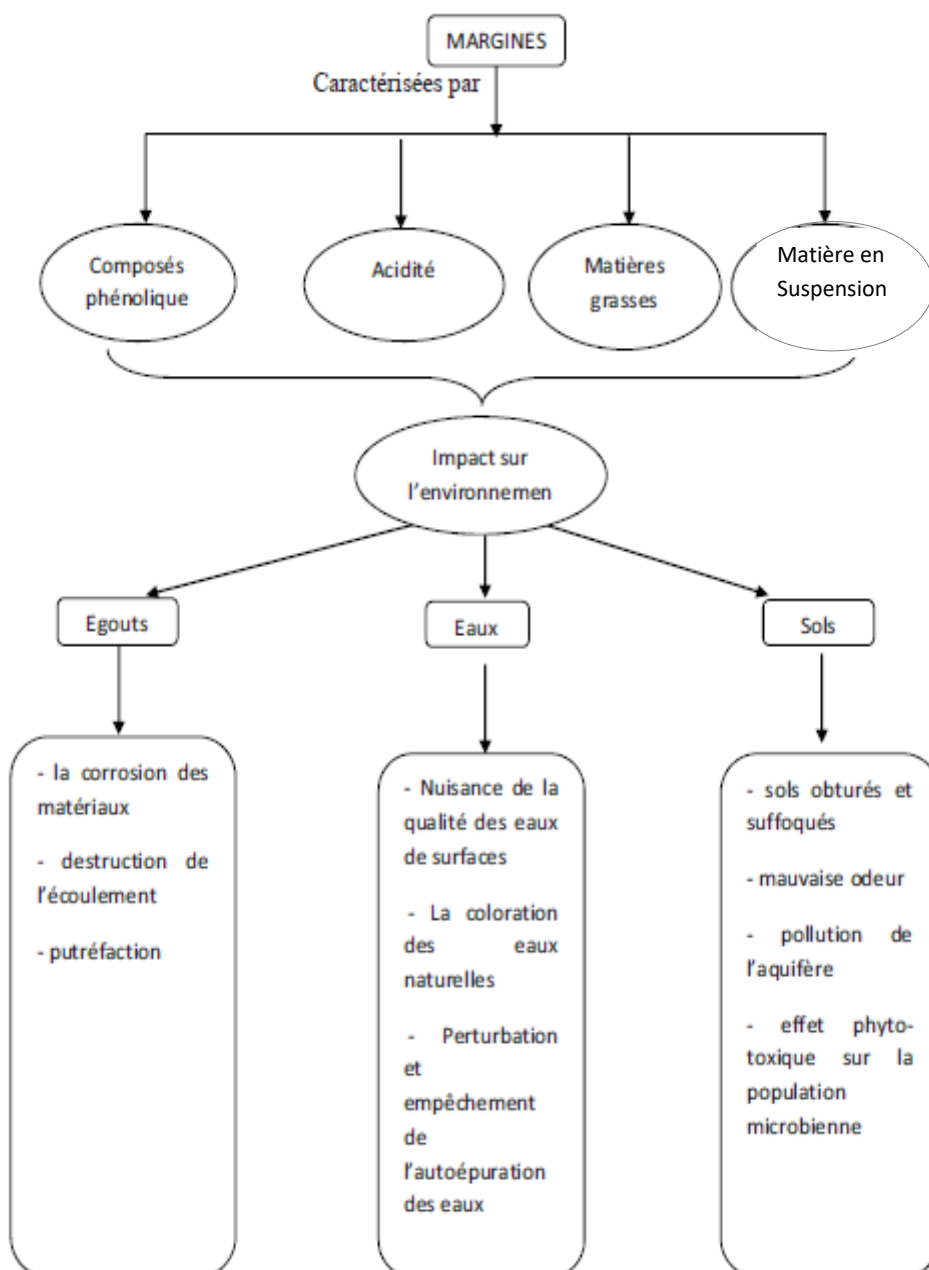


Figure 3 : Conséquences environnementales des rejets d'huilerie dans le milieu naturel (Ben Sassi A et al, 2006)

Le choix du système de traitement approprié est lié à plusieurs facteurs, à savoir le système utilisé pour l'extraction d'huile, la charge produite par les huileries et la voie de valorisation des margines. Les procédés de traitement envisageables pour l'élimination de la charge polluante des margines, peuvent être physique, chimique et biologique, utilisés seuls ou combinés.

III.1. Traitements physiques

III.1.1- Procédés thermiques

Les procédés thermiques tels : l'incinération et la concentration par évaporation (**Vitolo. S et al, 1999**), peuvent être utilisés pour le traitement des margines, en se basant sur l'évaporation de ces effluents. Soit d'une façon naturelle dans des bassins sous l'action du soleil et du vent, soit par l'utilisation de l'effet thermique (**Centre d'Activités Régionales pour la production propre, 2000**).

a- Evaporation naturelle

Cette méthode a été la première utilisée en Espagne par la direction générale de l'environnement en 1980. Elle consiste à accumuler les margines dans des bassins de profondeur variant entre 60 et 70 cm (**Centre d'Activités Régionales pour la production propre, 2000**). C'est le mode d'élimination le moins coûteux dans des conditions favorables pour les pays méditerranéens. En Tunisie des étangs de grande dimension ont été construits, et dans la province de Jean (Espagne), il y'a 998 bassins d'une superficie totale occupée de 250 ha et d'une capacité de 2,5 millions de m³. A cordoba, 369 bassins d'une superficie de 62 ha et d'une capacité de 0,9 millions de m³ sont utilisés (**Centre d'Activités Régionales pour la production propre, 2000**). **Zalaghi. A et al (2005)**, ont proposé de construire des petits bassins d'évaporation sur-place pour chaque huilerie traditionnelle. Le processus d'évaporation naturelle nécessitent des grandes surfaces et posent le problème d'infiltration et dégagent des mauvaises odeurs. En plus, la formation d'une couche huileuse sur la surface du bassin peut limiter l'évaporation d'un autre rejet qui est le concentrât qui peut être utilisé en compostage (**Paredes. C et al, 2002**), comme un carburant (**Vitolo. S et al, 1999**) ou comme un additif pour le développement des matériaux de construction (**Roig. A et al, 2006**).

L'avantage de ces procédés c'est qu'on peut avoir une autoépuration capable de réduire la DBO de la moitié en 2 mois (**Centre d'Activités Régionales pour la production propre, 2000**), mais le processus de dégradation n'est que partiel, ce qui entraîne l'accumulation et la concentration de la majeure partie de la matière organique présente (**Rober. P et al, 1999**). Le problème d'émission de mauvaise odeur a été résolu par l'apport de lait de chaux. (**Le Verge. S, 2005**).

b- Evaporation forcée

Parmi les procédés d'évaporation forcée, c'est l'incinération, un axe qui est déjà fait pour évaporer des margines à environ 80-90 % du volume initial. Après la séparation des produits obtenus, les vapeurs condensées (phase aqueuse) qui ne contiennent pas des polyphenols, peuvent être traitées par les processus biologiques. Par contre, le résidu qui présente 98% de la charge organique est concentré et peut être utilisé comme un combustible (**Vitolo. S et al, 1999**). Au point de vue économique, ces procédés sont coûteux et ne résolvent pas bien, non seulement le problème de sédimentation de fond, mais aussi les émissions atmosphériques. De plus les couts de maintenance sont élevés (**CARPP, 2000**).

III.1.2 - Procédés membranaires

Les margines peuvent être aussi traitées par des technologies membranaires. Ces processus se basent sur l'utilisation des membranes de filtration qui permettent la séparation des substances dissoutes selon la taille des particules et la charge électrique (**Panizza. M et al, 2006 ; Dhaouadi. H et al, 2008**). Récemment, un bioréacteur équipé d'une membrane d'ultrafiltration a été utilisé pour le traitement des margines diluées. Ce type de traitement est proposé au stade de prétraitement pour éliminer 94% de la DCO initiale (**Liu. ZH et al, 2007**). L'inconvénient de ce prétraitement est qu'il

Synthèse bibliographique

nécessite une demande énergétique élevée et un renouvellement permanent des membranes utilisées d'où le coût élevé du processus (**Liu. ZH et al, 2008**).

III.1.3- Procédés d'adsorption et bio-filtration

Dans le cas des margines, le principal objectif d'adsorption est celui de biodégrader les composés organiques ayant des effets bactéricides, inhibiteurs ou colorants. Dans la bio-filtration, le filtre sert en plus de nutriments pour les bactéries donnant lieu à un procédé de dégradation biologique des substances organiques dissoutes (**CARPP, 2000 ; Galiatsatou. P et al, 2002**).

Une étude effectuée sur l'élimination des composés phénoliques par adsorption sur différents charbons actifs préparés à partir du noyau d'olive ou de la pulpe d'olive. Ces deux charbons préparés par des méthodes différentes ont permis d'avoir des taux d'élimination des polyphénols de l'ordre de 73% et de la DCO de l'ordre de 33,65% pour un temps de 5 heures (**Galiatsatou P et al, 2002**).

L'inconvénient de la bio-filtration est le risque d'engorgement du filtre, en plus le pouvoir polluant élevé du concentrât résultant et pour l'adsorption, le charbon actif utilisé est non réutilisable, mais il peut être employé comme combustible (**CARPP, 2000**).

III.2- Traitements physicochimiques

III.2.1- Coagulation – floculation

Le prétraitement des margines par coagulation-floculation couplée aux différents matériaux inorganiques et poly-électrolytes organiques est investigué. Le couplage de la chaux ou du sulfate de fer avec des poly-électrolytes cationiques, a permis une élimination quantitative de la matière solide en suspension, par contre la réduction de la DCO et des phénols totaux varient respectivement, entre 10- 40 % et 30-80 % (**Sifoun N, 2007**).

Pour améliorer la dégradation de la matière organique, le coagulant à base de fer est couplé au peroxyde d'hydrogène (réaction de Fenton), ce qui a augmenté la réduction de la DCO jusqu'à 60% (**Gotsi. M et al, 2005 ; Roig. A et al, 2006**). Ils ont été utilisés l'hydroxyde de calcium et de sulfate d'Aluminium pour réduire la DCO de 20% à 30%. Dans une autre étude, **Aktas. E.S et al, (2001)** ont proposé le prétraitement des margines par la chaux pour réduire la pollution. Le traitement physico-chimique offre une solution partielle et nécessite un traitement secondaire. D'autre part, il produit une grande quantité de déchet qui cause d'autres problèmes environnementaux (**Meysami. B et al, 2005 ; Sarika. R et al, 2005**).

III.2.2- Electrocoagulation

Tezcan Una. U et al, (2006) ont étudié la faisabilité du traitement des margines par électrocoagulation en utilisant des électrodes en Fer ou en Aluminium avec addition de H₂O₂ et de chlorure poly aluminium (PAC) comme aide coagulant. Pour une DCO initiale de 45g/l, les taux de réduction obtenus varient entre 62 et 86% pour la DCO, la turbidité et les graisses ont été totalement éliminées après 3heures de traitement. En absence de l'aide coagulant, cette technique n'est pas efficace. Cette méthode peut être utilisée comme une étape de prétraitement avant les processus de traitement anaérobie.

Khoufi. S et al, (2007) ont trouvé en utilisant cette méthode comme prétraitement que les composés phénoliques des margines ont été polymérisés puis sédimentés. Le rapport DBO₅ /DCO est augmenté de 0,33 jusqu'à 0,58. L'étape de sédimentation a permis d'éliminer, respectivement de 76,2%, 75%, 71% , 43% et 90% des composés phénoliques, de la turbidité, des solides en suspension, de la DCO

et de la coloration après 3 jours. **Israilides. C.J et al, (1997)** ont utilisé une anode en Titane-platine (Ti-Pt) pour l'électrocoagulation des margines, ils ont enregistré une réduction de 93% de la DCO après 600 min de traitement.

III.3- Oxydations avancées

III.3.1- Traitement par oxydation humide

Dans ce type de traitement, les composés difficilement biodégradables ou non biodégradables sont transformés en fragments biodégradables. Pour améliorer ce processus, des catalyseurs comme les métaux nobles, peuvent être utilisés sous des conditions de températures et de pressions modérées. Cette technique a été investiguée par **Pharm Minh. D et al, (2006)**, pour oxyder les composés phénoliques présents dans les margines.

Les catalyseurs utilisés sont les principaux points forts de cette technique qui résident dans le peu d'espace qu'elle requiert, et dans le fait que l'eau traitée, peut être évacuée normalement dans les lits de fleuves. Toute fois, les désavantages sont dus à la demande énergétique importante qu'exige ce mode de traitement (**CARPP, 2000**), le coût élevé de l'installation et la nécessité du matériel qui résiste à la corrosion et aux conditions de la pression et de température de travail (**Kestioglua. K et al, 2005**).

III.3.2- Ozonation

L'ozone est un oxydant puissant, mais il n'est pas complètement destructeur de la charge organique des margines. Plusieurs études ont montré que les taux de réduction de la DCO durant l'ozonation même à des conditions plus favorables ne dépassent pas 20 à 30%. Néanmoins, l'ozonation peut être utilisée comme un prétraitement (**Beltrán-Heredia. J et al, 2001 ; Mantzavinos. D et al, 2005**). Dans une étude comparative réalisée par **Canizares. P et al, (2007)**, ont trouvé que l'ozonation des margines à pH alcalin n'a pas permis d'atteindre une minéralisation complète de la charge organique, d'où, une concentration significative de l'ordre de 30% de carbone organique reste à la fin du processus. Le procédé peut être amélioré par l'utilisation des radiations et l'élimination des phénols totaux à 97,5% (**Benitez. F.J et al, 1996**).

III.3.3- procédé électrochimique

Des études ont été menées sur la possibilité de prétraitement des margines afin de déduire les concentrations des phénols et des polyphénols avant de procéder à un traitement biologique. Différents types d'anodes ont été utilisés pour le traitement des margines comme Titane-Tantale-Platine –Tridium (Ti-Ta-Pt-Ir) (**Giannes. A et al, 2003 ; Gotsi. M et al, 2005**), Titane-Platine (Ti-Pt) (**Israilides. C.J et al, 1997**), des électrodes spéciales parallèle d'Aluminium (**Adhoum. N et al, 2004**), une anode plate parallèle à base du mélange d'oxydes de Titane et Ruthénium (**Panizza M et al, 2006**). **Canizares. P et al, (2007)**, ont étudiés l'oxydation par une anode en diamant qui permet d'atteindre une minéralisation complète de la DCO et COT. **Tzagaroulakis Mari. I.E et al, (2005)**, ont montrés que le traitement combiné aérobie-anaérobie est 10 fois moins couteux que le processus d'électro-oxydation.

III.3.4- Procédés Fenton

Le procédé Fenton est un procédé convenable au traitement d'une large variété des effluents sous égard de la concentration et de la nature des contaminants. C'est un système économique, caractérisé par sa simplicité et la possibilité d'utilisés des réacteurs agités.

Synthèse bibliographique

Rivas. F.J et al, (2001), ont fait une étude de traitement des margines diluées par des effluents urbains par le réactif de Fenton et des modèles pseudo-empiriques sont construits. Pour un excès de peroxyde d'hydrogène, le maximum de réduction de la DCO et du carbone total après 24 heures est, respectivement, de 70 et 55%. Dans une autre étude, en traitant des margines brutes, il a été mis en évidence pour une concentration de Fe^{2+} donnée, l'élimination de la DCO et de COT augmente avec l'augmentation de la concentration de H_2O_2 . Le meilleur taux d'élimination de la DCO est de 70%, pour une concentration en H_2O_2 supérieure à $25kg/m^3$. Dans cette même étude, le traitement combiné ; Fenton-électrochimique (électrode en diamant) a permis une minéralisation complète de la pollution. (**Canizares. P et al, 2007**). Ce dernier a aussi été utilisé et ces procédés d'oxydation avancée ont été extensivement étudiés pour le traitement des margines (**Chen. X et al, 2002 ; Khoufi. S et al, 2006 ; Israilides. C.J et al, 1997**).

III.4- Procédés biologiques

Plusieurs systèmes de traitements basés sur le lagunage ou d'autres procédés biologiques faisant appel à des micro-organismes aérobies et anaérobies, ont été examinés pour réduire la pollution causée par les margines (**Quarantino. D et al, 2007 ; Ahmadi. M et al, 2006 ; D'Annibale. A et al, 2006 ; Mantzavinos. D et al, 2005 ; Hamdi. M et al, 1991**). Parmi ces techniques, peu sont applicables à l'échelle industrielle à cause de leurs coûts élevés. D'autre part, la présence des polyphénols à des grandes concentrations et leur action antimicrobienne interfère avec l'application de ces procédés (**Khoufi. S et al, 2007 ; Pharm Minh. D et al, 2006**).

III.5- Procédés combinés

III.5.1- UF/UV/ H_2O_2

La combinaison du processus d'Ultrafiltration et d'oxydation avancée a été étudiée par **Drouiche. M et al, (2004)**, cette méthode a permis d'atteindre une décoloration complète des margines. Elle est plus efficace que le traitement biologique qui est plus lent ou l'oxydation par H_2O_2 seul qui produit seulement 50% de décoloration (**Tsioulpas. A et al, 2002 ; Drouiche. M et al, 2004**).

III.5.2-Combinaison POA/ Traitement biologique

Le couplage du processus d'oxydation avancées (POA) et le traitement biologique (TB) est faisable pour l'épuration des margines. Le principe est basé sur l'utilisation de l'oxydation avancée en premier stade pour convertir les polluants en intermédiaires qui seront biodégradables par traitement biologique. Dans certains cas, l'oxydation avancée a un effet inverse, elle peut provoquer la formation des substances plus toxiques que celles existantes dans les margines brutes. Dans ce cas, on peut faire le couplage inverse : TB/OA ou TB/OA/TB.

Mantzavinos. D et al, (2005), ont comparé l'efficacité du traitement par couplage : O_3 / TB aérobie, TB aérobie/ O_3 , O_3 seul et TB aérobie seul. Ils ont constaté que les meilleurs abattements de la DCO ont été obtenus pour les procédés couplés. **Khoufi. S et al, (2006)**, ont étudié la faisabilité du procédé combiné électro-Fenton comme une étape de prétraitement suivie d'un traitement biologique anaérobie. Cette combinaison a permis d'éliminer, respectivement, 67% et 67% de polyphénols totaux et de DCO. Le rapport DCO/DBO₅ a été diminué de 5,8 à 2,3.

III.5.3-Combinaison de POA/ Coagulation

Une étude du procédé combiné coagulation/oxydation avancée pour le traitement des margines a été fait par **Kestioglu. K et al, (2005)**. Cette étude comprend :

- L'acidification des margines jusqu'à pH=2, permettant de réduire 38% de la DCO et 23% de phénols totaux (PT).
- Une coagulation à l'aide des sels de fer ou d'aluminium a donné presque les mêmes résultats : 94-95% de DCO, 90-91% de PT et 99% de solides en suspension.
- La dilution et l'adsorption par le charbon actif granulé de l'effluent résultant ont permis à la fin de ces étapes une diminution de la DCO d'une façon importante après 24 heures.
- L'oxydation avancée par les procédés UV/O₃ et UV/H₂O₂ donnent presque le même taux d'élimination de la DCO et PT (99%).

III.5.4-Electrocoagulation bio-méthanisation

Le couplage de ces procédés présente une solution adaptée à l'épuration des margines. La bio-méthanisation permet de transformer la matière organique en substances chimiques diverses en conditions d'anaérobiose. Le prétraitement par électrocoagulation sert à séparer les margines en boues et en liquide biodégradable, et éliminer les polyphénols et certains autres produits toxiques (**Benyahia. N et al, 2003**).

IV. Valorisations des effluents liquides d'huilerie

Compte tenu de leurs pourcentages en matière organique et de leurs compositions chimiques, les margines seules ne peuvent construire un produit de valeur intéressante enrichies, mélangées à d'autres résidus agricoles, concentrées séchées et/ou purifiées. Elles peuvent être valorisées et employées pour la production de certains composants de valeur (**Iboukholef. H, 2014**).

IV.1-Utilisation comme fertilisant

De nombreux travaux ont été publiés concernant les effets de l'épandage des margines fraîche directement ou après traitement, sur des sols complantés de céréales ou d'autres cultures annuelles de vigne et d'olivier (**Di Giovacchino. L et al, 2002 ; Di Giovacchino. L et al, 2001**). D'autres travaux ont porté sur l'influence de l'épandage de ces eaux sur la microflore, la faune du sol, et la toxicité à l'égard des plantes ou des micro-organismes (**Di Giovacchino. L et al, 2002**). Des expérimentations agronomiques menées avec des doses d'apport conforme aux règles de fertilisation ont toutes montré l'effet favorable des margines sur la fertilité des sols car, d'une part, elles ne contiennent pas des métaux lourds et des micro-organismes pathogènes et, d'autre part, elles sont riches en éléments minéraux nutritifs (K, N, P, Mg). En plus, comme elles sont constituées de matière organique, elles représentent un excellent substrat pour le développement de la microflore qui permet d'améliorer les propriétés physico-chimiques du sol et dégrader les composés phénoliques après une période de latence liée au pouvoir antimicrobien (**De Monpezat. G et al, 1999 ; Amirante. P et al, 2002 ; Sierra. J et al, 2007**).

L'emploi des margines à des doses élevées a permis d'obtenir une biomasse totale supérieure de 30 à 40% que celles obtenues sur des parcelles témoins (**Iboukholef. H, 2014**).

Roig. A et al, (2006), ont trouvé que l'effet positif sur la fertilité du sol augmente avec l'augmentation de la vitesse d'application du compost - margine. D'autre part, la salinité du sol

Synthèse bibliographique

augmente avec l'augmentation des doses de margine (au delà de 60 t/ha) (**Paredes et al, 2005**), (**El Hassani. F.Z et al, 2005**).

L'utilisation des margines comme fertilisant n'est pas sans inconvénients pour le sol et sa composition, tel que : l'acidité et la salinité élevées, accumulation des lipides, des acides organiques et les composés phénoliques (**Nefzaoui. A, 1991**). Les composés phénoliques se comportent comme des herbicides et phyto-toxiques, qui altèrent le cycle d'azote en changeant l'activité microbienne du sol et contaminant les eaux de surface. **Sierra. J et al, (2007)**, ont proposé de ne pas dépasser des vitesses d'application de 180m³ /ha.an, pour éviter le problème de salinité et l'accumulation des polyphénols.

Plusieurs auteurs ont fait des études dont le but est de contribuer à la connaissance des effets de l'épandage des margines pendant une longue période sur des sols complantés de Mais (plus de 10 ans) et de vigne (plus de 5 ans). Les résultats obtenus ont montré que, pour les deux sols complantés de Mais et de vigne, l'emploi des margines à des doses élevées avait permis d'obtenir une biomasse totale supérieure de 30 à 40% que celle obtenue sur des parcelles témoins. Différents groupes microbiens ont été dénombrés durant un suivi de six mois d'épandage de margine sur une semée des grains de Mais. La margine a servi comme un substrat pour la flore mésophile totale, ce qui a induit à une multiplication importante des champignons (**De Monpezat G et al, 1999 ; Di Giovacchino L et al, 2002**).

Récemment, des margines ont été utilisées comme un substrat pour le développement de *Azotobacteri vineleudii* et leur application en traitement des effluents, afin de les utiliser comme fertilisant, d'autres souches bactériennes ont été isolées appartenant au genre *Pseudomonas* (**Roig. A et al, 2006 ; Aissam. H et al, 2002**).

Le compostage est l'une des techniques de recyclage des margines et leurs transformation en fertilisant, ces margines sont adsorbées sur un substrat solide (déchet lignocellulosique) avant d'être utilisées comme un compost (**Roig. A et al, 2006**). Le compostage des margines avec des pailles d'orge en conditions aérobie a permis de réduire la teneur en matière organique de 52% après 3 mois d'incubation dans des sacs en plastique et la toxicité devient non détectable. A la fin de la période de maturation, la dégradation des phénols est de l'ordre de 95% (**Zenjari. B et al, 2006**).

IV.2-Récupération des composants

Les composés aromatiques et phénoliques et des solutions de glucides sont des composés évaluables, et peuvent être utilisés en industrie pharmaceutique et cosmétique (**Nefzaoui. A, 1991**). Des auteurs ont proposé l'utilisation du bioréacteur pour la production des antioxydants d'une pureté élevée qui sont ensuite convertis en composés pharmaceutiques actifs (**Roig. A et al, 2006 ; Briante. R et al, 2004**). **Turano. E et al, (2002)**, ont proposé aussi un système intégré de Centrifugation – Ultrafiltration pour la réduction de la pollution et la séparation sélective de quelques produits utilisables (lipide, sucres, polyphénols). **De Marco. E et al, (2007)**, ont fait une étude sur la récupération des bisphénols des margines par extraction liquide-liquide pour obtenir un extrait de bisphénols.

Les extraits phénoliques obtenus ont été comparés aux antioxydants de synthèses. Les plus connus tel que le BHA à partir des essais de résistance à l'oxydation. Il a été constaté que l'extrait de margine protégé l'oxydation d'huile plus efficacement que l'addition du BHA. D'autre part, le coût de production de ces extraits est inférieur à celui des antioxydants de synthèse (**Iboukholef. H, 2014**).

IV.3- Transformations biotechnologiques

Les margines contiennent des sucres libres, des acides organiques, des protéines et d'autres composés tels que les composés phénoliques qui pourraient servir de source de carbone pour la production de polymères, si le microorganisme choisi est capable de métaboliser ces composés (**Fiorentino. A et al, 2004**).

Fakharedine. N et al, (2005), ont isolé et sélectionné des souches capables de se développer ou/et d'assimiler les composés phénoliques présents dans les margines pour les valoriser et les traiter.

Mdaghri Alaoui. S et al, (2005), ont réalisé une étude de traitement en valorisant des margines dans un bioreacteur par des cultures de champignons producteurs de plusieurs molécules à intérêt biotechnologique comme les enzymes lignolytiques utilisées en agroalimentaire. Ce biotraitement de valorisation a permis de réduire de 73 à 86% de la DCO, de 65 à 82% de la coloration et de 70 à 80% de composés phénoliques.

L'usage des microorganismes pour la production des protéines d'organismes unicellulaires peut être considéré comme un prétraitement pour les eaux résiduelles à charge organique élevée, permettant d'obtenir d'une part, une diminution de 50 à 70% de la charge polluante et d'autre part, une biomasse protéique qu'on peut utiliser pour l'alimentation animale (**Zenjari. I, 2000**).

Plusieurs auteurs ont mis en œuvre les traitements microbiologiques des margines, pour la production des bio-polymères comme le Xanthan, le polluant et le polyhydroxyalkanoates (**Roig. A et al, 2006**).

L'utilisation commerciale des exo-polysaccharides fongiques tels que, par exemple : scléroglycane et schizophyllane pourrait être encouragée par le développement de processus fermentaires éventuellement en utilisant les margines (**Crognale et al, 2003**). Le champignon *Botryosphaeria rhodina* a été utilisé pour la production de β -glucan de margine avec un rendement de 17,2 g/l (**Crognale et al, 2003**).

Par ailleurs, différents microorganismes: *Forigus*, *Pleurotus ostreatus*, *Bacillus punilus*, *Yarrowia lipolytica* ont été testés dans la réduction des polyphénols. Les margines peuvent être utilisées comme un milieu de croissance pour la production microbienne de lipase extracellulaire, tel que, des souches de *Geotrichum*, *Rhizopus oryzae*, *Aspergillus oryzae*, *Aspergillus niger*, *Candida cylindracea* et *Penicillium citrinum*. Il a été constaté que la souche la plus prometteuse c'est: *Candida cylindracea* en présence de faibles quantités de sucre (**D'Annibale. A et al, 2006**).

Des travaux ont montré que l'accroissement des microorganismes est effectif dans les margines, dont l'abattement des polyphénols est contrôlé et peut atteindre 70% sans l'ajout des nutriments et 95% avec l'ajout de nutriments (**Olivieri. G et al, 2006**).

La production de biogaz est assistée par l'application du processus de la digestion anaérobie aux margines permet de transformer environ 80% des substances organiques en biogaz. Ainsi, la fermentation méthanique permet la dépollution des margines tout en produisant de l'énergie (**Aissam H, 2003**). Des travaux ont montré que le traitement anaérobie d'un litre de margines permet un rendement élevé de l'ordre de 85,4 à 93,4% et une production de 57 l ($\pm 1,5$) de gaz méthanique (**Ergüder et al, 2000**).

IV.4- Autres valorisants

La margine peut être traitée pour obtenir un charbon actif après l'évaporation à différentes températures. L'activation peut se faire chimiquement par KOH et H₂SO₄ ou physiquement par CO₂ à différentes gammes de températures. Les résultats montrent que l'activation chimique par KOH a

Synthèse bibliographique

T= 800°C et une atmosphère inerte permet de produire un charbon actif de grande surface spécifique avec des micro, méso et macroporosités plus développées (**Moreno-Castilla. C et al, 2001**).

D'autres procédés de valorisation concerne l'utilisation des margines au genie civil. Les principales investigations pour ne pas dire les seules dans ce domaine ont été effectuées en Tunisie. La concentration des margines à froid (cryoconservation) a été développée en Italie. Ceci consiste à placer les margines après pré-refroidissement dans une colonne cryogénique où la phase liquide du produit est rapidement transformée en cristaux. Les polluants sont alors séparés de l'eau cristallisée pure réutilisable. Le concentrât solide est récupéré pour servir d'autres usages (aliment de bétail, fertilisant) (**Nefzaoui. A, 1991**).

Conclusion

A titre de conclusion sur les procédés de traitement ou de valorisation des margines, nous remarquons que différentes techniques ont été proposées (traitement biologiques, thermique, physicochimique, chimique et électrochimique, valorisation organique et d'autres). Parmi elles, il ya celles qui sont pratiquées jusqu'à maintenant a grand échelle, mais elles ne sont pas efficaces.

La digestion aérobie ou anaérobie est, généralement, lente et présente beaucoup de problèmes à cause de la présence des composés phénoliques et sels minéraux (**Aggelis. G et al, 2003; Khoufi. S et al, 2007**). Le co-compostage avec des résidus solides est une nouvelle et bonne méthode du point de vu environnemental, mais jusqu'à maintenant le produit final n'est pas commercialisé (**Israilides. C.J et al, 1997**).

Pratiquement, les méthodes physico-chimiques donnent une solution partielle et nécessitent un traitement secondaire des rejets (**Meysami. B et al, 2005 ; Sarika. R et al, 2005**), l'incération est très couteuse et présente l'inconvénient de l'émission des polluants gazeux (**Cliffe. K.R et al, 2001**). Les techniques d'Ultrafiltration et osmose inverse posent le problème de la production de rejet très concentré de polluants (**Drouiche. M et al, 2004; Mameri. N et al, 2000**) et souvent la mise en place de certains systèmes de gestion ou de traitement exige des investissements et des couts opérationnels élevés qui ne sont pas a la portée du secteur de l'huilerie, notamment dans des installations de petites capacités (**CARPP, 2000**).

Chapitre II :

Les procédés d'oxydation avancée

I. Principe des procédés d'oxydation avancée

I.1.principe

L'industrialisation intensive qui a vu le jour au cours du dernier siècle a causé l'apparition dans l'environnement de polluants émergents réfractaires. Ces substances dites bio récalcitrantes peuvent entraîner une contamination chez les êtres vivants (USEPA, 1997; YONAR et al., 2005). De plus, certains de ces composés sont reconnus pour causer des effets cancérigènes et mutagènes, ou peuvent interférer avec le système hormonal des êtres vivants (perturbateurs endocriniens) (F. Zaviska et al., 2009).

Dans l'optique de limiter l'arrivée de ces divers types de contaminants réfractaires dans l'environnement, des stratégies de traitement efficaces rapides, moins onéreuses et écologiques ont été développées aux composés organiques réfractaires ou toxiques que, les procédés d'oxydation avancée POA ont vu, le jour dès les années 1970. Ils ont été proposés pour réduire la DCO, la toxicité et l'amélioration de la biodégradabilité des effluents par la modification de la structure des molécules organiques (Doré. M, 1989), qui pourront par la suite subir un traitement biologique ou être minéralisées totalement (Chen. S et al, 2007 ; Zawlotzki Guivarch. E, 2004).

Durant ces deux dernières décennies, de nombreux procédés d'oxydation avancée ont été étudiés, aussi bien sur le plan de la recherche fondamentale (études des mécanismes réactionnels et études cinétiques), que sur la recherche appliquée (études pilotes, évaluation technico-économique) (Gallard. H et al, 1999).

Dans cette partie bibliographique, nous allons présenter les principaux procédés d'oxydation avancée, qui ont été appliqués pour la dépollution de plusieurs eaux usées industrielles, pour bien saisir les différences fondamentales entre eux.

Les procédés d'oxydation avancée ont été définis en 1987 par Glaze comme «des procédés de traitement des eaux à des températures et pression ambiantes», dont lesquels les composés organiques, qui sont thermodynamiquement instables en oxydation, sont éliminés (Pera-Titus. M et al, 2004 ; Zhou. H et al, 2001).

Ces procédés sont des méthodes efficaces pour atteindre un haut degré d'oxydation, leurs avantages sont les suivants (Brisset. J.L et al, 2002):

- ▶ Ils sont effectifs pour éliminer les composés organiques résistants et les composés inorganiques (Zhou. H et al, 2001 ;Mokrini. A et al, 1997).
- ▶ Ils sont capables de minéraliser complètement les contaminants organiques en CO₂, H₂O et sels minéraux (Badawy. M.I et al, 2006 ; Zhou. H et al, 2001).
- ▶ Ils sont moins sensibles en présence des toxiques (Zhou. H et al, 2001).
- ▶ Ils produisent des sous-produits peu dangereux (Zhou. H et al, 2001 ; Esplugas. S et al, 2002).
- ▶ Ils ont une vitesse réactionnelle très rapide et non sélectifs aux polluants (Chen. S et al, 2007).
- ▶ Ils peuvent être utilisés comme un prétraitement des eaux usées ou comme un traitement principal (Balcioglu. I.A et al, 2001).

Le principe commun de ces procédés est de générer directement dans le milieu (in situ) d'entités appelées les radicaux libres qui sont intermédiaires radicalaires très réactifs, ces entités sont :

Synthèse bibliographique

- ♣ Le radical hydroxyle $^{\circ}\text{HO}$: le plus réactif ;
- ♣ L'ion radical superoxyde $^{\circ}\text{O}_2^-$: assez réactif ;
- ♣ L'ion ozonide $^{\circ}\text{O}_3^-$: peu réactif ;
- ♣ Le radical hydro peroxyde $^{\circ}\text{HO}_2$: inerte.
- ♣ Le radical $^{\circ}\text{HO}_3$: inerte (**Brisset. J.L et al, 2002**).

La production de ces radicaux libres (qui sont des oxydants secondaires) dans le milieu réactionnel se fait par l'activation d'un oxydant primaire disponible (souvent O_3 , H_2O_2) (**Monod. J, 2005**).

Dans la plus part des cas, l'espèce réactive formée, à température ambiante, est le radical hydroxyle (**Catalkaya. E.C et al, 2007**)(**Ormad. M.P et al, 2006**) qui est non sélectif, très réactif, très oxydant (**Faouzi. M et al, 2006**) et permet d'oxyder voir minéraliser les contaminants organiques en quelques minutes à quelque heures (**Flotron. V, 2004**).

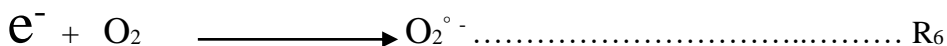
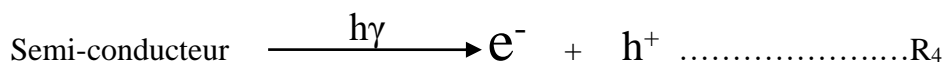
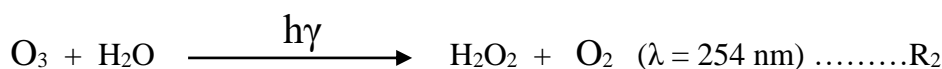
Il s'agit généralement au moins un million de fois plus vite que l' O_3 et l' H_2O_2 (**Monod. J, 2005**).

D'une manière générale, on peut classer les procédés d'oxydation avancée selon le type d'activation de l'oxydant primaire :

I.2. Activation chimique: Pour les procédés impliquant le couple $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$



I.3. Activation photochimique: Cas des procédés basés sur l'irradiation UV couplé aux oxydants/ O_3 et ou H_2O_2 , ou il implique la photocatalyse de semi- conducteur, tel que, le dioxyde de titane :



I.4. Activation catalytique: Dans ce cas, on cite les procédés Fenton (H_2O_2 /sel de Fer), les procédés d'ozonation catalytique, et les procédés catalytique à base d'hypochlorite (**Monod J, 2005**). Dans un premier temps, on va présenter les mécanismes réactionnels dans chacun de ces procédés, mais avant ça, on insistera sur la particularité des radicaux hydroxyles $^{\circ}\text{HO}$.

II. Les radicaux hydroxyles ($^{\circ}\text{HO}$)

Les radicaux hydroxyles ont été choisis, parmi l'ensemble des oxydants les plus puissants susceptibles d'être appliqués à la dépollution des eaux (**Zawlotzki Guivarch E, 2004**).

Ils sont efficaces pour la destruction des polluants, comparativement à d'autres agents couramment utilisés. Leur potentiel d'oxydoréduction (à $T = 25^{\circ}\text{C}$) est égale à 2,8V/ENH en milieu acide (**Flotron V, 2004**).

En milieu alcalin, ces radicaux existent sous leur forme basique conjuguée: le radical anion oxygène $^{\circ}\text{O}^-$. Ce dernier réagit plus lentement que $^{\circ}\text{HO}$ (**Mantzavinos. D et al, 2005**).

Il est à noter que de nombreux paramètres autres que la densité électronique des molécules sont à prendre en compte pour l'étude de la réactivité: on peut citer la force des liaisons C-H, la stabilité du radical naissant, les facteurs statistiques (nombre de positions d'attaque possibles). Ainsi que les effets stériques par exemple, dans le cas des alcanes, la réactivité est directement liée à la stabilité du radical formé: tertiaire > secondaire > primaire. Dans le cas des composés aromatiques, il est plus difficile de prévoir la réactivité. En effet, $^{\circ}\text{HO}$ peut réagir préférentiellement avec les substituants et les facteurs statistiques sont très importants (**Hamida. I, 2014**).

Ces radicaux hydroxylés sont classés en deuxième position après le fluor, ils sont plus puissants que le peroxyde d'hydrogène, l'ozone et le chlore.

Contrairement aux oxydants puissants comme XeF et d'autres qui ne sont pas utilisables dans la dépollution à cause de leur extrême réactivité, leur nocivité sous forme réduite et la possibilité de former des trihalomethanes cancérigène avec les matières organiques, les radicaux $^{\circ}\text{HO}$ répondent à un ensemble de critères d'exigences:

- ◆ Ne pas induire de pollution secondaire;
- ◆ Ne pas être toxique;
- ◆ Ne pas être corrosif pour les équipements;
- ◆ Etre le plus rentable possible;
- ◆ Etre relativement simple à manipuler.

Les radicaux $^{\circ}\text{HO}$, ont un temps de demi-vie estimé inférieur à 70 ns dans l'eau (**Zawlotzki Guivarch. E, 2004; Brisset. J.L et al, 2002**). La mesure de leur concentration est très difficile parce qu'ils réagissent très rapidement (**Hislop. K.L, 1999**). A l'état d'équilibre la concentration des $^{\circ}\text{HO}$ est entre 10^{10} et 10^{12} M (**Esplugas. S et al, 2002**). Leur vitesse de réaction avec les composés organiques est souvent inférieure à la milliseconde (**Rodman. D.L et al, 2006**).

II.1. Cinétique de réaction des radicaux $^{\circ}\text{HO}$

La connaissance des constantes cinétiques de réaction est essentielle pour prévoir les taux d'oxydation et l'efficacité de différents procédés d'oxydation avancée.

La vitesse cinétique de l'étape initiale de réaction du radical $^{\circ}\text{HO}$ sur les composés organiques est décrite par une loi cinétique d'ordre 2 :



La constante cinétique de la vitesse avec la majorité des composés organiques est généralement comprise entre 10^7 et 10^{10} L/mol.s en solution aqueuse (**Flotron. V, 2004**).

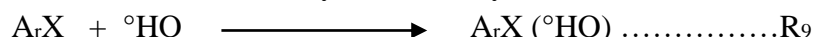
II.2. Mécanisme de dégradation des radicaux °OH

Les radicaux °OH réagissent sur le substrat, selon 4 types de mécanismes:

- **Abstraction d'atome d'hydrogène** : c'est la formation d'un radical organique et une molécule d'eau par abstraction d'atome d'hydrogène sur des chaînes hydrocarbonées saturées (Zawlotzki Guivarch. E, 2004).



- **Addition électrophile**: les radicaux °OH attaquent les régions de forte densité électronique et s'additionnent sur les liaisons insaturées des composés aromatiques, les alcènes et des alkyles et forment des radicaux libres (cyclohexadienyl) (Zawlotzki Guivarch. E, 2004).



- **Transfert électronique**: ce mécanisme n'a d'intérêt que lorsque l'abstraction d'hydrogène et l'addition électrophile sont inhibées par de multiples substitutions d'hydrogène ou un encombrement stérique (Zawlotzki Guivarch. E, 2004), donc il ya formation des ions de très grande valence ou formation d'un atome ou radical libre si l'ion mono-négatif est oxydé (Iboukholef. H, 2014).



- **Interaction radicalaire** : le radical °OH réagit avec un autre radical pour se combiner ou disproportionner afin de former un produit stable (Iboukholef. H, 2014).

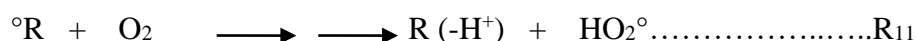
- La production des radicaux hydroxyles

La production des radicaux °OH peut se faire soit par l'utilisation de l'ozone, de peroxyde d'hydrogène, des rayons UV, des ondes Ultrasons, du réactif de Fenton, ou par des combinaisons entre eux.

III. Les radicaux peroxyde (ROO°) et hydroperoxyde (HO₂°)

Les radicaux carbo-centrés R; libérés lors des premières étapes de l'oxydation par le radical hydroxyle, réagissent en suite rapidement et de manière irréversible avec l'oxygène moléculaire dissous.

Les radicaux hydroperoxyde HO₂°, peroxyde ROO° sont ainsi formés (réactions R₇ et R₈), amorcent une séquence de réactions d'oxydation en chaîne. La minéralisation complète du polluant en dioxyde de carbone, eau et acides inorganiques si le composé organique contient des hétéroatomes est ainsi possible.



Les radicaux peroxyde ROO° ne sont pas très réactifs vis-à-vis des autres composés organiques.

Synthèse bibliographique

Cependant, leurs décompositions contribuent à la dégradation oxydative des contaminants en permettant la formation de $^{\circ}\text{O}^-$ ou HO_2° .

La décomposition de ROO° est notamment favorisée en présence d'un groupement amine ou hydroxylé ou encore lorsque l'aromatisme est possible (Von Sonntag. C et al, 1997 ; Von Sonntag. C et al, 1991).

Ils peuvent aussi se recombinaison en tétraoxydes qui se décomposent eux-mêmes en alcool, cétones, aldéhydes, O_2 et H_2O_2 . En comparaison avec $^{\circ}\text{HO}$ ils sont beaucoup moins réactifs en ce qui concerne l'arrachement d'hydrogène ou encore l'addition sur des doubles liaisons.

IV. Procédés de traitement

IV.1. Procédé d'ozonation

L'ozone O_3 est un oxydant puissant ($E = 2,07 \text{ V/ENH}$), il est peu stable et se dissocie par irradiation UV en formant du dioxygène et de l'oxygène atomique. Ce composé qui peut détruire les organismes vivants, a un double rôle, toxique et désinfectant.

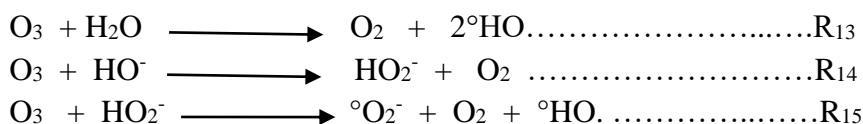
L'ozone peut être utilisé dans les applications de désinfection et désodorisation, et dans des procédés de fabrication. En traitement des eaux usées, l'ozone est utilisé pour la décoloration, la déphénolisation et la décyanuration, et la transformation des composés non biodégradables en molécules biodégradables.

On peut aussi concevoir l'ozonation comme une étape de prétraitement avant le traitement biologique (Roques. H, 1990). Ce procédé a été appliqué pour l'élimination des composés phénoliques (Mokrini. A et al, 1997), d'oxyder les acides aminés (Panizza. M et al, 2006), d'oxyder des colorants (Roques. H, 1990), la dégradation des pesticides (Ormad. M.P et al, 2006), le traitement des eaux de lixiviat (Wang. F et al, 2003) et des effluents industriels (secteurs: électrochimiques, textile, raffinage, papeterie.....) (Brisset. J.L et al, 2002).

- Mécanisme d'oxydation

Selon sa structure, l'ozone pourra agir selon deux voies :

- ▶ la voie directe : agit comme un dipôle soit comme un réactif électrophile (Roques. H, 1990). Les réactions sont sélectives (Zhou. H et al, 2001) et relativement lentes (quelques minutes). (Flotron. V, 2004).
- ▶ Les voies indirectes: c'est la transformation de la molécule d'ozone en radicaux $^{\circ}\text{HO}$ qui réagissent rapidement (réactions R_{13} , R_{14} , R_{15}) (Flotron. V, 2004).



En traitement des eaux usées, l'ozonation est de préférence mise en œuvre dans des conditions qui favorisent les mécanismes radicalaires (Flotron. V, 2004).

- Utilisation du catalyseur en ozonation

Dans le but d'augmenter l'efficacité de l'ozonation, de nombreux auteurs ont cherché à associer l'ozone à divers agents chimiques ou physiques, les couples les plus utilisés sont (Roques. H, 1990):

➤ O₃ /Catalyseur

En phase homogène, les catalyseurs étudiés sont les ions métalliques (Cu²⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, CO²⁺, Ti²⁺, Fe²⁺ ...). Dans tous les cas, cet effet catalytique reste trop modéré et trop limité à certaines catégories de composés. En phase hétérogène, le catalyseur peut être utilisé sous forme dispersé ou fixé sur un support (charbon actif, alumine et des zéolites)(Roques. H, 1990).

➤ perosonation O₃/H₂O₂.

L'accélération de la décomposition de l'ozone aqueux par H₂O₂ a été initialement observée par Weiss en 1935 (réaction R₁) (Flotron. V, 2004).

➤ O₃ /UV.

- Les avantages et inconvénients de procédé d'ozonation

Le principal désavantage de l'application d'un système d'ozonation, c'est les coûts opératoires élevés imputables à l'énergie électrique consommée et à l'entretien résident dans la génération de sous produits de dégradation récalcitrants et toxiques de plus, l'ozonation est limitée par les très faibles solubilités d'ozone dans l'eau, sa durée de vie qui est courte, et son transfert de masse (Zawlotzki Guivarch. E, 2004 ; Alvares. A.B.C et al, 2001).

Pour le cas de peroxydation, l'efficacité est limitée par la vitesse de réaction entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène, et le système est affecté par les mêmes contraintes que l'ozonation (Hernandez. R et al, 2002).

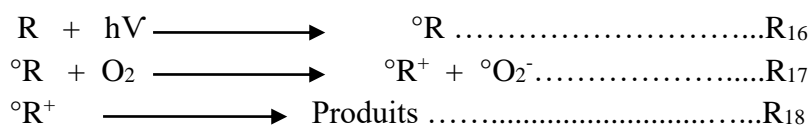
L'ozonation peut conduire à l'accumulation des molécules insensibles à son action comme l'aldéhyde et les acides carboxyliques dans le milieu. Cette accumulation des produits toxiques formés peut baisser la biodégradabilité de l'effluent (Brisset. J.L et al, 2002).

IV.2. Procédés photochimiques

Les rayonnements UV sont très utilisés dans le traitement des eaux, soit seuls soit combinés avec des systèmes oxydants principalement H₂O₂, O₃ ou le réactif de Fenton (Sifoun N, 2007).

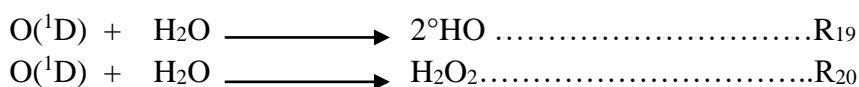
IV.2.1. Irradiation UV seule

Les polluants organiques peuvent être dissociés par excitation UV directe s'ils ont une forte absorption pour la lumière d'excitation et un rendement quantique suffisant. Le schéma réactionnel est donné par les réactions R₁₆, R₁₇ et R₁₈.



IV.2.2. Photolyse de l'ozone

Les rayons UV ($\lambda = 253,7\text{nm}$) activent les molécules O₃ et facilitent la formation des radicaux [°]HO (réactions R₂, R₁₉ et R₂₀) (Zhou. H et al, 2001).



Synthèse bibliographique

L'efficacité de ce procédé dépend de la quantité d'ozone utilisée et des longueurs d'irradiation appliqués (Zawlotzki Guivarch. E, 2004).

- Applications

Ce système a été appliqué pour l'oxydation des Ferri et ferrocyanures (Brisset. J.L et al, 2002).

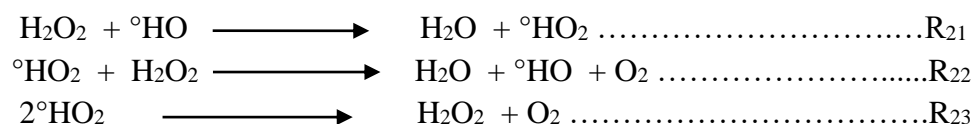
La dégradation d'une large gamme des composés toxiques, l'élimination des bactéries et virus (Flotron. V, 2004), la destruction des eaux usées contenant des cyanides des contaminants aromatiques, aliphatiques et chlorés (Zhou. H et al, 2001), des pesticides (Mokrini. A et al, 1997) des teintures (Roques. H, 1990) et le traitement des lixiviats de décharge (Castillo Rivera. L.A, 1999).

- Avantages et inconvénients

Les inconvénients qui s'ajoutent aux limitations d'ozonation sont: les caractéristiques spectrales et la transmissivité de la lampe, le type de polluants et la turbidité (Hernandez. R et al, 2002), ainsi qu'aux difficultés de dissoudre et de photolyse l'ozone avec une grande efficacité et son application aux eaux très chargées en particulier aux composés colorés est délicate (Flotron. V, 2004). Actuellement, ce procédé ne semble pas économiquement intéressant (Brisset. J.L et al, 2002).

IV.2.3. Photolyse d'H₂O₂

Dans ce cas, la molécule excitée de H₂O₂ se scinde en deux radicaux °HO par clivage de la liaison O-O, qui initiée une chaîne de réaction et permet de produire des °HO par mole de réactif (Bautista. P et al, 2007). Le schéma réactionnel est donné par les réactions R₃, R₂₁, R₂₂, et R₂₃ (Roques. H, 1990).



- Application

Ce système a été implanté pour traiter des eaux usées de formaline (Kajitvichyanukul. P et al, 2006), contenant des colorants (Galindo. C, 1998), des herbicides (Bodu. M et al, 2006), des composés intermédiaires de dégradation de l'atrazine (Beltran. F.J et al, 1995), des composés aromatiques (Mokrini. A et al, 1997) et des teintures azoïques en utilisant des radiations solaires (Moruganandham. M et al, 2007) et pesticides. (Oturam. M.A et al, 2004).

- Avantages et inconvénients

Ce procédé est plus avantageux que l'ozonation et son application est moins complexe, mais son efficacité est moindre, dû au faible coefficient d'extinction UV de H₂O₂ (Zawlotzki Guivarch. E, 2004).

IV.2.4. Photo-perozonation O₃/H₂O₂ /UV

L'ozonation couple à la fois au rayonnement UV et H₂O₂ assure une meilleure décomposition de l'ozone que les deux procédés O₃ / UV et O₃/H₂O₂ (Flotron. V, 2004). Ce système est plus puissant pour le traitement des effluents très chargés (Esplugas. S et al, 2002 ; Mokrini. A et al, 1997).

- Applications

Ce procédé peut être utilisé en particulier pour traiter des eaux usées de pH variables, colorées ou troubles tel qu'il permet d'avoir une décoloration totale des eaux usées après 1 heure de traitement. (Perkowski. J et al, 2003 ; Flotron. V, 2004 ; Zawlotzki Guivarch. E, 2004).

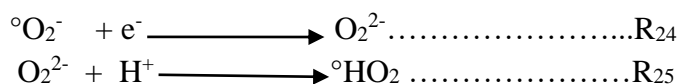
- Avantages et inconvénients

Comme l'ozonation, les performances de ce procédé sont étroitement liées à une dissolution d'ozone dans la solution aqueuse (Flotron. V, 2004 ; Zawlotzki Guivarch. E, 2004). Le cout global est très élevé et son application reste donc limitée à des cas bien spécifiques (Flotron. V, 2004).

IV.2.5. Photolyse hétérogène

Cette méthode est basée sur l'excitation d'un semi-conducteur soumis a des rayonnements dont l'énergie est au moins égale à celle de la bande interdite de celui-ci. L'excitation photonique conduit à la création de paires « électron-trou » résultant du passage des électrons de la bande de valence BV du semi-conducteur à sa bande de conduction BC à travers la bande interdite BI.

Les paires « Electron-trou » (e^- et h^+), sont des systèmes oxydo-réducteurs puissants qui assure la destruction efficace d'une large gamme de composés odorants se trouvent dans les effluents industriels (Brisset. J.L et al, 2002). Le principal mécanisme est donné par les réactions R₄, R₅, R₆, R₂₄ et R₂₅. (Brisset. J.L et al, 2002 ; Zhou. H et al, 2001).



- Applications

Plusieurs études ont évalué l'efficacité de ce procédé pour le traitement de mélange des contaminants dans les eaux, les sels ou dans l'air. Ce procédé est appliqué pour la dégradation des colorants (Balcioglu. I.A et al, 2001 ; Moruganandham. M et al, 2007), l'oxydation des herbicides (Bodu. M et al, 2006) et l'élimination des biphenylpolychloré (Zhou. H et al, 2001).

- Avantages et inconvénients

Malgré son efficacité, le procédé ne permet pas toujours d'assurer une minéralisation dans des temps raisonnables. De plus, il est peu indiqué pour le traitement des eaux usées industrielles ou des sols hautement contaminés, à grande échelle, en raison d'une perte d'efficacité dûe à la présence de substrats compétitifs (Flotron. V, 2004), d'autre part, la possibilité de pollution secondaire des gaz issus de formation de produits parasites (Brisset. J.L et al, 2002).

En général, les procédés photo-catalytiques sont couteux, tel que, le coût opérationnel dû à l'énergie et à la consommation de la lampe UV peut atteindre 50 à 60% du coût total de la purification de l'effluent (Centi. G et al, 2000).

IV.3. Procédés électrochimiques

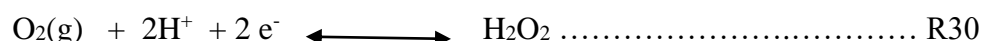
On distingue deux groupes :

► **Les procédés directs:** pour lequel une réaction de transfert d'électron (oxydation anodique) est due aux polluants (réduction cathodique) a lieu à la surface d'une électrode de travail (**Zawlotzki Guivarch. E, 2004**). Les réactions sont (**Israilides. C.J et al, 1997**):



M[] : cite actif de l'électrode

► **Les procédés indirects:** englobent, l'électrocoagulation, l'électro-flottation, d'aluminium fournissent en continu en milieu les ions Fe^{2+} ou Al^{3+} (réactions R29, R30, R31 et R32) (**Zawlotzki Guivarch. E, 2004**).



- Applications

Ces procédés ont été utilisés pour l'oxydation des cyanures présents dans les eaux usées industrielles et l'élimination du fluor des eaux naturelles (**Rahmine. N, 2007**) et le traitement des lixiviats, les eaux usées domestiques et les margines (**Israilides. C.J et al, 1997**).

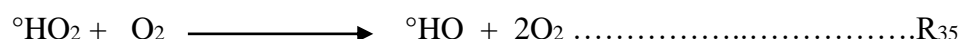
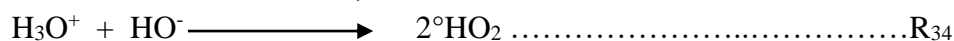
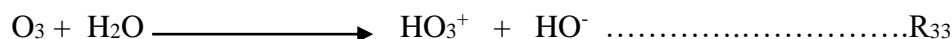
- Avantages et inconvénients

Dans le cas d'oxydation directe, la quantité de $^\circ\text{HO}$ formée est trop faible pour pouvoir achever la minéralisation, et seul un nombre limité de composés est raisonnablement oxydé. Economiquement, ce procédé n'est pas attractif car il réclame des potentiels d'oxydation élevés, fortement consommateur d'énergie électrique et une grande partie de la capacité électrique est dispersée dans la réaction parasite de production de l'oxygène (**Zawlotzki Guivarch. E, 2004**).

IV.4. Autres procédés d'oxydation avancée

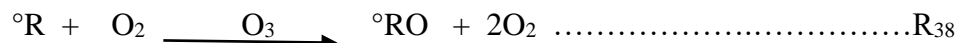
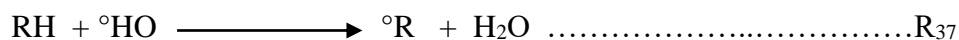
- Les rayons gamma (γ)

La tentative d'augmenter l'efficacité de la décomposition des impuretés présentes dans les eaux usées et l'amélioration de l'aspect économique des processus, résulte de la recherche de procédés d'oxydation avancée qui ont l'avantage d'utiliser les radiations gamma avec de l' O_3 , H_2O_2 séparément ou en combinaison double ou triple. Pour le cas du système O_3/γ , les réactions produisant les radicaux sont R33, R34 et R35.



Synthèse bibliographique

Les composés organiques sont oxydés selon les réactions suivantes R₃₆, R₃₇, R₃₈ et R₃₉.



Ces systèmes ont été appliqués pour le traitement des eaux usées contenant des colorants (Perkowski. J et al, 2003).

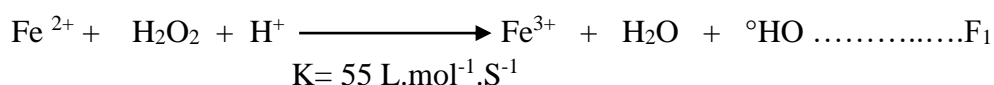
IV.5. Procédés Fenton

IV.5.1. Histoire de réactif Fenton

En avril 1876, Fenton a observé la formation d'un composé coloré obtenu après avoir mélangé de l'acide tartrique avec du H₂O₂ et du Fer ferreux en faibles concentrations. Il a noté, par ailleurs, que l'ajout du fer ferrique à la place du fer ferreux ne conduit à aucun composé coloré. Cette coloration était due à un complexe entre le fer (III) et un produit d'oxydation de l'acide tartrique.

A la fin du 19^{ème} siècle (1894), H.J.H Fenton a déduit que le fer ferreux favorisait fortement l'oxydation de l'acide maléique par le peroxyde d'hydrogène. Des travaux ultérieurs ont montré que la combinaison du peroxyde d'hydrogène et du fer ferreux nommé « Réactif de Fenton RF » était un oxydant efficace pour une grande variété de substances organiques, notamment, des alcools, éthers, colorants phénols, pesticides et aromatiques polycyclique (Zawlotzki Guivarch. E, 2004).

Quarante ans plus tard, Haber et Wiess ont identifié le radical hydroxyle °HO comme étant l'espèce oxydante de la réaction suivante communément appelée « réaction de Fenton » (Zawlotzki Guivarch. E, 2004), l'application de RF pour détruire les toxiques organiques n'a été utilisée qu'en 1960 (Neyens. E et al, 2003).



IV.5.2. Généralités sur le réactif de Fenton

De nos jours, le réactif de Fenton est efficacement utilisé dans les processus d'oxydation chimique pour le traitement et le prétraitement des eaux usées. Cette méthode d'oxydation est basée sur l'utilisation d'un mélange de peroxyde d'hydrogène et le sel de fer pour produire des radicaux hydroxyls °HO en milieu acide et en conditions ambiantes (Bautista. P et al, 2007).

- Applications

Ce réactif permet d'éliminer ou dégrader une grande variété de contaminants en solution aqueuse soit seule ou combiné à d'autres procédés, tel que :

- Traitement d'effluent d'industrie de la production des herbicides par procédé intégré coagulation-RF (Martins. A.F et al, 2005).

Synthèse bibliographique

- Traitement des eaux des industries de textile (**Arslan Alaton. I et al, 2007 ; Liu. R et al, 2007**), de teinture (**Gulkaya. I et al, 2006**) et colorants (**Wang. S, 2008**).
- Comme un prétraitement d'effluent des industries pharmaceutique (**San Sebastian Martinez. N et al, 2003**), cosmétique (**Bautista. P et al, 2007**), des huileries d'olive (**Rivas. F.J et al, 2001 ; Beltan-Heredia. J et al, 2001**), pétrolière et réduction des hydrocarbures aromatiques (**Gao. Y et al, 2004 ; Beltran. F.J et al, 1998**).
- Traitement des saumures (**Rivas. F.J et al, 2003a ; Rivas. F.J et al, 2003b**).
- Traitement des eaux usées, les eaux de surface et les eaux d'irrigation (**Kurt. U et al, 2006 ; Georgi. A et al, 2006**), traitement des lixiviats de décharge (**Zhang. H et al, 2006**) et oxydation des eaux usées d'industrie d'additifs de plastique et caoutchouc (**Flotron. V, 2004**).
- La dégradation du biphénols et l'oxydation du phénol (**Ioan. I et al, 2007 ; Carriazo. J et al, 2005**).
- La réhabilitation des matières solides contaminées comme les boues ou les sols (**Georgi. A et al, 2006 ; Flotron. V, 2004**).

- Les Avantages et inconvénients

En plus de la génération des radicaux °HO, les avantages majeurs du RF sont :

- Les deux réactifs, le peroxyde d'hydrogène et les sels de Fer, ne présentent pas une toxicité pour l'environnement.
- Absence de limitation de transfert de masse dû à l'homogénéité de la réaction catalytique (**Chen. S et al, 2007**)
- Ne nécessite pas l'ajout d'énergie pour entraîner la catalyse (**Chen. S et al, 2007**).
- Le Fer peut être utilisé comme coagulant après ajustement du pH pour éliminer une fraction de polluants (**Chen. S et al, 2007**)(**Benatti. C.T et al, 2006**).
- Les réactifs sont faciles à manipuler et le procédé ne nécessite pas un matériel spécifique.

Les seuls inconvénients sont :

- la nécessité d'ajuster le pH entre 2 et 4, ce qui consomme beaucoup d'acide (**Chen. S et al, 2007**).
- la production d'un rejet qui contient le fer et la nécessité de le récupérer ou l'éliminer. Ce qui augmente le coût opérationnel. Ce problème est surmonté par l'utilisation d'un catalyseur hétérogène (**Badawy. M.I et al, 2006**).

- le peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène H₂O₂ appelé familièrement eau oxygénée, est le premier de la série des peroxydes avec une liaison O-O faible entre deux groupements symétriques de même électronégativité

et une source potentielle de radicaux °HO (**Kang. Y.W et al, 1999 ; Roques. H, 1990**).

Le H₂O₂ est utilisé pour la réduction du rapport DCO/DBO₅ en prédigestion des eaux usées contenant des pesticides, plastiques, colorants et teintures...etc. Ou comme un prétraitement si le bio-traitement n'est pas pratiqué, ou comme un traitement pour améliorer le traitement existant (floculation/précipitation, floculation...), et plus enfin une source d'oxygène pour améliorer la combustion ou l'incinération (**Sifoun N ; 2007**)

Synthèse bibliographique

Le peroxyde d'hydrogène peut réagir directement ou après sa première ionisation ou dissociation en radical libre $^{\circ}\text{HO}$. En oxydation forte, le peroxyde d'hydrogène réagit comme un réducteur en présence d'autres oxydants plus puissants (Chlore, permanganate de potassium, dichromate de potassium) (**Kang. Y.W et al, 1999**), c'est pour cela, lors de la mesure de la DCO d'un échantillon, la présence d'une quantité de peroxyde d'hydrogène fausse le calcul de cette dernière (**Brisset. J.L et al, 2002 ; Kang. Y.W et al, 1999**). Une formule a été déterminé pour éliminer les interférences de peroxyde d'hydrogène et pour le calcul de la DCO (**Rivas. F.J et al, 2001 ; Benatti. C.T et al, 2006**).

Il existe différentes méthodes d'élimination du peroxyde d'hydrogène restant dans l'échantillon à analyser avant la mesure de la DCO, parmi eux:

- L'augmentation de la température et du pH : telle que la vitesse de décomposition d' H_2O_2 en O_2 et H_2O augmente avec l'augmentation de ces facteurs. Pour des échantillons contenant des centaines de mg/l de H_2O_2 . Il est possible d'élever le pH jusqu'à un intervalle de 10 -11, et la température entre 40 et 50°C (**Bautista. P et al, 2007; Gulkaya. I et al, 2006 ;Khoufi. S et al, 2006**).
- Neutralisation chimique: elle se fait en utilisant de bisulfite (ou sulfite) qui réagit rapidement avec de H_2O_2 résiduel. Mais une quantité grande de ces produits a des impacts sur la méthode d'analyse (**Badawy. M.I et al, 2006 ; Kajitvichyanukul. P et al, 2006 ; Kestioglua. K et al, 2005 ; Catrinescua. C et al, 2003 ; Stiriolo. P, 1992**).
- Utilisation des enzymes: elle se fait par l'ajout d'une quantité de catalase (**Arslan Alaton. I et al, 2007**).

Malgré son pouvoir oxydant élevé, il réagit très lentement et son emploi seul n'est pas intéressant dans le traitement des effluents contenant des concentrations élevées de certains contaminants réfractaires (**Netens. E et al, 2003 ; Beltran. F.J et al, 1997a**). Son activation peut se faire selon les voies suivantes:

- Activation par hypochlorite: consiste à la production de l'oxygène singulier (**Doré. M, 1989**).
- Activation par catalyseur métallique: en phase homogène, l'utilisation du catalyseur peut catalyser la vitesse de l'oxydation des composés organiques (**Gallard. H et al, 1999**). De nombreux travaux ont été publiés dans la littérature sur la décomposition catalytique du peroxyde d'hydrogène, le montrent que beaucoup d'éléments peuvent catalyser cette décomposition. Le couple à H_2O_2 / Fer a une importance particulière (**Doré. M, 1989**).
- Activation par O_3 et /ou UV: l'utilisation des radiations UV seul, et de l'ozone seul ou combinés ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$), ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$), ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) peuvent catalyser la décomposition de peroxyde d'hydrogène.

- les catalyseurs

Le catalyseur est une espèce qui accélère une relation thermodynamiquement possible, sans modifier l'état final perdu par la thermodynamique et sans apparaître dans l'équation du bilan. Il permet d'obtenir des degrés d'oxydation importants à des températures, et des pressions nettement plus basses. Ceci permet de réduire d'avantage le coût du procédé, ce qui le rend plus accessible (**Debellefontaine. H et al, 1992**).

Le Fer est parmi les métaux de transition qui sont susceptibles de catalyser à l'état de trace, la réaction de décomposition de peroxyde d'hydrogène (**Koller. E, 2001 ; Iboukhoulef H, 2014**).

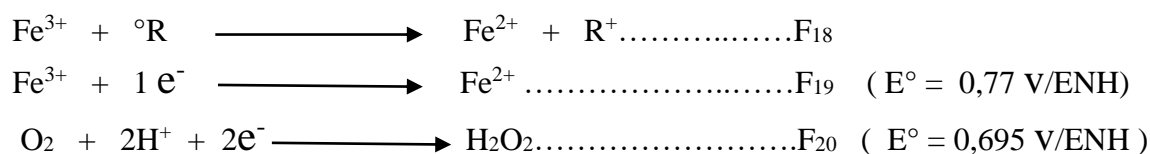
Synthèse bibliographique

Plusieurs études ont été orientées vers l'amélioration de la cinétique d'oxydation par l'utilisation de différents modes de catalyse homogène et hétérogène. En phase homogène, le Fer peut être ajouté sous forme Fe(II), Fe SO₄, 7H₂O, Fe(III), Fe(SO₄)₃,9H₂O ou Fe(NO₃)₃, 9H₂O ou sous forme de fer. Les deux premières formes ont donné de bons résultats en termes de réduction du COT (**Kusic. H et al, 2006**), ou sous forme de Fe -Al- bidellet pillé (**Catrinescua. C et al, 2003**), Fe-Al₁₂ - PIILC (**Timofeeva. M.N et al, 2005**), Fe-Ce-Al supporté sur l'argile (**Carriazo. J et al, 2005 ; Centi. G et al, 2000**), Fe/ZSM5 et ferro-oxalate (**Hislop. K.L, 1999**).

IV.5.3. Autres procédés Fenton

- Procédés Electro-Fenton

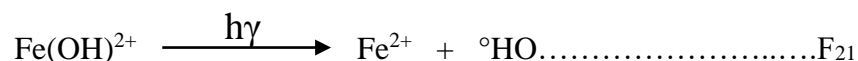
L'électrochimie offre un moyen formidable pour effectuer la réaction de Fenton de manière efficace, économique et écologique. Il s'agit de générer électro-chimiquement les deux réactifs in situ pour générer le Fe²⁺ et H₂O₂ (**Deng. Y et al, 2006 ; Oturan. M.A et al, 2004 ; Qiang. Z et al, 2003 ; Brillas. E et al, 2002**), les réactions sont les suivantes :



Les avantages de ce procédé sont les mêmes que les procédés électrochimiques. Cette méthode a été appliquée pour la dégradation de 4-Nitrophenol (**Oturan. M.A et al, 2001**), la minéralisation de l'aniline (**Zawlotzki Guivarch. E, 2004 ; Brillas. E et al, 2002**), la détoxification des herbicides, pesticides, insecticides et 4-Chlorophenol (**Zawlotzki Guivarch. E, 2004**), le traitement des lixiviats de décharge (**Deng. Y et al, 2006**) et la dégradation des colorants indigo-carmin (**Flox. C et al, 2006**).

- Procédé photo-Fenton

La réaction photo-Fenton a lieu en présence de peroxyde d'hydrogène et d'ions de Fer(III) couplée à l'irradiation UV/Visible. Lorsque le pH de la solution augmente (entre 2 et 5), le Fer(III) s'hydrolyse pour donner principalement, Fe(OH)²⁺. De même manière celui-ci assure les formations de Fer(III) et les ions ^oHO sous l'effet de UV :



Ce procédé présente l'avantage d'utiliser un oxydant économique et un système catalytique, constituant un système de décontamination rapide, efficace et propre en ajoutant des faibles quantités de Fe³⁺.

En plus, dans ce cas les réactions de compétition sont limitées (**Flotron. V, 2004**). Ce procédé a été appliqué pour l'oxydation des pesticides (**Oturan. M.A et al, 2004**), de 4-chlorophenol (**Trovo. A.G**

et al, 2006), des lixiviats de décharge et des colorants (Indigo-carmin)(Deng. Y et al, 2006 ; Flox. C et al, 2006).

- Procédé photo-Electro-Fenton

Les capacités de traitement des composés organiques par procédé Electro-Fenton peuvent être accrues par couplage avec la photochimie. Les vitesses ainsi que les rendements de minéralisation augmentent lorsqu'une lampe UV est incorporée dans le système électrochimie (Boye. B et al, 2003 ; Brillas. E et al, 2003).

La photolyse de complexes de Fe^{3+} peut être accélérée sous irradiation UV et par l'amélioration de la régénération de Fe^{2+} due à la photo-réduction des espèces Fe^{3+} , via la réaction F_{21} qui prend place dans l'intervalle de longueur d'onde de 320 – 480nm (Zawlotzki Guivarch. E, 2004).

La limitation principale de ce procédé réside dans la faible distance de pénétration des radiations UV et l'encrassement rapide des systèmes de lampes (Molina. R et al, 2006).

IV.6. Traitement par sonolyse

En 1883, le physiologiste Français Galton a découvert les ultrasons, inaudibles à l'oreille humaine. Il a inventé par la suite le premier outil permettant de générer des ultrasons. Les applications des ultrasons se retrouvent dans différents secteurs comme :

- En médecine (échographie par ultrasons focalisés).
- En laboratoire (nettoyage ou désinfection du matériel à l'aide des bacs à ultrasons).
- Dans l'industrie des plastiques et des métaux (coupe ou soudure des thermoplastiques, soudure des métaux non ferreux).
- Dans l'industrie alimentaire (découpe de fromages, de pâtes, de viandes, de poissons et de gâteaux à très haute vitesse).
- En télémétrie (mesure de distances grâce aux sonars) (Grégory chatel; 2012).

IV.6. 1- Description du dispositif a ultrason

Un dispositif produisant des ultrasons est communément appelé transducteur, la technologie des transducteurs est basée sur les propriétés des matériaux piézoélectriques permettant de convertir l'énergie électrique en énergie mécanique. Cette vibration mécanique est alors transmise dans le milieu liquide sous forme d'onde ultrasonore. Les transducteurs piézoélectrique utilisent l'effet piézoélectrique inverse de monocristaux naturels ou synthétiques (comme le quartz) ou de céramiques en titanate de baryum ou titano-zirconate de plomb de formule chimique $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$; facilement usinables. Ils se présentent le plus souvent sous la forme d'un disque, d'une plaque ou d'un anneau sur les faces desquels sont fixées deux électrodes métallisées. Lorsqu'une tension électrique est appliquée à ces deux électrodes, le matériau se dilate ou se comprime selon l'orientation de la tension par rapport à la polarisation de la céramique. Les amplitudes de déplacement (ou vibrations) des céramiques sont très faibles, d'environ quelques micromètres. Classiquement, la céramique est collée ou bridée sur une masse (et parfois une contre-masse) en métal ou en verre afin de l'isoler du milieu liquide dans lequel sont transmis les ultrasons.

Synthèse bibliographique

Le transducteur, constitué de cet assemblage, développe un déplacement maximal à certaines fréquences particulières qui dépendent de sa géométrie : ces fréquences sont appelées fréquences de résonance (Grégory chatel; 2012).

A/ Sonde ultrasonore

Le terme de sonde ultrasonore définit souvent, par abus de langage, un appareillage d'irradiation complet alors que ce dernier est composé en réalité de quatre parties distinctes qui sont : le générateur (a), le convertisseur ultrasonore (b), la sonde d'amplification ou contre-masse (c) et la sonde ultrasonore proprement dite ou sonde détachable (d) (Figure 4). Le générateur permet de transformer le courant électrique usuel en énergie mécanique d'une fréquence donnée. La sonde d'amplification augmente l'amplitude de l'onde ultrasonore tandis que la sonde ultrasonore transmet l'onde au milieu réactionnel. Ces sondes possèdent deux différences fondamentales par rapport aux bacs à ultrasons puisqu'elles permettent une irradiation directe du milieu tout en acceptant des puissances acoustiques plus de 100 fois supérieures à celles des bacs. Elles sont généralement fabriquées en alliage de titane afin de résister à l'érosion due à la cavitation.

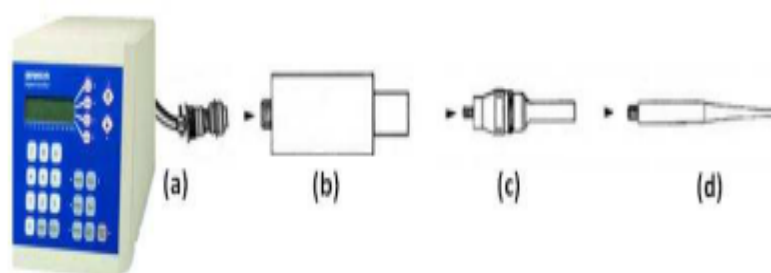


Figure 4 : Appareillage d'irradiation à sonde ultrasonore (Grégory chatel; 2012).

(a)-générateur, (b)- convertisseur, (c)- contre-masse, (d)- sonde ultrasonore.

La longueur de la sonde est précisément égale à un multiple de la demi-longueur d'onde (par exemple 12,5 cm à 20KHz). L'intensité générée est inversement proportionnelle à la surface de la zone irradiante. Celle-ci est choisie en fonction du volume à traiter. Lors de l'utilisation de ces appareils de forte énergie; une augmentation constante de la température du milieu est observée, pouvant mener à la modification des propriétés physico-chimiques de ce milieu, voire à l'ébullition des composés les plus volatils, généralement le solvant. L'emploi de réacteur double-enveloppe, assurant la circulation d'un liquide de refroidissement, permet de thermostatier le milieu réactionnel. L'utilisation d'un mode pulsé permet d'allouer une même quantité d'énergie dans des intervalles de temps différents et d'adapter les distributions de taille des gouttelettes pour des procédés d'émulsification par exemple.

B/ Ondes ultrasonores

Le spectre sonore est généralement divisé en quatre intervalles définis en fonction de la fréquence de l'onde acoustique émise : les infrasons, les audibles, les ultrasons et les hypersons (Figure 5). Les ultrasons sont des ondes élastiques qui possèdent toutes les propriétés générales des ondes sonores

Synthèse bibliographique

telles que la déformation du milieu dans lequel elles se propagent. Les deux paramètres les plus évidents pour la caractérisation d'une onde de pression alternative sont la fréquence 'f' (entre 16Hz et 200MHz) et l'amplitude 'P'; l'équation (1) illustre une forme simplifiée de l'évolution temporelle de la pression P_t en un point donné d'un milieu élastique tel que l'eau.

$$P_t = P_{\max} \cdot \sin(2\pi f t + \phi) \dots\dots\dots(1)$$

P_{\max} : l'amplitude maximale ;

t : le temps et ϕ la phase.

La fréquence f (en Hz) d'une onde de pression s'exprime par la relation de l'équation (2).

$$f = C/\lambda \dots\dots\dots(2)$$

C : la vitesse de son (1435m/s dans l'eau en condition normales) ;

λ : la longueur d'onde (en m)(Grégory chatel; 2012).

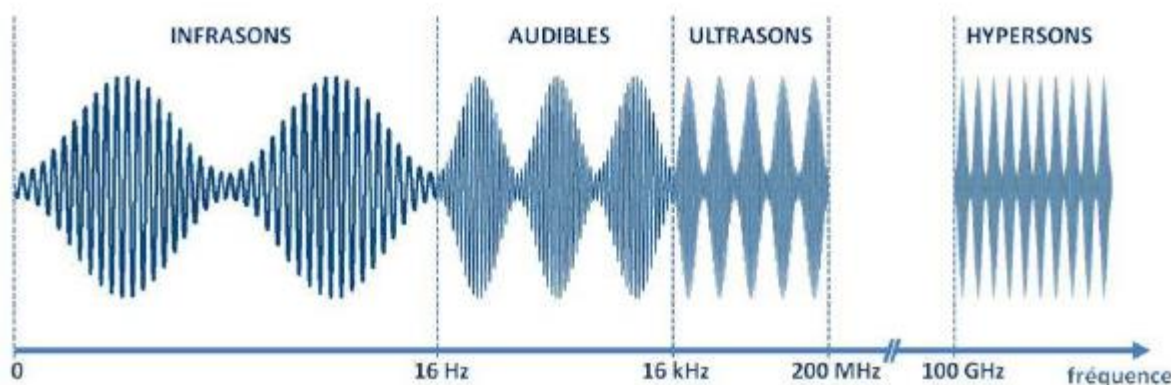


Figure 5: domaine du son en fonction de la fréquence (Grégory Chatel; 2012)

C/ Phénomène de cavitation

Dans le milieu liquide, l'action des ultrasons repose essentiellement sur le phénomène de cavitation. La cavitation est définie comme une perturbation du milieu liquide continu sous l'effet de contraintes excessives, accompagnée par la formation, l'expansion et finalement l'implosion violente de bulles créées par cette perturbation, la cavitation décrit l'oscillation non linéaire d'une bulle de gaz et /ou de vapeur dans un liquide (Figure 6). La variation de pression responsable de la croissance de la bulle peut être provoquée par un champ acoustique de forte puissance. On parle dans ce cas de cavitation acoustique (Draye. M et al; 2009), phénomène à l'origine des transformations chimiques observées. En s'effondrant sur elles-mêmes, ces microbulles de cavitation libèrent d'importantes quantités d'énergie sous forme d'une intense chaleur locale, comparable à la température à la surface du soleil, de très haute pression, des ondes de choc, des micro courants acoustiques et des microjets (Suslick. K.S et al; 1986).

La dynamique de la bulle est, en première approximation, la conséquence de la compétition des forces inertielles, c'est-à-dire issues de la différence de la densité du gaz et du liquide, des forces de cohésion issues de la tension superficielle et de la pression oscillante imposée. Si les ondes

Synthèse bibliographique

ultrasonores périodiques sont suffisamment intense, elles provoquent, dans les zones de dilatation, une pression locale inférieure à la pression ambiante, créant des microcavités dont le diamètre peut atteindre plusieurs dizaines de micromètres, quand la pression oscillante imposée redevient « positive », ces cavités subissent un très bref effondrement et implosent en moins d'une microseconde, induisant localement, au sein de la bulle; des températures d'environ 5000 K et des pressions proches de 1000 bars, des vitesses de réchauffement et de refroidissement supérieures à 10^{10} K.S^{-1} ; des chocs divergents au voisinage immédiat et des jets liquides violents à proximité des parois solides avoisinants la bulle, d'une vitesse de l'ordre de 100 m.s^{-1} .

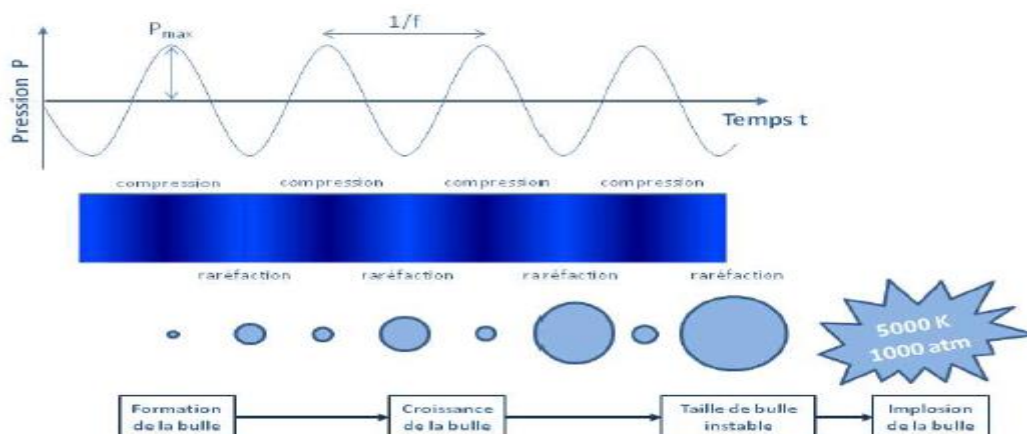


Figure 6 : Représentation schématique du phénomène de cavitation (Grégory Chatel; 2012).

Les conséquences de ces variations brutales sur le milieu soumis aux ultrasons sont mises en évidence par l'élévation de température du milieu liquide et la formation de radicaux libres entraînant des modifications chimiques de ce dernier (Mason. T.J et al; 2002). L'ensemble de ces considérations sont regroupées sous le nom de « théorie du hotspot », les ultrasons sont donc dits « de puissance » par opposition aux ultrasons « de diagnostic » lorsqu'ils modifient le milieu dans lequel ils se propagent. Leur action dépend de la nature de ce milieu : les principaux effets sont de type mécanique, thermique et /ou chimique.

➤ Cavitation stable et cavitation transitoire

Les interactions entre bulles gazeuses et ondes ultrasonores sont différentes selon l'amplitude de la variation de pression. A faible amplitude de variation de pression, la bulle de gaz répond de façon linéaire à la variation de pression ; son diamètre varie de façon sinusoïdale simultanément à la pression. Pour une amplitude de variation de pression donnée, il existe une fréquence de résonance pour laquelle l'amplitude des vibrations de la bulle est maximale. Ce phénomène porte le nom de cavitation stable qui ne conduit généralement pas aux phénomènes sonochimiques (Lepoint. T et al; 1994).

A forte amplitude de variation de pression, la réponse de la bulle gazeuse devient non linéaire. C'est le phénomène de cavitation transitoire. Après quelques cycles acoustiques, l'expansion des bulles entraînant une augmentation du volume gazeux supérieure à la diminution se produisant durant la compression; les forces de tension superficielle à l'interface gaz-liquide ne peuvent contrarier les forces de cisaillement lors de la contraction de la bulle. La bulle se contracte à grande vitesse sur un petit volume en un collapsus brutal. A l'origine de températures et de pressions extrêmes au moment de l'implosion de la cavité, elle subit des distorsions asymétriques et des jets de liquides sont projetés dans la bulle. Formant de nouvelles microbulles dans le liquide. Les fortes températures engendrées

Synthèse bibliographique

peuvent provoquer la dissociation de la vapeur d'eau en radicaux °H et °OH, la dissociation des autres molécules gazeuses et l'émission de lumière, connue sous le nom de sonoluminescence.

IV.6.2- Estimation des paramètres ultrasonores

De nombreux paramètres peuvent modifier l'effet des ultrasons sur une réaction chimique. Il est d'ailleurs parfois difficile de reproduire des expériences conduites sous ultrasons et décrites dans la littérature, car le matériel est très différent d'un groupe de recherche à l'autre. De plus, certaines publications ne décrivent pas précisément les caractéristiques de la réaction étudiée. Nous nous attacherons donc à les décrire dans la suite de cette partie afin de permettre une meilleure reproductibilité des expériences, même réalisés avec un autre type de matérielle chimie organique, toutes les informations expérimentales nécessaires pour reproduire une réaction sont généralement clairement indiquées (solvant, température de réaction, mode d'agitation, temps de réaction ...etc). Il doit en être de même lorsque les ultrasons sont utilisés.

1- vitesse de l'onde ultrasonore

La vitesse de propagation de l'onde ultrasonore est égale à 1435m.s⁻¹. Dans l'eau pure à 25°C. elle peut être calculée dans les fluides purs en fonction de la température du milieu (T en °C) et du nombre de carbone C_n selon l'équation (3):

$$C = a + b/C_n - (d + e/C_n) \cdot T \dots\dots\dots(3)$$

C : la vitesse du son en m.s⁻¹

Wang, W et al (1991), ont évalué les constantes de l'équation (a,b,d et e) pour des alcanes linéaires et des alcènes terminaux. Ils ont également montré que l'augmentation de la vitesse est inversement proportionnelle à la température du fluide. De plus, la vitesse augmente de façon inversement proportionnelle au nombre d'atomes de carbone.

Depuis ces travaux, de nombreuses études ont permis d'estimer la vitesse de l'onde ultrasonore dans différents liquides et notamment dans des mélanges de solvants organiques (**Hasan, M et al; 2007**).

2- puissance acoustique

La définition de la puissance d'un équipement ultrasonore est rarement évidente pour les chimistes non spécialistes. Souvent, seule la consommation de l'alimentation électrique est indiquée dans les publications, cependant, d'énormes différences entre la puissance électrique consommée (P_{elec}) par l'équipement et la puissance réellement dissipée dans le fluide sont constatées. C'est pourquoi la majorité des chimistes estime que la méthode d'évaluation de la puissance acoustique (P_{acous}) par mesure calorimétrique est satisfaisante et pratique (**Grégory Chatel; 2012**). Au dessus du seuil de cavitation, une partie de l'énergie acoustique est convertie en chaleur par absorption. Si la masse de liquide soumis aux ultrasons m (en g) et sa capacité calorifique massique Cp (en J.g⁻¹.K⁻¹) sont connues, l'élévation de température initiale par unité de temps ((dT/dt)_{t0} en K/S⁻¹) induite par les ultrasons peut facilement être convertie en apport d'énergie, en utilisant l'équation (4).

$$P_{acous} = m \cdot C_p \cdot (dT/dt)_{t0} \dots\dots\dots(4)$$

Généralement, la puissance acoustique est rapportée à un volume et est alors exprimée en puissance acoustique volumique, P_{acous.vol} donnée en W.L⁻¹. **Margulis, M.A et al, (1991)**, ont décrit la mesure très précise de la puissance absorbée dans un système, en comparant les conditions ultrasonores à l'effet Joule dans le cas d'une thermistance étalonnée. De nombreuses méthodes pour déterminer

Synthèse bibliographique

précisément par calorimétrie la puissance acoustique dans un milieu ont été publiées (**Margulis. M.A et al, 2003 ; Ratoarinoro et al; 1995**).

De plus, d'autres mesures physiques de puissance, moins couramment appliquées, sont basées sur l'utilisation d'hydrophones de balances acoustiques (**Grégory chatel; 2012**) par une méthode radiométrique (**Wells. P.N.T et al, 1963**) ou encore l'érosion de feuilles métalliques par la cavitation (**Margulis. M.A et al, 2003**). La détermination de la puissance acoustique permet d'estimer le rendement de conversion de la puissance électrique consommée en puissance acoustique, globalement ce rendement de conversion $E_{\text{acous}}/E_{\text{elec}}$ appelé efficacité ultrasonore, est de 20-30 pour les ultrasons de basse fréquence et de l'ordre de 60-70 pour les ultrasons de haute fréquence. Les mesures sont généralement effectuées dans l'eau pure en utilisant des réacteurs adiabatiques (**Grégory chatel; 2012**)

3- Intensité ultrasonore

Dans le cas d'une onde progressive plane ou sphérique, la pression acoustique (P_A en Pa) et l'intensité acoustique théorique des ultrasons (I_{max} en $W.m^{-2}$) sont liées par l'équation (5)

$$I_{\text{max}} = P_A^2 / 2 \lambda \rho c \dots\dots\dots(5)$$

Avec: 'ρ' la densité du fluide (en $Kg.m^{-3}$), 'c' la vitesse du son dans le milieu ($m.s^{-1}$).

Le paramètre ρc correspond à l'impédance acoustique du milieu, dont la valeur équivaut à $1,5.10^6$ $Kg.m^{-2}.s^{-1}$ dans l'eau. La détermination de l'intensité acoustique réelle est estimée par la mesure de la puissance acoustique, rapportée à la surface de la sonde (équation 6) :

$$I_{\text{us}} = P_{\text{acous}} / S_{\text{sonde}} \dots\dots\dots(6)$$

Avec I_{us} l'intensité acoustique réelle mesurée (en $W.cm^{-2}$) et S_{sonde} la surface de la sonde émettant les ultrasons (en cm^2) (**Grégory Chatel, 2012**).

IV.6.3- Utilisation des ondes Ultrasonores :

L'application des radiations ultrason (US) dans le traitement des eaux usées est émergée comme une nouvelle technologie d'OA pour la dégradation d'une grande variété de substances organiques comme les composés aromatiques, les colorants, les composés phénoliques et les hydrocarbonés (**Molina. R et al, 2006 ; Benatti. C.T et al, 2006 ; Berlant. J et al, 1994**).

Pour augmenter l'efficacité de la décomposition et réduire le temps nécessaire pour l'élimination des polluants, plusieurs auteurs ont étudié la combinaison des rayons US avec d'autres oxydants comme O_3 et H_2O_2 (**Molina. R et al, 2006**).

Dans ce cas, la Photocatalyse et la sonochimie sont employées synergiquement dans le but d'accélérer la formation des radicaux hydroxyles (**Joseph. C.G et al, 2009**).

D'un point de vue général, les POA sont très prometteurs à cause de leur domaine d'application pour le traitement des eaux industrielles pharmaceutiques, textiles, agroalimentaires (**Parsons. S, 2004 ; Luck. F et al, 1997**).

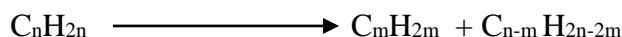
Il est en particulier très intéressant d'utiliser ces procédés pour le traitement des eaux contenant un taux limité de matière organique ($< 5g/l$) afin d'éviter une consommation excessive de réactifs qui serait trop onéreuse (**Roberto Andreozzi et al, 1999**).

Synthèse bibliographique

Les coûts à prendre en compte pour le développement à l'échelle industrielle de tels procédés sont tant liés à la concentration qu'à la nature des polluants, au débit, au réacteur ainsi qu'à la consommation électrique nécessaire au fonctionnement des lampes dans le cas POA photochimique. Peu de données sont disponibles dans la littérature sur les coûts des POA, mais les résultats publiés indiquent généralement que le coût total est comparable aux procédés de traitement des eaux déjà communément utilisés à grande échelle.

IV.6.4- Hypothèses de mécanisme de dégradation

Les hydrocarbures insaturés sont directement produits par la chaîne alkyle du liquide ionique. En effet, elle met en jeu des espèces radicalaires qui se réarrangent par recombinaison, dismutation et /ou β -scission pour conduire à la formation d'alcane, d'alcène et d'alcynes. Ces réactions d'isomérisation et de craquage sont généralement réalisées à l'échelle industrielle à une température d'environ 775K en présence d'une quantité catalytique d'acide (**Bartholomew. C.H et al, 2011 ; Fahim. M.A et al, 2010**).



Sous irradiation ultrasonore, les réactions d'isomérisation et de craquage sont potentiellement catalysées par l'acide fluorhydrique HF formé par dégradation de l'anion NTf_2^- ou par les particules de titane provenant de l'érosion de la sonde plongeante (**Dupont. J et al, 2004**). En effet, dans le procédé Alphabutol de l'IFP, le 1-butène est dimérisé en présence d'un catalyseur de titane en phase liquide (**Weissermel. K et al, 2003**). Cependant, aucune turbidité du milieu n'a été remarquée sur les spectres visible après sonication, invalidant cette hypothèse. Finalement, le liquide ionique lui-même pourrait agir en tant que catalyseur de la réaction de dimérisation telle que dans le procédé Dimersol, utilisé pour la dimérisation d'alcènes (**Bäckvall. J-E et al, 2004; Noyori. R et al, 2003**). De plus; les conditions extrêmes libérées par l'implosion de la bulle de cavitation sont peut-être suffisante pour que ces réactions se produisent sans la présence d'un catalyseur. A partir des alcanes et des alcènes produits par craquage et isomérisation du cation du liquide ionique, des réactions de déshydrogénation et de cyclisation conduisent à la formation de dérivés du benzène, de diènes et d'énynes. Comme l'indique les réactions (Figure 7), ces réactions conduisent à la formation de molécules de dihydrogène (**Grégory Chatel; 2012**).

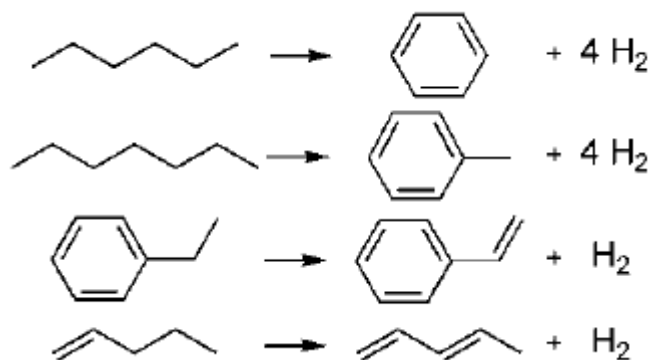


Figure 7 : Exemples de réactions de cyclisation et de déshydrogénation d'alcane et d'alcène (Grégory chatel; 2012)

Les autres produits de dégradation détectés sont formés par recombinaison des différents produits de dégradation du cation et de l'anion présentés précédemment.

Ainsi, les dérivés de l'acrylonitrile sont produits par ammoxydation catalytique du propène, en présence d'air (**Langvardt. P.W et al, 2000**). La formation de l'ammoniac selon la réaction ci-dessous, est une réaction négligeable en dessous de 775K, mais doit être prise en compte à partir de cette température qui est atteinte pendant la cavitation (**Grégory Chatel; 2012**).



IV.6.5- Conclusion :

L'application des différents POA dépend du composé cible, l'étendu, la gravité et la localisation de pollution et de l'efficacité de POA employés (**Zawlotzki Guivarch. E, 2004**).

Le tableau 6 regroupe les principaux avantages et inconvénients des POA. D'après cette comparaison, on peut conclure que les systèmes de Fenton constituent des POA plus économique par rapport à d'autres systèmes qui requièrent des inconvénients souvent lourds pour les industriels et des frais de fonctionnement élevés. Les taux de dépollution ne sont pas toujours à la hauteur des espérances et les effluents peuvent nécessiter un post-traitement soit pour éliminer les réactifs, soit pour terminer les boues formées. C'est pour l'ensemble de ces critères que nous avons choisi le procédé d'ultrason couplé, pour le traitement des rejets de l'huilerie d'olive.

Synthèse bibliographique

Tableau 6 : Comparaison des procédés d'oxydation avancée (Zawlotzki Guivarch. E, 2004).

Techniques	Avantages	Inconvénients
O₃ / UV	<ul style="list-style-type: none"> - oxydant puissant. - relativement simple. - formation de H₂O₂. 	<ul style="list-style-type: none"> - traitement très onéreux. - réactions limitées par le transfert de masse d'O₃. - dégradation plus lente que les radicaux °HO. - efficace et durée de vie de la lampe limitée. - faible pénétration des rayons UV dans les eaux troubles. - sous produits d'oxydation inconnus. - minéralisation incomplète.
Procédé Fenton	<ul style="list-style-type: none"> -oxydant puissant. - décoloration rapide de la solution. - minéralisation des colorants organiques. 	<ul style="list-style-type: none"> - nécessite un apport constant en H₂O₂. - régénération du catalyseur limitée.
H₂O₂ /UV H₂O₂ / Fe³⁺ / UV	<ul style="list-style-type: none"> - source directe de radicaux °HO. - activation par UV et /ou sel de Fer. - rendement quantique de la photolyse ≈ 1. 	<ul style="list-style-type: none"> - Transfert stockage et manipulation de H₂O₂. - nécessite l'ajout de réactif chimique. - efficacité et durée de vie de la lampe limitée. - coefficient d'absorption H₂O₂ faible. - eaux usées troubles posent des problèmes. - production de sous produits inconnus.
Photocatalyse hétérogène	<ul style="list-style-type: none"> -installation simple. -dégradation efficace des organiques. 	<ul style="list-style-type: none"> - application industrielle problématique à cause du rendement quantique faible. - limitation par le transfert de masse. - récupération nécessaire du photo catalyseur après réaction. - colmatage des filtres. - efficacité et durée de vie de la lampe limitée. - eaux usées troubles posent des problèmes.
Electrocoagulation	<ul style="list-style-type: none"> -faible quantité de produits chimiques. - élimination efficace des organiques. - grande efficacité de courant. 	<ul style="list-style-type: none"> - production de H₂ à la cathode empêche la matière de précipiter. - agglomération d'hydroxydes insolubles. - formation de boues. - passivation de l'anode.
Ultasons	<ul style="list-style-type: none"> - Oxydant puissant. - Source des radicaux °HO. - Elimine les micro-organismes (Hua.I et al; 1997). - Facilité d'automatisation en milieu aqueuse. - Minéralisation complète des hydrocarbures (Petrier. C et al, 1999.) - Améliorent les transferts de masse pour les systèmes hétérogène (Grégory chatel, 2012). 	<ul style="list-style-type: none"> - Consommation d'énergie élevée (Grégory chatel, 2012). - Cyclisation des sous produits (Grégory chatel, 2012).

Chapitre III

Les procédés membranaires

I. Introduction sur la filtration membranaire

Les procédés de filtration par membrane trouvent des applications dans de nombreux secteurs d'activité correspondant à tout autant de matériaux utilisés, de configurations rencontrées ou encore de mises en œuvre différentes.

Cette section a pour objet de présenter les principes de la filtration par membrane ainsi que les arguments qui ont participé à son expansion dans le traitement des eaux issues de traitement d'huilerie bien que certaines limites subsistent.

De façon générale, une membrane peut être définie comme étant une couche mince permettant l'arrêt ou le passage sélectif de substances dissoutes ou non (Figure 8), sous l'action d'une force motrice.

Les critères de séparation des particules, des molécules ou encore des ions peuvent être d'ordre stérique (dimension et forme), chimique (nature) ou encore dépendre de la charge électrique (Yolaine Bessiere, 2005)

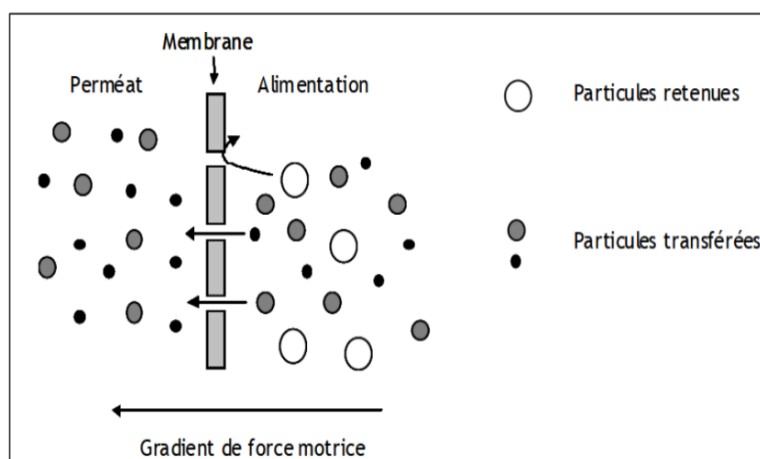


Figure 8: Mécanisme de filtration sur membrane (Yolaine Bessiere, 2005).

II. Les membranes

Les membranes peuvent être fabriquées à base de matériaux inorganiques ou de polymères organiques. Ces dernières ont été les premières synthétisées et présentent 80 à 90% de la surface installée (Daufin, G et al, 1998).

Les membranes minérales occupent toutefois une place importante dans l'industrie de l'agroalimentaire et de la pharmacie car leurs propriétés mécaniques autorisent des conditions extrêmes de nettoyage et de stérilisation notamment par l'acceptation de température élevées et des pH extrêmes.

L'efficacité de la membrane d'ultrafiltration est caractérisée par le seuil de coupure (Cut-off) qui est défini comme étant la masse molaire M (g/mol) correspondant à une rétention élevée (90 % le plus souvent) d'une macromolécule déterminée. Cette notion est spécifique à l'ultrafiltration par rapport aux

Synthèse bibliographique

autres techniques telle la microfiltration et la nano filtration; toute molécule de taille supérieure au seuil de coupure est retenue comme le montre la figure 9.

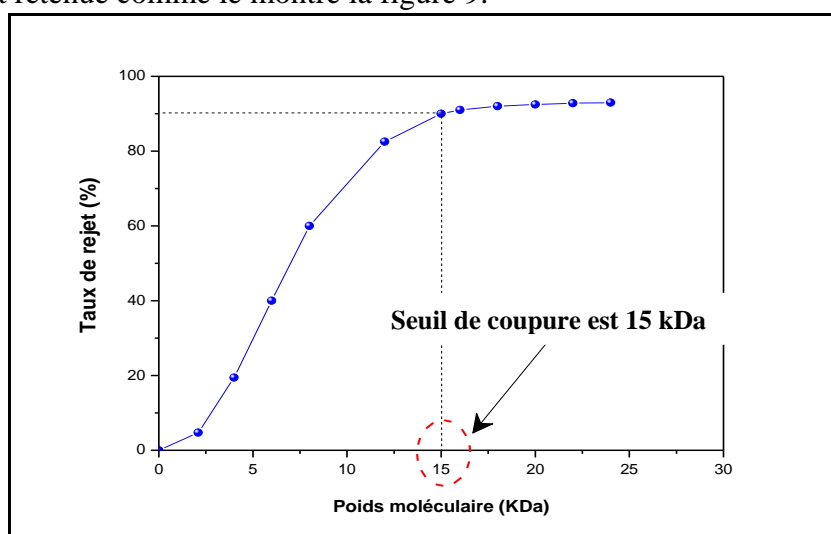


Figure 9: Détermination du seuil de coupure d'une membrane M5 (Aimar.P et al, 2010).

III. Les différents modules

Les membranes en elles-mêmes ne constituent qu'une partie du système, elles sont agencées en unités, appelées modules, dont la mise en œuvre doit répondre à un certain nombre de critères d'ordre (Zeman. L et al, 1996):

- mécanique: étanchéité et résistance à la pression.
- hydrodynamique: minimiser les pertes de charge et les volumes morts.
- économique: compacité élevée et investissement minimal et facilité d'entretien.

Les modules ainsi proposés dans le commerce présentent diverses configurations (Rautenbach et al, 1996 ; Chorcasset. C, 2006) :

- Les modules plans.
- Les modules spiralés.
- Les modules tubulaires.
- Les modules fibres creuses.

Les membranes peuvent être classées aussi selon :

- le diamètre moyen de leurs pores pour les membranes poreuses (MF, UF et NF).
- le taux de rétention: il donne la proportion de molécules retenues par la membrane par rapport à la concentration de ces molécules dans la solution d'alimentation. Autrement dit, il donne une idée de ce qui se passera dans le filtrat et caractérise le travail de séparation d'une membrane. Une membrane d'OI est caractérisée par son taux de rétention en NaCl, dans des conditions opératoire données. Dans ce cas nous n'avons pas affaire à une membrane poreuse.
- Le seuil de coupure (cut-off): masse moléculaire des composés retenues à 90 % par la membrane dans des conditions opératoire données; il s'exprime en Dalton (Da, équivalent à g/mol) et est utilisé pour l'ultra et la nano filtrations. Il permet également d'estimer si les molécules visées vont être retenues ou non.

Synthèse bibliographique

- La densité de flux de perméation membranaire est présente le flux volumique ou massique traversant la membrane pour 1m^2 de surface membranaire. Pour estimer la surface à installer; il suffit de diviser le débit de filtrat à produire par ce flux.
- La pression transmembranaire est différence entre la pression coté alimentation (retentât) et coté filtrat de la membrane (**Aimar. P et al, 2010 ; Cabassud. C et al, 2001**).
- Lors du choix d'une membrane, les caractéristiques structurales et de transfert (perméabilité hydraulique et courbe de sélectivité) sont les plus importantes car elles nous renseignent sur les performances de la membrane pour une séparation choisie: débit de perméat que nous pouvons espérer et taille des molécules qui sont susceptibles d'être retenues par la membrane (**Cabassud. C et al, 2001**).

D'autres paramètres interviennent également dans le choix des membranes, les propriétés physico-chimiques et chimiques de surface (charge, caractère hydrophile-hydrophobe, composition chimique) qui permettent, dans une certaine mesure, de prédire les phénomènes de colmatage et les interactions entre les différents types de molécules à la surface de la membrane. De plus, elles peuvent avoir un rôle dans les mécanismes de transfert (**Bégoïn. L, 2004**).

Le tableau 7 présente une comparaison entre les différents types de modules. Les avantages et inconvénients que l'on peut déduire de ce tableau, ne sont pas à prendre de manière absolue. Il est nécessaire de les tempérer en considérant les conditions du procédé (température, pression, agressivité du fluide, coût du produit filtré...)(**Abdelbaki I., 2012**).

Synthèse bibliographique

Tableau 7 : Description des modules (Mesli C, 2010).

Modules	Description	Caractéristiques	Matériau
Tubulaire	Membrane sous forme de tube (jusqu'à 13mm de diamètre)	<ul style="list-style-type: none"> - Technologie simple - Faible compacité - Le flux à traiter peut circuler a l'intérieur ou l'extérieur des tubes - Peut traiter tous types de produits (fluides visqueux, chargés), supporte 80 bars - Coûts d'installation relativement importants 	<ul style="list-style-type: none"> - Organique (rare) - Minéral
Multi-canal	Barreau percé de plusieurs canaux (3 à 30)	<ul style="list-style-type: none"> - Meilleure compacité que la tubulaire - Technologie simple - Peut traiter tous types de produits (fluides visqueux, chargés), supporte 80 bars - Coûts d'installation relativement importants 	<ul style="list-style-type: none"> - Minéral
Spirale	Membranes planes roulées en spirale	<ul style="list-style-type: none"> - Capacité de filtration élevée - Coût moindre - Bonne compacité - Sensibilité au colmatage (prétraitement nécessaire) - Difficultés possibles au nettoyage - Réservé aux produits peu concentrés et au traitement d'eau 	<ul style="list-style-type: none"> - Organique
Plans	Membranes planes	<ul style="list-style-type: none"> - Système plus souple et plus modulable - Visualisation du perméat produit par chaque élément - Système peu compact - Très bien adapté à certaines applications ne nécessitant pas de pression de fonctionnement trop élevées 	<ul style="list-style-type: none"> - Organique - Minéral (rare)
Fibres creuses	Membrane sous forme de capillaire (tube de 1 à 2mm de diamètre)	<ul style="list-style-type: none"> - Compacité élevée - Canaux très fins de l'ordre d'un cheveu-fragile - Sensibilité au colmatage - Inapplicable hors traitement de l'eau 	<ul style="list-style-type: none"> - Organique

IV. Mode d'action de la filtration

L'ultrafiltration et les autres procédés de séparation par membrane mettent en jeu un gradient de pression et peuvent être conduits selon deux modes d'écoulement en fonction des contraintes et notamment de la qualité de l'effluent à traiter et/ou des objectifs à atteindre: la filtration tangentielle ou la filtration frontale (Figure 10) (Berland. J-M et al, 2002).

- **Filtration frontale:** l'accumulation de matière à la surface de la membrane gêne la filtration, le procédé est, de plus, discontinu.
- **Filtration tangentielle:** la circulation du retentât tangentielle à la membrane permet de limiter cette accumulation et ainsi de diminuer le colmatage. Le procédé peut être en continu (soutirage du retentât).

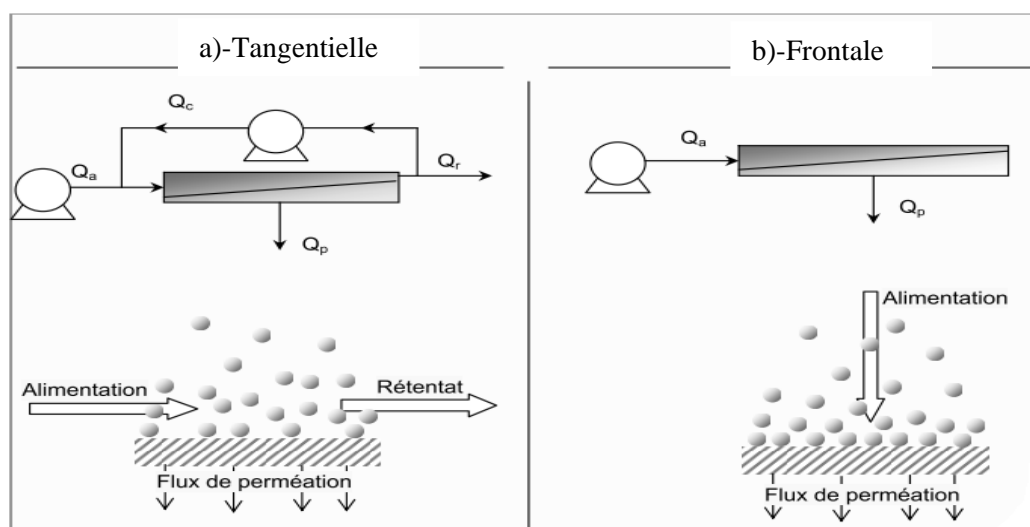


Figure 10: Mise en œuvre de la filtration (Berland J-M et al, 2002).

Les différentes techniques membranaires peuvent être classées selon la nature de la force motrice mise en jeu. Nous retiendrons : le gradient de concentration ΔC , le gradient de potentiel électrique ΔE , le gradient de pression partielle ΔP et le gradient de température ΔT .

V. Les techniques membranaires à gradient de pression

Ces techniques appelées Baro-membranaires, reposent sur une différence de pression totale de part et d'autres de la membrane, nous distinguerons parmi ces procédés :

- La micro- filtration (MF).
- L'ultra- filtration (UF).
- La nano- filtration (NF).
- L'osmose inverse (OI).

Ces procédés membranaires se distinguent par la taille et le type des espèces qu'ils peuvent séparer, ils sont utilisés pour séparer et/ou concentrer des molécules ou des espèces ioniques en solution et/ou séparer des particules ou microorganismes en suspension dans un liquide (Aimar. P et al, 2010 ; Berland. J-M et al, 2002).

Synthèse bibliographique

Le choix se fait tout d'abord par rapport à la séparation réalisée. De façon générale, la taille des pores est généralement 2 fois plus petite que l'espèce la plus petite à retenir (pour assurer une bonne rétention tout en limitant le colmatage en profondeur de la membrane).

Le matériau doit être choisi afin de limiter les affinités avec les espèces du fluide à traiter (pour limiter les phénomènes d'adsorption). Il faut enfin satisfaire les contraintes du fluide (pH et température) et du domaine d'utilisation (stérilisation et agrément....) et que le coût soit compatible avec la valeur ajoutée du produit.

Le tableau 8, présente une synthèse de ces techniques membranaires, les constituants qu'elles peuvent retenir suivant le diamètre des pores, les mécanismes de transfert ainsi que les procédés concurrents.

Tableau 8: Comparaison des différentes techniques séparatives à membrane (Fountoulakis, M.S et al, 2002).

Propriétés	Osmose Inverse (OI)	Nanofiltration (NF)	Ultrafiltration (UF)	Microfiltration (MF)
Diamètres des Pores (nm)	< 0,5 Membrane dense	1	1 à 100	10 ² à 10 ⁴
Espèces retenues	Sels	Petites molécules (M≥300 g / mol)	Macromolécules, colloïdes	Particules, colloïdes
Mécanisme de Transfert	Solubilisation Diffusion	Solubilisation + diffusion + Capillaire	Capillaire	Capillaire
Rôle de la pression osmotique	Importante	Moyenne	Faible	Négligeable
Pression appliquée (bar)	30 à 80	10 à 40	2 à 10	Négligeable
Débit - Volume Spécifique (L.h ¹ .L.m ⁻¹)	10 à 60	50 à 100	50 à 500	150 à 1500
Procédés concurrents	Evaporation Electrodialyse Echange d'ions	Echange d'ions Chromatographie	Précipitation chimique Chromatographie Sur dialyse	Centrifugation Filtration

VI. Les avantages des méthodes de séparation membranaire

Les techniques de séparation membranaire offre des conditions favorables suivantes (Mouchet, P, 2000 ; Fethi, K, 1998):

- Une température modérée favorable à la séparation des composés thermosensibles.
- Un caractère compact et modulaire des installations et donc une construction sur mesure par ajout d'éléments standards et une maintenance relativement souple.
- Une extraction de produit en continu de milieux entièrement isolés de l'extérieur par un film séparateur et donc l'élimination de toute contamination croisée entre l'amont et l'aval.
- Un temps de séparation relativement court.
- Le fractionnement se fait sans changement de phase, ce qui est très avantageux au niveau énergétique comparé à la distillation ou à l'évaporation.
- Un coût d'exploitation modéré.
- Les installations sont modulables et peuvent fonctionner en continu.

IIV. Limitation des procédés membranaires

Malgré les avantages donnés, par les techniques membranaires, cependant il existe des limitations voir inconvénients.

IIV.1- Phénomènes influençant la filtration membranaire

IIV.1.1- Le colmatage

Les petites particules et les macromolécules peuvent être retenues à l'intérieur de la membrane et bloquer certains pores, être adsorbées sur la surface externe des micropores ou s'y déposer formant un gel ou un dépôt. Il en résulte un phénomène de colmatage qui se traduit par une baisse du débit de perméat (Aptel P et al, 2002).

La figure 11, montre le mécanisme général de colmatage et de polarisation.

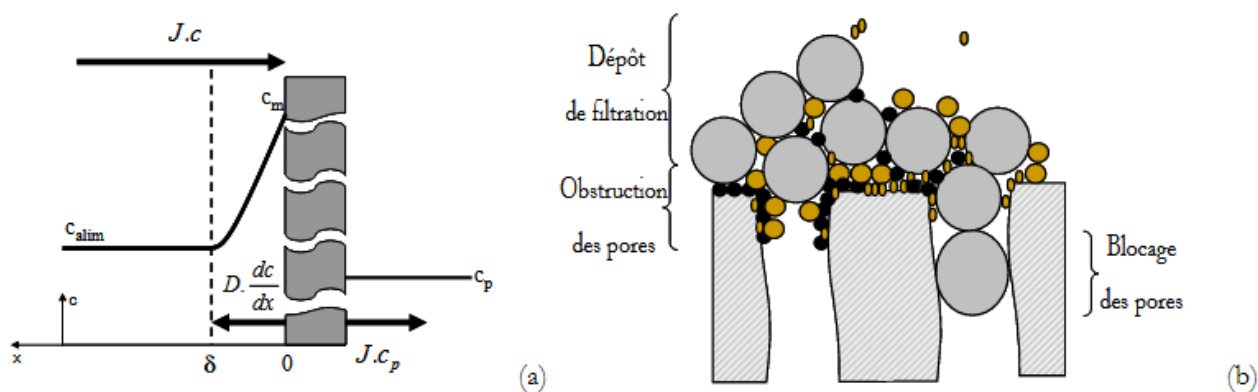


Figure 11 : Mécanisme de colmatage(b) et de polarisation de flux d'Ultrafiltration(a) (Benoit Teychené, 2008)

Le colmatage reste un verrou majeur pour le développement de la filtration sur membrane parce qu'il dépend aussi du mode de filtration qu'il soit frontal ou tangentiel, lors d'une filtration frontale l'accumulation des particules a tendance à obstruer les pores assez rapidement, tandis que pour le mode tangentiel l'écoulement à la surface de la membrane limite la croissance des couches concentrées à sa surface (Aimar. P et al, 2010).

Les procédés de filtration membranaire subissent une baisse de productivité, la baisse de perméabilité est liée à l'accumulation de la matière sur la surface de la membrane. La polarisation de concentration qui résulte de l'accumulation de la matière à l'interface est dans le même état que dans la solution mis à des concentrations bien plus importantes, ces concentrations importantes peuvent réduire la perméabilité notamment en générant une contre pression osmotique (Aimar. P et al, 2010 ; Scriban. R, 1999).

Ce phénomène est réversible si l'on baisse la pression, la matière solubilisée ou dispersée dans la couche revient en solution par diffusion.

On distingue habituellement quatre phénomènes qui peuvent être à l'origine du colmatage des membranes:

A-Adsorption

Elle se traduit normalement par un dépôt d'une monocouche de soluté sur les parties du matériau qui lui sont accessibles. Les molécules dont l'adsorption est la plus gênante pour la filtration sont les macromolécules ou les agrégats de molécules (matière organique), qui s'adsorbent en quantité, car elles sont relativement peu solubles et ont une diffusivité relativement élevée et une capacité à se déformer pour présenter plusieurs sites d'adsorption par molécule (Aimar. P et al, 2010).

B- Capacité des particules

Un deuxième phénomène à l'origine du colmatage est bien entendu. La capture de particules par le milieu poreux (entraînées par le liquide qui filtre à travers la membrane, les particules dont la taille est de l'ordre de grandeur ou supérieure de celle des pores) ont tendance à se bloquer à la surface, à l'entrée ou dans les pores, entraînant une obstruction totale ou partielle de ces derniers et donc une augmentation de la résistance finale de la membrane. Ce phénomène est de plus lié aux propriétés individuelles des particules présentes dans le fluide et à leurs interactions avec le matériau membranaire (Aimar. P et al, 2010).

C- Changement d'état de fluide

Un troisième mécanisme qui conduit à l'apparition d'un dépôt de matière sur ou dans le filtre correspond à un changement d'état des solutions ou dispersions sur concentrées au voisinage de la membrane et qui peuvent former une phase gel ou solide, qui se dépose, obstruant totalement ou partiellement le milieu poreux.

Ce phénomène est plus lié au comportement collectif de différentes catégories de particules et solutés présents en phase concentrée dans le fluide que le précédent. (Aimar. P et al, 2010)

D- Les bio- films

La matière accumulée selon les mécanismes évoqués ci-dessus est une condition favorable à l'ancrage de micro-organisme sur les membranes ou dans les modules et on peut alors assister, si quelques précautions élémentaires ne sont pas prises, à la croissance d'un bio film qui lui aussi augmente la résistance hydraulique, dégrade les membranes (acétate de cellulose en particulier) ou contamine le perméat. En réalité, on retrouve des micro-organismes dans tous les milieux aqueux, à l'exception de certaines eaux très spécifiquement traitées (pharmacie, micro-électronique). Ces micro-organismes, à la différence d'autres sources de colmatage, se multiplient rapidement, même à partir de colonies très affaiblies et en présence de peu de nutriment, on note par ailleurs qu'en situation de faible concentration en nutriments, les bactéries ont tendance à développer une stratégie d'adhésion et de croissance sur des solides plutôt qu'en milieu liquide. Le moyen le plus efficace d'empêcher la croissance de bio-film est l'injection en alimentation continue d'antibactérien, comme l'hypochlorite ou d'autres produits (Hank. D, 2011 ; Aimar. P et al, 2010).

IIV.1.2. Prévention du colmatage

La stratégie générale de prévention du colmatage peut prendre les formes suivantes **Berland. J-M et al, 2002**) :

- Préfiltration.
- Enlèvement plus poussé des particules et des colloïdes par un autre procédé membranaire ou par un traitement conventionnel.
- ajustement de pH (acidification) pour déplacer les équilibres de solutés des sels susceptibles de précipiter (sel de fer, du manganèse, de calcium, de baryum...).
- Ajout d'un agent antitartre pour empêcher le dépôt de sels à la surface des membranes.
- Coagulation de la matière organique naturelle. En effet, l'effet colmatant des floes est à priori, moins fort que celui des colloïdes.
- Enlèvement du fer (Fe^{2+}) qui pourrait précipiter.
- Autres stratégie de prévention du colmatage consiste à limiter l'accumulation des agents colmatant à la surface de la membrane.

La réduction de la vitesse de filtration (ou vitesse de perméation) réduit les risques de colmatage et amène à opérer les systèmes membranaires à plus faible pression transmembranaires, cela implique d'augmenter la surface de la membrane utilisée.

Autre manière de limiter l'accumulation des agents colmatant à la surface de la membrane est d'augmenter le rétro transport des agents colmatant vers le cœur de l'écoulement.

Le colmatage biologique peut être limité en faisant des désinfections régulières du système, le choix des solutions désinfectants est alors limité par la nature du matériau membranaire. La stratégie de prévention du colmatage peut être combinée (**Berland. J-M et al, 2002**).

IIIV. Les opérations de nettoyages des membranes

Au-delà des conditions critiques volume filtré en mode frontale, ou vitesse de circulation en tangentiel, pour un flux donné, un dépôt se forme à la surface de la membrane du fait de la surconcentration occasionnée par l'opération de séparation (**Bessiere. Y, 2005**).

Selon le degré de réversibilité du colmatage, des retro-lavages ou des nettoyages chimiques seront mis en œuvre :

IIIV.1. Les rétro-lavages

Les retro-lavages consistent à inverser le sens d'écoulement au terme de la membrane et le gradient de pression de façon à envoyer le perméat à travers la membrane et ainsi permettre l'évacuation de dépôt et particules participant au blocage de pores (Figure 12).

Le succès d'une opération de filtration passe par une bonne efficacité des rétro lavages de façon à maintenir une productivité élevée, c'est pour quoi des recherches ont été menées pour améliorer cette phase du procédé ainsi. Si les rétro lavages sont généralement réalisés à l'aide du perméat. Il est aussi proposé d'utiliser de l'air et du perméat ou encore uniquement de l'air (**Kennedy M et al, 1998**).

Des études proposent également d'ajouter une circulation tangentielle de façon à évacuer plus rapidement les particules du module (**Kennedy. M et al, 1998**). Si cette technique permet de diminuer la quantité d'eau utilisée lors de retro-lavage. Elle ne résout pas le problème des blocages

Synthèse bibliographique

de pores ou des phénomènes d'adsorption. Dans la plus part des procédés, Chlore ou acides sont ajoutés pour améliorer l'efficacité des rétro-lavages soit en facilitant la dissolution de certains composés soit en inactivant la croissance biologique éventuelle (Kennedy M et al, 1998).

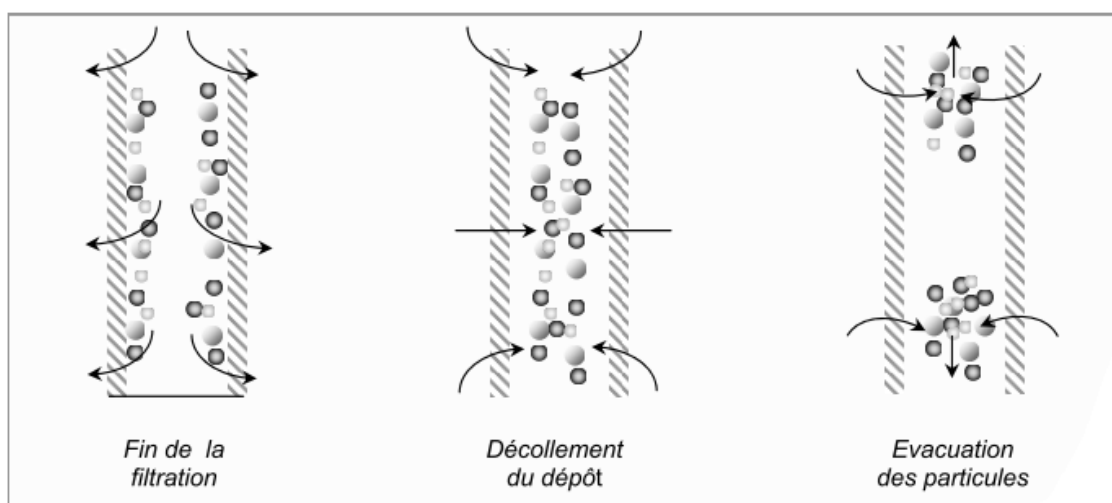


Figure 12: Représentation schématique de la procédure de rétro-lavage (Kennedy M et al, 1998)

III.2.2. Nettoyages chimiques

La plus part des colmatages ne pouvant être récupérée par un rétro-lavage sont qualifiés par une phase irréversible. Elle est généralement attribuée à des phénomènes d'adsorption.

Lorsque la chute des capacités de la membrane prend une proportion trop importante (limite définie par le fabricant) des nettoyages plus poussés doivent être mis en œuvre de façon à restaurer la perméabilité de la membrane (Figure 13) (Aimar. P et al, 2010).

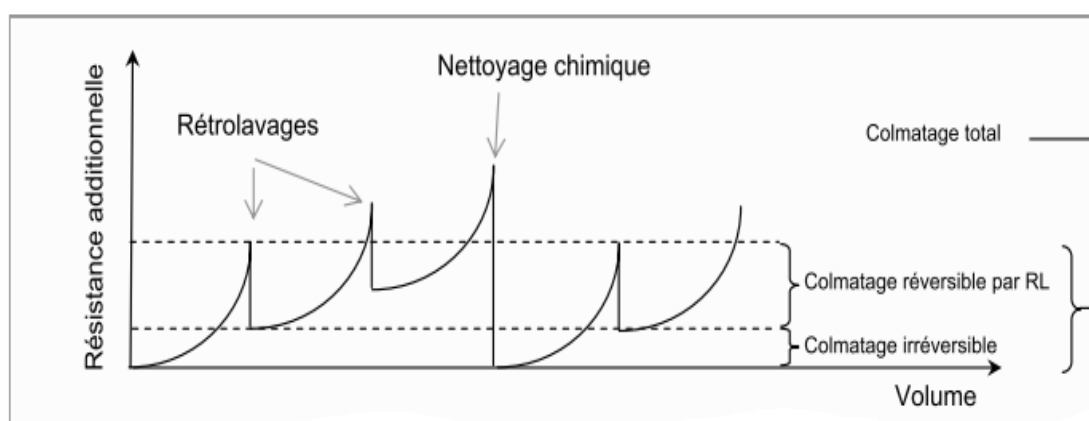


Figure 13: Efficacité comparée des rétro lavages en nettoyage chimique (Bessiere Y., 2005)

Le tableau 9, montre que le Chlore souvent utilisé en première étape. Les différents produits de nettoyage que l'on peut rencontrer. Il est à préciser que des formules commerciales complexes sont proposées pour combiner trois actions: hydrolyse alcaline et/ou enzymatique, effet complexant sur

Synthèse bibliographique

les éléments minéraux (fer et Aluminium) et effet dispersant des matières organiques par l'action de tensioactifs anioniques, cationiques ou non ioniques (Aimar. P et al, 2010).

Tableau 9: Produits utilisés lors de nettoyages chimiques (Aimar. P et al, 2010).

Origine	Produit	Actions	Inconvénients
Alcalins	Hydroxyde (soude et potassium).	Saponification des graisses et solubilisation des protéines. Dispersant, émulsifiant des graisses, agent d'hydrolyse des protéines, solubilisant des caroténoïdes.	pH > 11 dans le cas d'alcalins chlorés pour éviter la corrosion Élément nutritif des microorganismes.
Acides	Acide nitrique, phosphorique, hydroxyacétique, Citrique, lactique, sulfamique...	Dissolution de précipités de sels minéraux.	Efficacité limitée sur les dépôts de nature organique.
Tensioactifs	Cationiques. Anionique et ionique.	Peu d'action. Améliorent l'efficacité du nettoyage et réduisent le temps de rinçage.	Inopérants à pH acide. Adsorption sur certains matériaux membranaires.
Complexant	Ortho phosphate, poly sulfate, acide. Ethylènediaminotétracide(EDTA), sels de sodium.	Réaction avec les ions multivalents (calcium, magnésium) qui conduit au déplacement des équilibres de précipitation.	N'ont pas de conséquence sur la dureté de l'eau.

IX. Champs d'application des procédés membranaires

Historiquement, les procédés membranaires à gradient de pression ont commencé à apparaître dans l'industrie laitière. Les grands marchés sont actuellement l'industrie agro-alimentaire (stabilisation, clarification, extraction ou concentration de produit), la pharmacie, biotechnologies et le traitement de l'eau. Le traitement de l'effluent et des eaux usées, en particuliers par bioréacteur à membrane (réacteur couplé avec un procédé membranaire), est en pleine expansion. La chimie et les industries de traitement de surface (huile de coupe par exemple) sont également utilisateurs de ces techniques. Le schéma de la Figure 14, présente le module tubulaire le plus adapté aux conditions opératoires de filtration et dépigmentation des huiles :



Figure 14: Dispositif d'ultrafiltration à module tubulaire (Desclaux S et al., 2007).

Synthèse bibliographique

- Propriétés économiques des techniques membranaires

Les procédés membranaires sont des techniques de séparation peu consommatrices d'énergie : de 1 à quelque dizaines de KWH/M³ de produit traité, et ce, suivant la taille des composés qui doivent être séparés. Leur consommation énergétique est faible (quelques KWH/M³ de perméat) par rapport à des procédés thermiques (de 100 à 900 KWH/M³ de produit traité pour un évaporateur, avec ou sans effets multiples) (Berland. J-M et al, 2002 ; Boeglin. J.C, 2002).

La figure 15, montre nettement que pour des molécules dont la taille se situe entre 10 nm à 1µm comme les protéines, il est plus intéressant énergétiquement parlent de travailler avec la micro et l'ultrafiltration.

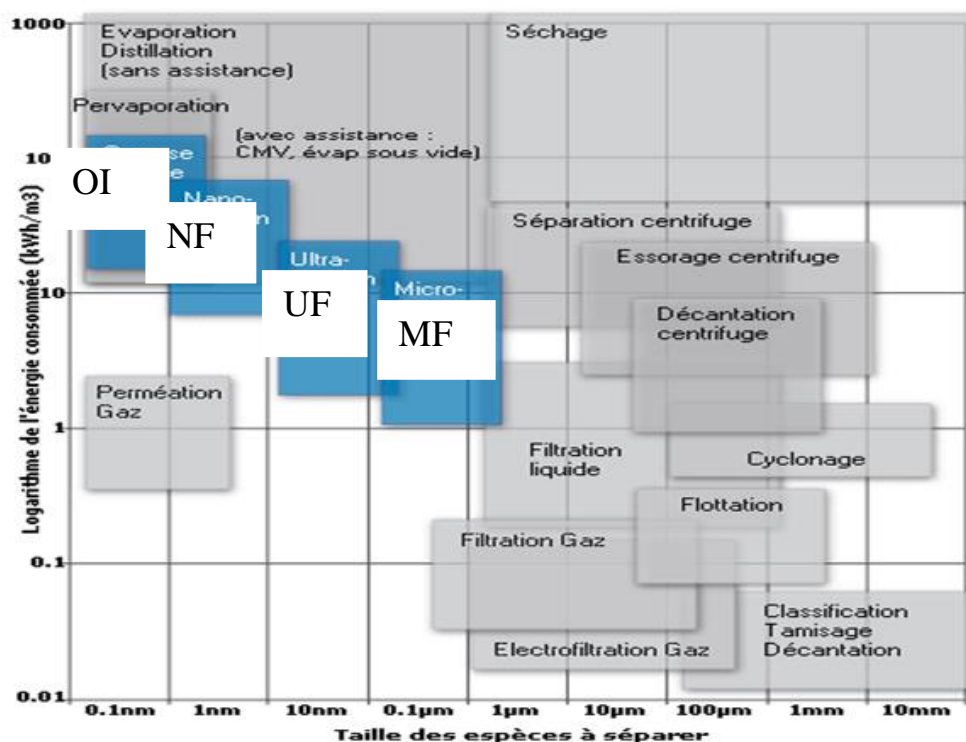


Figure 15: Consommation d'énergie relative des procédés de séparation. (Van der bruggen. B et al, 2004).

Matériel et méthodes

III. Matériel et méthodes

L'objectif de cette étude est de réaliser deux techniques physiques pour traiter les margines. La première est l'ultrafiltration et la seconde consiste à l'application d'une technique des procédés d'oxydation avancée à savoir l'ultrason.

D'autre part, pour apporter une amélioration du rendement des deux systèmes précédents, on réalise un couplage de ces deux procédés (US-UF) pour traiter les margines. Ce couplage consiste en premier lieu à l'exposition de ces margines aux ultrasons, ensuite traitées en continu par l'ultrafiltration. Ce type de couplage a comme avantage la réduction d'une part de la charge organique et microbienne de ces rejets et d'autre part le coût engendré par ces deux procédés appliquer seul.

III.1. Echantillonnage

Les margines étudiées ont été prélevées pendant la campagne oléicole de l'année 2017, de différents endroits de la région Kabyle (Ighil Ali (I), Ait R'zine (A) et Tala Bouzrou (T)). La région Kabyle est connue par une importante production oléicole en Algérie. Ces margines sont obtenus par deux procédés différents de trituration. L'un est traditionnel pour les margines des régions (I) et (A) et l'autre est moderne pour les margines de la région (T). La collecte a été faite à partir des réseaux d'évacuation. Les margines été récupérées dans des récipients propres rincés au préalable. Les échantillons des margines, sont ensuite transportés au laboratoire et conservés à 4°C pour éviter toute modification physicochimique et microbiologique.

III.2. Caractérisation des margines

2-1- paramètres physico-chimiques

Les margines brutes et prétraitées ont été caractérisés selon les normes **AFNOR (1979)**. Les paramètres mesurés sont : le pH, la conductivité électrique, l'acidité, matières en suspensions (MES), viscosité apparente, DBO₅, DCO, carbone organique total (COT), les chlorures, les composés azotés, les acides gras, polyphénols, phénols, sucres totaux et les protéines.

Le pH a été mesuré par un pH-mètre selon la norme (**NFT90-017**), l'acidité est mise en évidence par titrage de l'acide oléique avec une solution de NaOH en présence de la phénolphthaléine. Les MES sont déterminées par centrifugation et séchage du culot à 105°C (**NFT9-105-2**). La viscosité apparente est mesurée par un viscosimètre (DV-I+Viscosimètre) marque Brookfield, utilisant le mobile (spindle) S61 à une vitesse de rotation de 100 TPM.

Le COT est déterminée à l'aide d'un COTmètre de marque multi N/C 2100 selon la norme (**NF EN 1484**). La détermination de la DCO est effectuée par un DCOMètre (WTW CR3200) par la méthode du dichromate de potassium (**MA. 315 – DCO 1.1**). La DBO₅ est déterminée par un DBOmètre (BSB) selon la méthode respirométrique dans une enceinte thermostatée à 20°C (**AFNOR T90-103**). La détermination de la teneur en matière gras s'est focalisée sur l'étude des acides gras existants dans les margines, selon la méthode **ISO5509 :2000**, point 5 de la méthode **IUPAC 2.301**. Cette mesure est effectuée par une chromatographie en phase gazeuse type Chrompack CP9002, utilisant l'azote comme un gaz vecteur, la colonne capillaire utilisée type CP SiL 88 CB (5% phenyl + 95% dimethylpolysiloxane) de 30m en longueur. La teneur en protéines a été effectuée selon la méthode de **Bradford et al (1976)**.

Matériels et méthodes

Le dosage des sucres totaux est réalisé selon la méthode de **Dubois et al (1956)**. Le dosage des ions ammonium a été effectué suivant la norme (**NFT90-015**). Le dosage des nitrates a été effectué suivant la norme (**NFT90-012**) alors que celui des nitrites selon la norme (**NFT90-013**). L'estimation de la teneur en polyphénols a été effectuée par le réactif de Folin-Ciocalteu (**Macheix et al, 1990**) et le dosage des phénols totaux selon la norme (**NF T90-204**).

Les orthophosphates (PO^{4-}) ont été déterminés selon la norme (**NFT 90-023**). La conductivité électrique est mesurée par un conductimètre (multi paramètres) de type CRISON EC-Meter GLP31+ (**NFT 90-111**). Les chlorures sont déterminés selon la norme (**AFNOR T90-014**).

Le sodium et le potassium ont été dosés par un Ionomètre type EF-HK Frisinus. Le calcium est dosé par la méthode complexométrique, utilisant EDTA (0,01N) comme titrant. La couleur de l'effluent est suivie par mesure directe de l'absorbance de l'échantillon dilué à la longueur d'onde 450nm (**Chemlal et al, 2014**). Les composés aromatiques sont déterminés à la lecture directe de l'absorbance de l'échantillon dilué à 254nm (**Chemlal et al, 2014**).

La décomposition des substances aromatiques en produits plus légers est mesurée sur les margines 100 fois diluées à 288nm. En effet, cette longueur d'onde correspond à l'absorption des liaisons insaturées des composés aromatiques de la matière organique (**Iboukhoulef, 2014**).

2-2- Paramètres microbiologiques

L'étude microbiologique a pour objectif d'apprécier l'efficacité du traitement proposé dans l'élimination des microorganismes. Les paramètres suivent les normes Française (AFNOR). La flore mésophile aérobie totale (FMAT) a été estimée sur milieu gélose PCA (Plate Count Agar) incubé 48h à 37°C. Le dénombrement des coliformes totaux et fécaux (CT et CF) sont effectués sur gélose au désoxycholate de sodium après 48h d'incubation à 37°C pour les CT et à 44°C pour les CF. Le dénombrement des streptocoques fécaux (SF) est réalisé sur milieu Litsky à 37°C pendant 48heures. *Pseudomonas aërogénosa* sont recherchés sur milieu gélosé au Cétrimide à 37°C pendant 48 heures. L'abondance des levures et des moisissures est évaluée sur milieu OGA (gélose glucosée à oxytétracycline) à 30°C pendant 5 à 7 jours d'incubation. La culture des bactéries anaérobies sulfitoréductrices est faite sur milieu gélosé viande foie (VF) pendant 24 h à 48h d'incubation.

III.3- Traitements des margines :

3-1-Prétraitement :

Avant de traiter les margines, un prétraitement par décantation a été réalisé afin d'éliminer les grosses particules, les matières flottables et les sédiments. Le surnageant ainsi récupéré est filtré par gravitation à travers des filtres type Wattman.

La figure 16, montre les étapes de décantation et de filtration des margine brutes pour l'obtention des margines prétraitées.

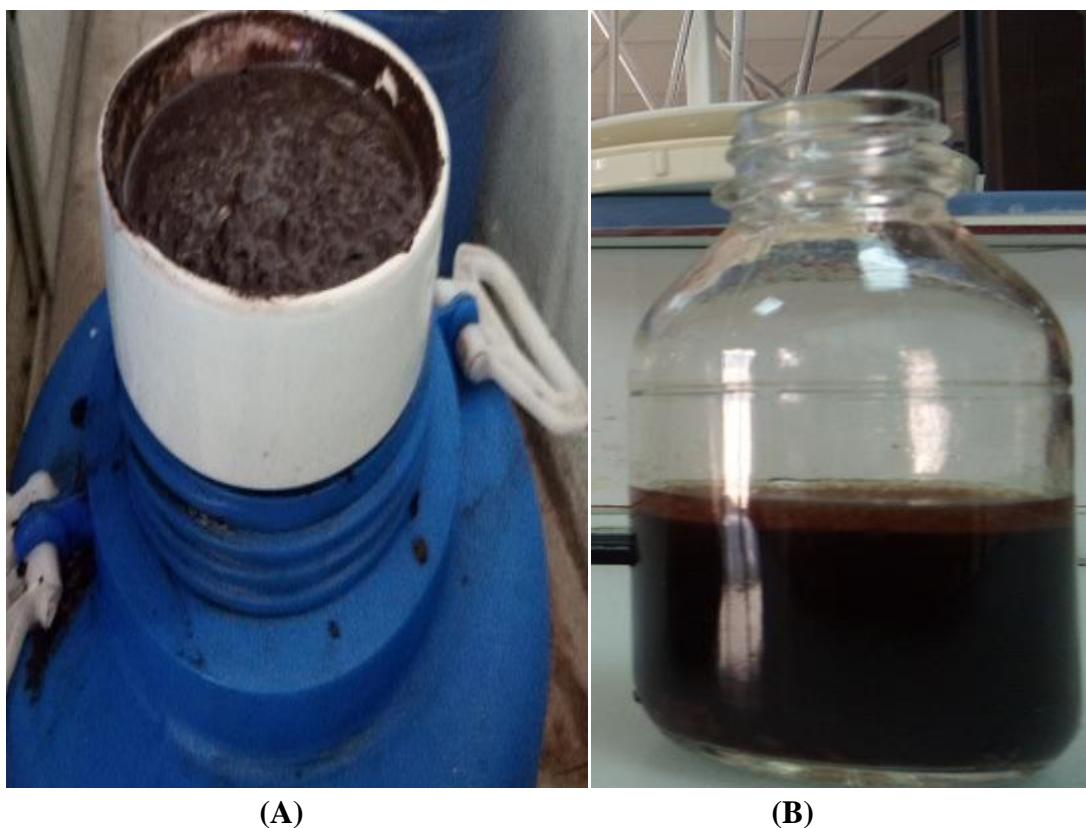


Figure 16 : Les étapes de décantation et de filtration des margines brutes

3-2- Traitement des margines par ultrasons (US):

Le procédé consiste à soumettre les margines prétraitées sous vibration ultrasonique pour oxyder les polluants organiques par les radicaux libres $^{\circ}\text{OH}$. Les essais ont été faits dans une cellule à double enveloppes d'ultrasons (Figure 17), équipée d'une sonde piézoélectrique (Figure 18) et reliée à un processus d'Ultrasons type JY92-IIN, fonctionnant à une fréquence de 25 KHz avec une puissance électrique de 1000W et un rapport au temps de repos de 10.

Des prélèvements sont effectués toutes les 30 mn, pour déterminer la DCO, les polyphénols, l'azote ammoniacal et le COT.

Certains paramètres ont fait l'objet d'une optimisation tels que : le pH, le volume des margines introduit dans le bac de traitement, la surface exposée aux ondes et la profondeur émergée de la sonde.



Figure 17: Dispositif expérimental de traitement des margines brutes par Ultrasons

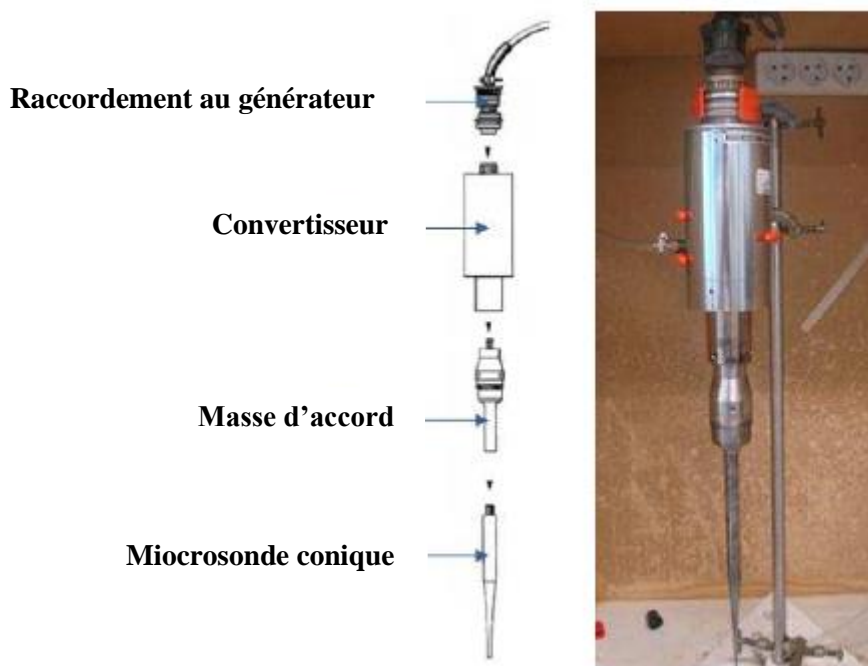


Figure 18: Principaux composants de la sonde piézoélectrique

3-3- Traitement des margines par l'ultrafiltration (UF) :

Les essais d'ultrafiltration ont été réalisés en continu pour les margines prétraitées, avec un dispositif pilote de type GAMMA FILTRATION modèle MICROLAB 130S, de 35 litres de capacité du réservoir (Figure 19). Il est équipé d'une membrane minérale type CERAVER P19-40 en oxyde de Zirconium, avec un diamètre moyen de pores de 500Å et un seuil de coupure de 10KDa. Le module d'ultrafiltration renferme un support en oxyde d'Alumine multicanaux (9 canaux), ayant un diamètre moyen de pore égal à 15µm. La surface utile de la membrane est de 0,2 m² (Bensadallah, 2017).

L'optimisation des paramètres hydrodynamiques de la membrane d'ultrafiltration (vitesse de recirculation et pression transmembranaire) a été faite sans recirculation du perméat (Bensadallah, 2017) avec confirmation avant notre étude (Figure 20). La température est fixé à 25°C ($\pm 1^\circ\text{C}$) grâce à un refroidisseur en continu en forme d'un serpentin a l'intérieur du réservoir d'alimentation équipé d'un thermomètre, sous une pression transmembranaire moyenne déjà optimisée et fixée à 3,5 bars ($\pm 0,2$).



Figure 19 : Dispositif pilote d'ultrafiltration.

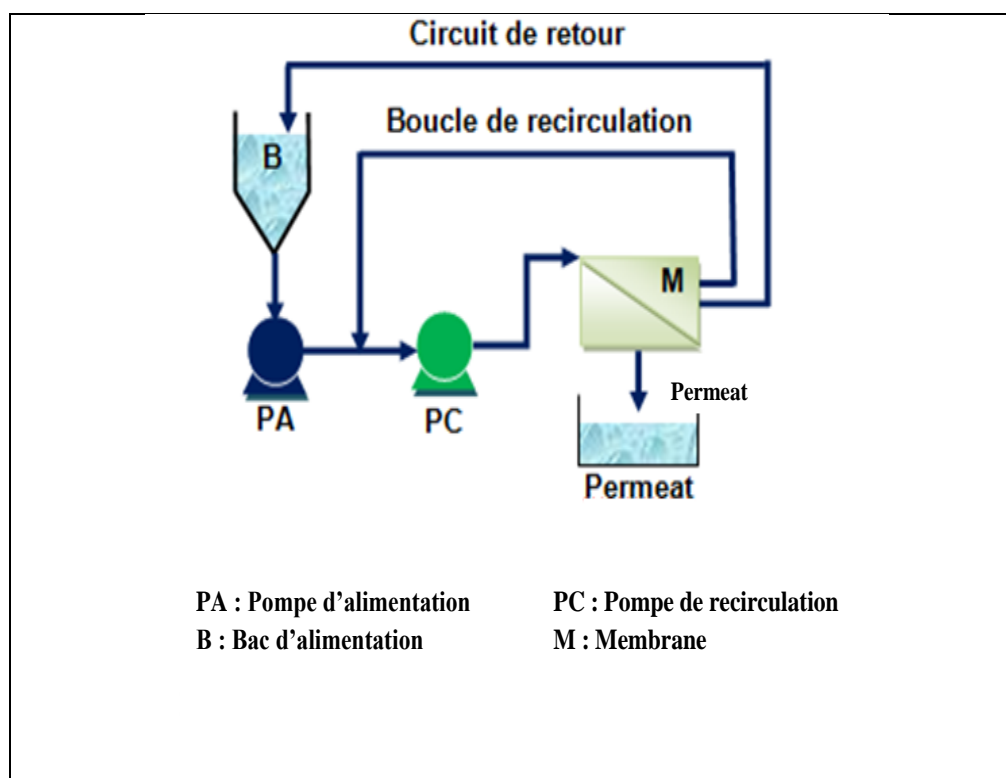


Figure 20: Représentation schématique du procédé d'ultrafiltration (Bensadallah, 2017).

3-4- Traitement des margines par procédé intégré US-UF

Le traitement par procédé intégré consiste à exposer, en premier, les margines prétraitées à des ultrasons. Les margines ainsi traitées vont être transférées par la pompe d'alimentation dans un bac d'alimentation du dispositif d'ultrafiltration pilote en continu.

Les paramètres opératoires de température et de pression transmembranaire moyenne ont été déjà optimisés et fixés. Au cours du traitement par l'ultrafiltration, le concentrât obtenu est traité en continu par les ultrasons. La cinétique d'abattement de la DCO, du COT, des polyphénols et du NH_4^+ du perméat a été suivie durant le traitement afin d'évaluer l'efficacité du couplage de l'US-UF. Le dispositif du procédé intégré US-UF est représenté dans la figure 21.

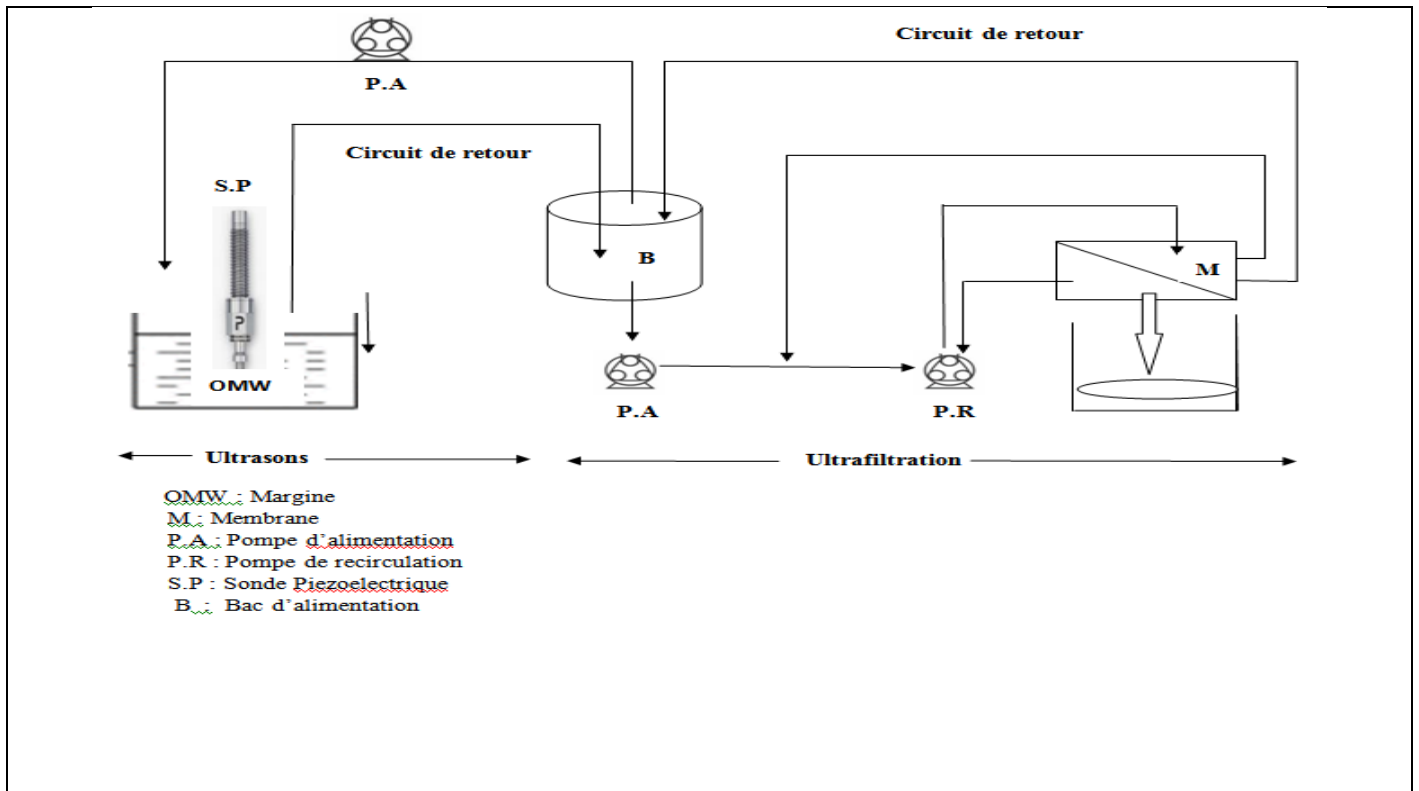


Figure 21 : Représentation schématique du procédé de traitement intégré (US- UF).

La figure 22 montre la pollution par les margines versées dans les eaux d'Oued Soummam et son impact sur les eaux superficielles et souterraines de la région.



Figure 22: Impact des margine sur les eaux superficielles d'Oued Soummam.

Résultats et discussion

IV. Résultats et discussion :

IV.1. Caractérisation physicochimique des margines

IV.1.1. Caractérisation physicochimique des margines brutes

Les résultats de la caractérisation physicochimique des margines brutes sont représentés dans le tableau 10. D'après ce dernier, il ressort que les margines étudiées sont des rejets fortement pollués dont la composition est légèrement proche de celle cités dans la bibliographie (De Felice et al, 1997; Belaid et al, 2002; Achak et al, 2008) et qui varie selon le procédé de trituration, la période de la collecte, la nature du sol et la variété de l'olivier (Ghezlaoui, 2011; Ouabou et al, 2014; Labdaoui, 2016).

Tableau 10: Résultats de la caractérisation physicochimique des margines brutes.

	Margine (I)	Margine (A)	Margine (T)
pH	4,47	4,72	4,78
Conductivité (CE) (mS/cm)	11,22	12,66	4,53
Viscosité (Cp) (μ)	11,3	11,66	9,35
Densité (d)	1,10	1,13	1,01
Chlorures (mg/l)	7000	7100	3550
Acidité (%)	1,25	1,46	1,55
NH ₄ ⁺ (mg/l)	1446.5	1350	915,8
Nitrate (NO ₃ ⁻) (mg/l)	659.9	719	767,3
Nitrite (NO ₂ ⁻) (mg/l)	51.5	72.2	34,4
Ortho phosphates (mg/l)	436.5	421.7	295,1
Protéines (mg/l)	934,6	1260	613,8
Phénols (mg/l)	15.78	4.08	1,32
Polyphénols (mg/l)	4796	4965	1075
Sucres totaux (mg/l)	1350	1490	1400
MES (mg/l)	35400	19800	2355,5
Matière sèches (mg/l)	96640	76480	17235
M.V.S (mg/l)	62560	64580	15880
DCO (mg/l)	214000	224000	234000
COT (mg/l)	65330	63201	55103
DBO ₅ (mg/l)	3095	3255	2925
DBO ₅ / DCO	0.015	0.015	0.013
Absorbance à 254nm (100 dilué)	4,84	4,8	2,5
Absorbance à 450nm (100 dilué)	2,02	1,88	1,03
Absorbance à 288nm (100 dilué)	0,70	0,92	0,33
Na ⁺ (mg/l)	1150	1290	240
K ⁺ (mg/l)	4910	5070	1790
Ca ²⁺ (mg/l)	870	450	110

Résultats et discussion

Ces margines se caractérisent par un aspect trouble, une coloration très foncée à l'exception des margines T et une forte odeur qui rappelle celle d'huile d'olive.

Les valeurs de la viscosité et de la densité montrent que les margines I et A sont très visqueuses et plus denses par rapport aux margines T ($\mu=9,35$ cp ; $d=1,01$). Cette différence est attribuée au fait que les margines I ($\mu=11,3$ cp ; $d=1,10$) et A ($\mu=11,66$; $d=1,13$) sont obtenues par trituration traditionnelle contrairement aux margines T obtenues par trituration moderne.

Nous constatons une prédominance des composés phénoliques (les phénols et les polyphénols) par rapport à l'azote ammoniacal et au COT. Ainsi, les valeurs trouvées sont, **4,8 g/l** pour les margines (I), **4,96 g/l** pour les margines (A) et **1,07 g/l** pour margines (T). Cependant cette dernière valeur est inférieure aux valeurs constatées par la plupart des auteurs (**Achak et al, 2009 ; Zghari et al, 2018**). Dans la littérature, la teneur en composés phénoliques dans les rejets d'huileries est environ **3g/l** et peut atteindre jusqu'à **9g/l** (**Aissam et al, 2002**) et selon laquelle la concentration en composés phénoliques dépendent non seulement de la variété, maturité de fruit et les conditions climatiques, mais aussi de procédés technologiques utilisés pour séparer la phase aqueuse (margines) de la phase huileuse (**Belaid et al ,2002**).

Les margines ont un pH acide, avec des valeurs comprises entre **4,47** et **4,78**, ces valeurs enregistrées se trouvent dans la fourchette citée dans la littérature (**4,5 à 6**) (**Sadek et Makhoulf, 2017 ; Giuffrè .A.M et al, 2012 ; El Hajjouji et al, 2007 ; Fakharedine et al, 2011**). Cette acidité due à la présence des acides gras d'une part et d'autre part peut être expliquée par la dégradation des composés phénoliques suite aux réactions d'auto-oxydation et de polymérisation qui transforment les alcools phénoliques en acide phénoliques durant leurs stockages dans les bassins (**Zaier et al, 2017**) et par conséquent le changement de la couleur initiale et l'apparition des mauvaises odeurs (**Asses et al ,2002 ; Asses et al ,2009 ; Bevilacqua et al, 2013 ;Mc Namara et al , 2008**).

La conductivité électrique est étroitement liée à la concentration et à la nature des substances ioniques dissoutes. Dans notre cas, les valeurs varient entre **4,53** et **12,66 mS.cm⁻¹** et qui montrent une forte charge saline due particulièrement au salage par le chlorures de sodium pratiqué pour conserver les olives jusqu'à leur trituration d'où les valeurs élevées des chlorures **7, 7,1** et **3,55 g/l** enregistrées respectivement pour les margines I, A et T.

On note encore que les ions (Ca^{2+}), (Na^+) et (K^+) intervient aussi dans la conductivité électrique, on a trouvé à la station (A) **450,1290** et **5070 mg/l** respectivement et qui sont plus au moins proche à ceux trouvé par **Sbai et al, (2015)**.

En revanche, la nature du sol de Bejaia et de Tizi-Ouzou, pourrait être à l'origine de l'écart remarqué pour cette composition minérale des margines, concernant les ions potassium, Chlorures, Calcium et magnésium (**Sbai et al, 2015**).

On note que les margines sont très chargés en MES, les valeurs enregistrées sont respectivement **35400, 19800** et **2355.5 mg/l** pour les margines (I), (A) et (T) respectivement. Cet écart en MES entre les margines est expliqué par les méthodes de trituration exécuté et les conditions de stockage de ces margines.

En effet, les huileries modernes génèrent peu de MES par rapport aux huileries traditionnelles. Ces margines chargées en MES ont une viscosité et une densité supérieurs et Celles-ci pourront avoir des incidences négatives sur la membrane de l'ultrafiltration. D'où la nécessité d'effectuer un prétraitement avant l'ultrafiltration.

Résultats et discussion

On note qu'**Ouabou et al, (2014)** ont trouvé des valeurs en MES qui se situent entre 5000 et 10000 mg/l.

Les rapports calculés de la DBO₅/ DCO sont compris entre **0.013** et **0.015** et prouvent que la pollution organique est récalcitrante à la biodégradation d'où le choix d'un procédé physicochimique pour abattre cette pollution.

La DCO est très élevée, les valeurs sont en moyennes de **224g/l** quelles que soit la station de prélèvement. Toutefois, ces valeurs restent inférieures aux celles citées par la bibliographie (**Yahiaoui et al, 2011**).

La composition en composés aromatiques ainsi que la coloration de ces effluents est estimée par l'absorbance à 288nm, **0,7**, **0,92** et **0,33** respectivement de (I), (A) et (T).

La teneur en protéines est supérieure dans les margines (A) **1260** mg/l, voir même (I) **934,6** mg/l, alors que cette teneur est légèrement inférieure pour les margines (T) **613,8** mg/l, d'où l'intérêt de valoriser ces rejets en aliment de bétails et de volailles. Néanmoins, cette dernière est renforcée par les teneurs élevées en sucres totaux **1350** mg/l, **1490** mg/l et **1400** mg/l respectivement aux margines (I), (A) et (T). Ces sucres totaux sont ceux de la cellulose et de la pectine. Ces résultats corroborent avec ceux de nombreux travaux publiés (**Des et al, 2003**).

Il faut noter que les formes de l'azote assimilables sont très élevées dans les trois margines en particulier l'azote ammoniacal **1446.5** mg/l, **1350** mg/l et **915,8** mg/l et les nitrates **659.9** mg/l, **719** mg/l et **767,3** mg/l, contrairement aux nitrites qui sont une forme transitoire lors des phénomènes de nitrification et dénitrification où on trouve **51.5** mg/l, **72.2** mg/l et **34,4** mg/l respectivement de (I), (A) et (T) (**Achak et al , 2009 ; Chemlal et al, 2014**).

IV-1-2 Caractérisation physicochimique des margines prétraitées

Les résultats de la caractérisation physicochimique des margines prétraitées (décantation et filtration) sont représentées dans le tableau 11. D'après le tableau, ces effluents prétraités sont fortement pollués et se caractérisent par un aspect trouble, une coloration très foncée à l'exception des margines (T) et une forte odeur qui rappelle celle d'huile d'olive comme les margines brutes.

Tableau 11 : Résultats de la caractérisation physicochimique des margines filtrés.

	(I)	(A)	(T)
pH	4,47	4,74	4,97
Conductivité (ms/cm)	10,25	10,36	4,03
Chlorures (mg/l)	4500	5130	1580
NH ₄ ⁺ (mg/l)	1260	1204	899
Polyphénols (mg/l)	4780	4950	1060
Sucres totaux (mg/l)	1295	1371	1300
DCO (mg/l)	95735	97439	98760
COT (mg/l)	34500	35310	27520
DBO ₅ (mg/l)	2692	2555	1985
DBO ₅ /DCO	0.028	0.026	0.02
Absorbance à 254nm (dilué)	2,80	2,32	2,01
Absorbance à 450nm (dilué)	1,52	0,95	0,43
Absorbance à 288nm (100 fois dilué)	0,52	0,62	0,23
Na ⁺ (mg/l)	950	1092	215
K ⁺ (mg/l)	4312	4860	1494
Ca ²⁺ (mg/l)	630	394	95

Le tableau 11 indique une prédominance des polyphénols par rapport à l'azote ammoniacal et aux sucres totaux. Les valeurs trouvées sont **4,78g/l** pour les margines (I) et **4,95g/l** pour les margines (A) et **1,06 g/l** pour margines (T). Comparant ces résultats avec ceux de margines brute, on note une diminution d'environ 4%. D'après la bibliographie, la teneur en composés phénoliques dans les rejets d'huileries est environ **3g/l** et peut atteindre jusqu'à **9g/l** (Aissam et al, 2002; Achak et al, 2009 ; Zghari et al, 2018) et selon laquelle la concentration en composés phénoliques dépend non seulement de la variété, de la maturité de fruit et des conditions climatiques mais aussi des procédés technologiques utilisés pour séparer la phase aqueuse (margines) de la phase huileuse (Belaid et al , 2002).

Les margines ont un pH acide, avec des valeurs comprises entre **4,47** et **4,97**, ces valeurs enregistrées se trouvent proches des valeurs citées dans la littérature (**4,5 à 6**) (Sadek et Makhoulf, 2017 ; Giuffrè et al, 2012 ; Fakhredine et al, 2011; El Hajjouji et al, 2007). Cette acidité peut être expliquée par la dégradation des composés phénoliques suite aux réactions d'auto-oxydation et de polymérisation qui transforment les alcools phénoliques en acide phénoliques durant leurs stockages dans les bassins (Zaier et al, 2017) et par conséquent le changement de la couleur initiale et l'apparition des mauvaises odeurs (Asses et al , 2002 ; Mc Namara et al , 2008; Asses et al , 2009 ; Bevilacqua et al, 2013).

Résultats et discussion

La conductivité électrique est étroitement liée à la concentration et à la nature des substances ioniques dissoutes. Dans notre cas, les valeurs varient entre **4.03** et **10.36** mS.cm⁻¹ et qui montrent une forte charge saline dûe particulièrement au salage par le chlorure de sodium pratiqué pour conserver les olives jusqu'à leur trituration d'où les valeurs élevées en chlorures **4,5, 5.13** et **1,58g/l** enregistrées respectivement pour les margines I, A et T.

En plus des chlorures, les ions calciques (Ca²⁺), sodium (Na⁺) et potassium (K⁺) sont présents et les concentrations les plus élevées sont enregistrées pour les margines (A): **394, 1092** et **4860 mg/l** respectivement pour le Ca²⁺, Na⁺ et K⁺. Ces valeurs sont plus au moins proches de celles trouvées par **Sbai et al, 2015**.

La texture du sol de Bejaia et de Tizi-Ouzou pourrait être à l'origine de l'écart remarqué pour cette composition minérale des margines (**Sbai et al , 2015; Bendi Djelloul .M.C.E, 2017**). La DCO est très élevée et les valeurs sont aux alentours de 97,31g/l. Toute fois, ces valeurs restent inférieures à celles citées par la bibliographie (**Yahiaoui et al, 2011**).

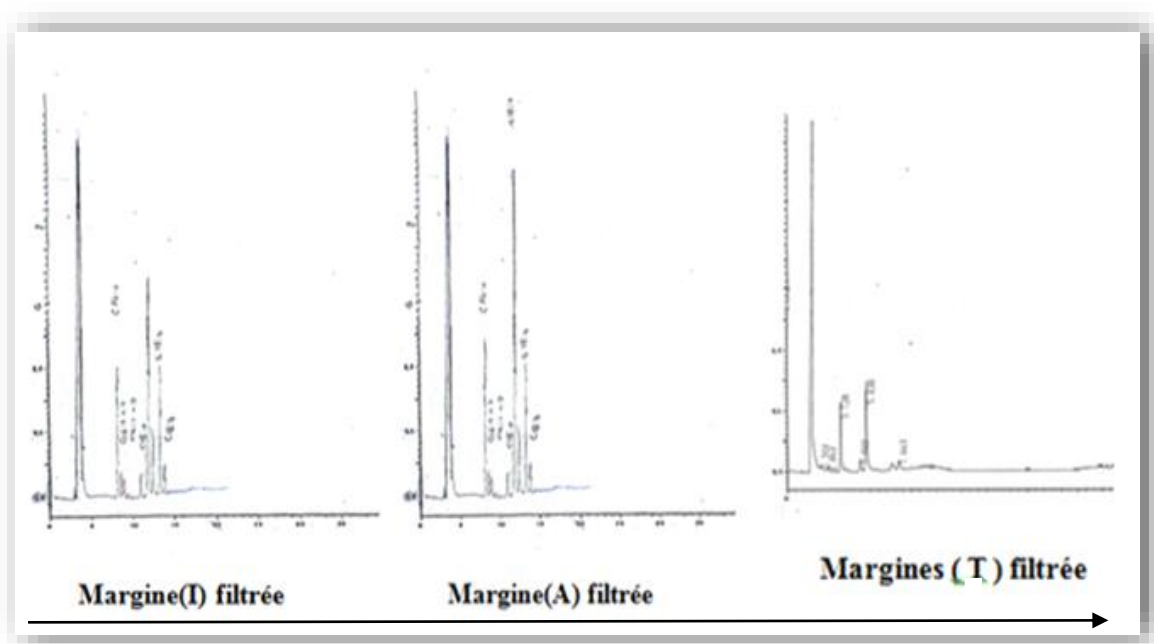
Les rapports calculés de la DBO₅/DCO sont très faibles et varient entre **0.02** et **0,028**. Ces valeurs démontrent que la pollution organique est récalcitrante à la biodégradation d'où le choix d'un procédé physicochimique adéquat pour abattre cette pollution.

L'analyse des résultats fait paraître une teneur élevée en sucres totaux **1295, 1371** et **1300** mg/l pour les margines prétraitées (I), (A) et (T) respectivement. Ces sucres totaux corroborent au résultats trouvés dans la bibliographie et sont composés essentiellement par la cellulose et la pectine (**Zaier et al , 2017., Dès et al , 2003**). Il faut noter que l'azote ammoniacal est très élevé pour les trois margines prétraitées avec des concentrations allant entre **899-1260** mg/l.

L'analyse des résultats obtenus par chromatographie en phase gazeuse des margines prétraitées (Figure 23), montre une vaste diversité d'acides gras citant par exemple les acides palmitiques, stéariques et oléiques, dont les proportions sont proches à ceux citées par (**COI ,2003**) avec prédominance de l'acide oléique **57,05 %**, **78,15 %** et **11,25 %** respectivement des margines (I), (A) et (T) (voir Tableau 12). On note que les teneurs en acides palmitique et acides palmitoléique sont influencés par le taux de la matière organique du sol et du pH (**Bendi Djelloul. M.C.E, 2017**). Ce qui confirme la différence entre les sols des régions de Tizi-Ouzou et de Bejaia.

Tableau 12 : Composition en acides gras des margines prétraitées.

Acide gras	Dénomination	Echant(I)	Echant(A)	Echant(T)
C12 :0	Acide Laurique	0.95 %	0,70 %	0,65 %
C14 :0	Acide Myristique	1.67 %	2,33 %	1,09 %
C16:0	Acide palmitique	33.14 %	41,32 %	9,33 %
C16:1ω9	Acide palmitoléique	Trace	0,52 %	Trace
C18:0	Acide stéarique	7.16 %	8,35 %	1,54 %
C18:1ω9	Acide oléique	57.05 %	78,15 %	11,25 %
C18:2ω6	Acide linoléique	Trace	Trace	Trace
C18:3ω3	Acide linoléique	Trace	Trace	Trace
C20:0	Acide arachidique	Trace	Trace	Trace
C20:1ω9	Acide gondoïque	Non détecté	Non détecté	Non détecté
C22 :0	Acide Behénique	Non détecté	Non détecté	Non détecté



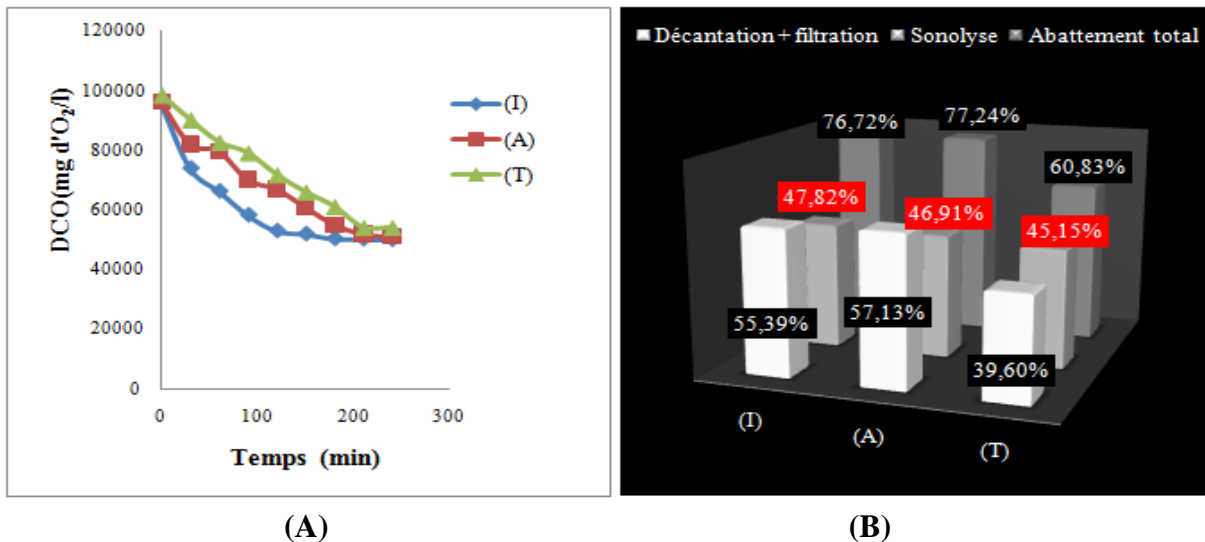


Figure 24 : Cinétique d'abatement de la DCO durant le traitement par l'US des margines prétraitées (A) histogrammes d'abatement (B).

A la fin du traitement, on a abouti à un taux d'abatement de la DCO de **48%**, **47%** et **45%** par rapport aux margines prétraitées (I), (A) et (T) respectivement. Cette réduction est due essentiellement à la dégradation des pollutions organiques par des attaques radicalaires (radicaux °OH) lors de phénomène de cavitation par sonolyse hétérolytique. Ces radicaux ont une durée de vie très courte et peuvent ensuite se recombiner entre eux ou interagir avec les espèces en solution pour donner lieu à d'autres réactions radicalaires (**Lorimer et al, 1987**). Il faut signaler que ces taux d'abatement restent faibles par rapport à ceux obtenus en ultrafiltration et cela est expliqué par le fait que l'ultrafiltration est un procédé membranaire dont le principe de séparation est basé sur la gêne stérique.

On note aussi que les résultats de la DCO concordent directement avec ceux du carbone organique total (COT) durant le traitement par l'US (Figure 25). La cinétique de décroissance est exponentielle et répond aux réactions d'ordre 1 (Figure 25-A et tableau 14). A la fin du traitement, on a obtenu un abatement moyenne aux alentours de **42%** pour les margines (Figure 25-B) qui est considéré moins important que celui de UF (**68%**).

Les coefficients de détermination obtenus (donnés par le tableau 14) sont **0.932** pour les margines (T), **0.987** pour les margines (I) et enfin **0.981** pour les margines (A). Ainsi les modèles de 1^{er} ordre choisis, rendent compte de l'évolution du COT.

Tableau 14 : Les paramètres cinétiques du COT des margines traités par les ultrasons

	Equations	K (mn ⁻¹)	R ²	T _{1/2} (mn)
T	COT= 25.8 e^{-0,003t}	0.003	0,932	224
I	COT= 33.6 e^{-0,003t}	0,003	0,987	224
A	COT= 36.23 e^{-0,003t}	0.003	0.981	224

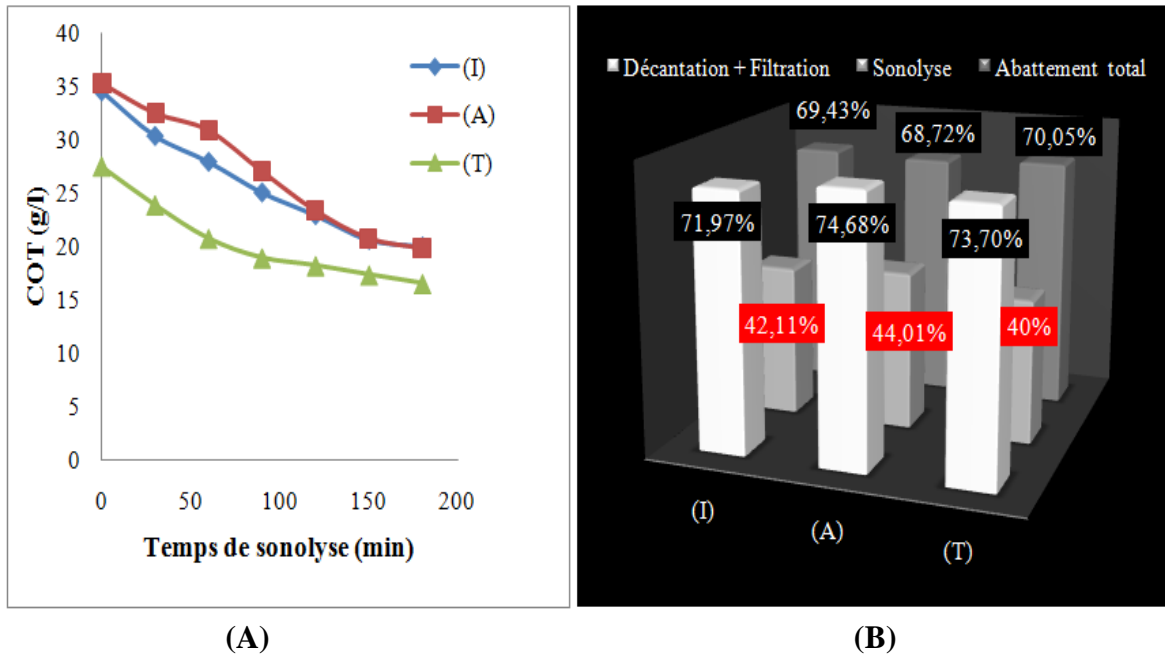


Figure 25 : Cinétique d'abattement du COT par l'US des margines(A) et histogrammes d'abattement (B).

2.2. Impact sur les polyphénols et les acides gras

L'évolution de la teneur en polyphénols est constante au cours d'exposition des margines aux US (Figure 26) mais vers la fin du traitement une légère augmentation de la concentration des polyphénols a été notée, allant de **4,8 g/l** à **5,25 g/l** pour les margines (I), de **4,95g/l** à **5,32 g/l** pour les margines (A) et de **1,06 g/l** à **1,16 g/l** pour les margines (T). Cette augmentation est due probablement à la formation des composés phénoliques par cyclisation oxydative des acides gras existant dans ces effluents. Cette hypothèse est confirmée par la figure 27, qui montre une disparition notable des pics des chromatogrammes correspondant aux acides gras des margines durant le traitement par US.

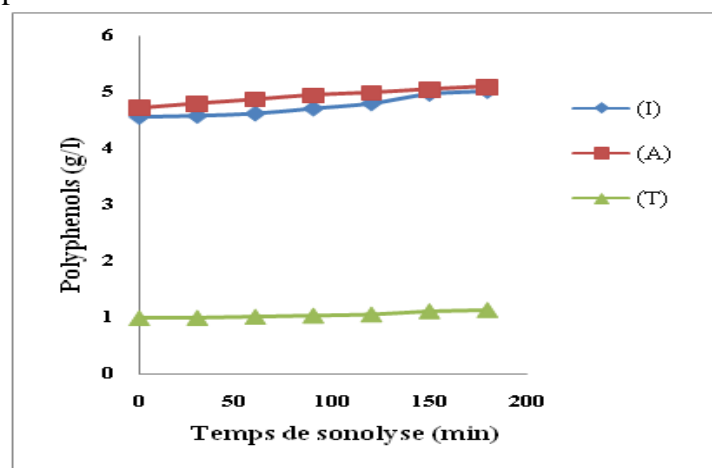


Figure 26 : Cinétique de l'évolution de la teneur en polyphénols dans les margines durant l'exposition aux US.

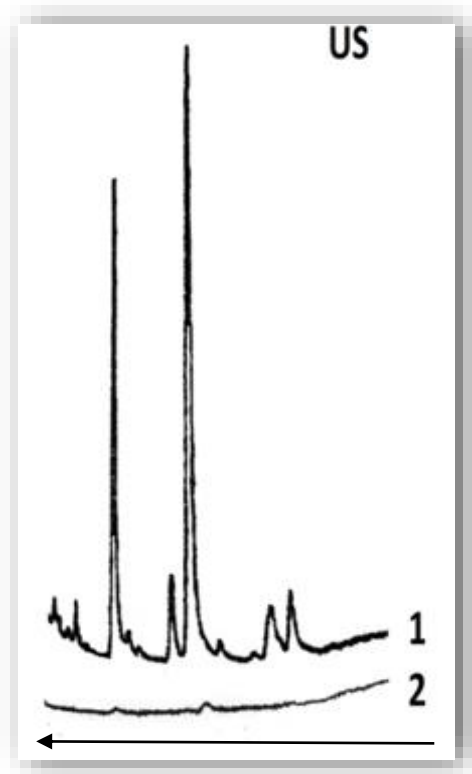


Figure 27 : Chromatogrammes des acides gras des margines analysées par CPG. (1) chromatogramme à t=0 et (2) chromatogramme à la fin de traitement par US.

2.3. Effet sur l'azote ammoniacal

On constate aussi une augmentation de la concentration en azote ammoniacal (Figure 28). En effet, les productions de **9,5%**, **10,7%** et **18,8%** de l'azote ammoniacal pour les margines (I), (A) et (T) respectivement ont été observées. Cette croissance est probablement due à la dégradation des protéines sous l'influence de l'exposition aux radiations ultrasoniques.

Ce constat a été déjà reporté par plusieurs auteurs (**Hoffman et al, 1996; Taddei et al, 1986**). Cette augmentation est proportionnelle à celle enregistrée pour les nitrates **7,7%**, **9%** et **8,2%** pour (I), (A) et (T).

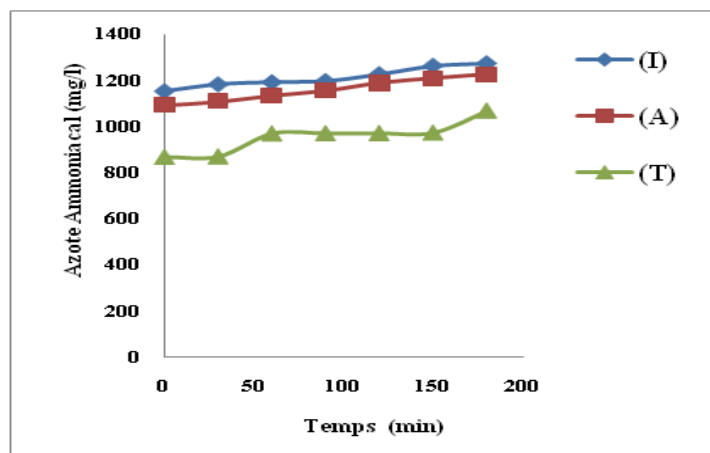


Figure 28: Cinétique d'évolution de l'azote ammoniacal des margines durant le traitement par l'US.

IV.3. Traitement des margines prétraitées par l'UF

La dépollution des rejets d'huilerie brute nécessite une philosophie d'action dans le domaine de la gestion des déchets. Dans ce contexte, plusieurs travaux ont été effectués en faisant appel aux procédés physicochimiques et biologiques (Fakharedine et al, 2011; El Hajjouj, 2007).

La richesse des margines en protéines, MES et en pollution organique peuvent endommager le module de l'UF. Un prétraitement par décantation et filtration en premier lieu a permis de réduire la DCO de 55.3%, 56.5% et 39.5%, réduire les MES de 86,5%, 89,5% et 80,1% et les protéines de 78%, 76,9% et 75%, respectivement pour les margines (I), (A) et (T).

Une optimisation des paramètres hydrodynamiques de l'UF a été réalisée, suivie d'une étude technico-économique afin d'évaluer l'efficacité et déterminer le coût de l'opération.

3.1. Influence des paramètres hydrodynamiques de l'UF :

➤ La polarisation

L'étude de la courbe de polarisation pour le solvant et les margine (A), nous a permis de déterminer la perméabilité hydraulique (L_p) de la membrane selon la relation suivante :

$$J_v = L_p \cdot \Delta P \dots \dots \dots (1)$$

J_v : flux de solvant

L_p : perméabilité hydraulique de la membrane, aptitude d'un milieu à se laisser traverser par un fluide

ΔP : pression transmembranaire

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 29, qui mettent en évidence une chute de 34% de la perméabilité de solvant après UF des margines et ça par rapport au solvant avant UF. Cette chute indique que les phénomènes de colmatages par les margines est acceptable dans le cas de l'ultrafiltration avec une membrane minérale de type CERAVÉR (Yahiaoui et al, 2016).

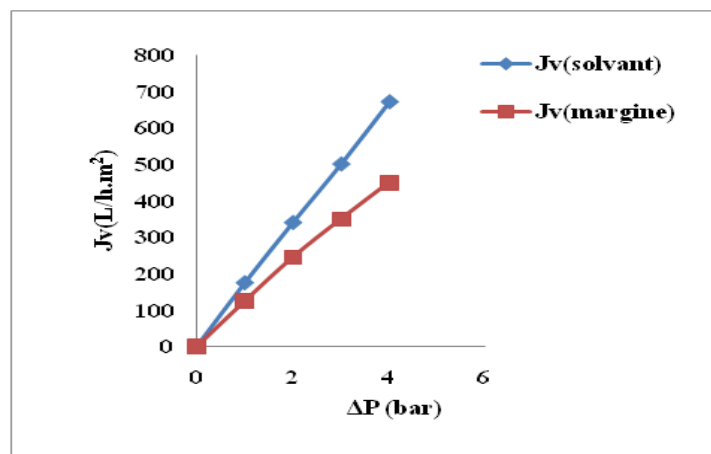


Figure 29 : Evolution du flux (J_v) avec la pression transmembranaire (ΔP) du solvant et des margines.

➤ La vitesse de recirculation

L'influence de la pression transmembranaire et la vitesse de recirculation a été étudiée sans recirculation du perméat. D'après les résultats des figures 30 et 31, on remarque que l'accroissement du flux du perméat est faible pour les vitesses allant de **0,6 à 1,8m/s**.

Ceci est dû au phénomène de polarisation. Au-delà de 2,4m/s et pour une pression de **2,5 bars**, l'augmentation du flux de perméat devient très importante et le passage de **2,4 à 3m/s** a permis une augmentation de ce flux du **22,8 à 26 L/h. m²**). Ces résultats peuvent être expliqués par la turbulence créée par le flux tangentiel du liquide et donc la polarisation est limitée puisque les forces de cisaillement sont élevées. Ces explications sont en accord avec **Lapointe, 2004** et **Taddei et al, 1986**.

L'augmentation de la vitesse tangentielle, à ΔP donnée, entraîne un accroissement des débits de l'ultrafiltration mais diminue la rétention en protéine, matière organique et la résistance hydraulique (R_m) (**Shen et Probstein, 1979 ; Belhocine et al, 1998**). Cette dernière est déterminée par la formule suivante :

$$R_m = \frac{1}{L_p \cdot \eta} \dots\dots\dots (2)$$

L_p : la perméabilité hydraulique de la membrane

η : la viscosité dynamique de solvant

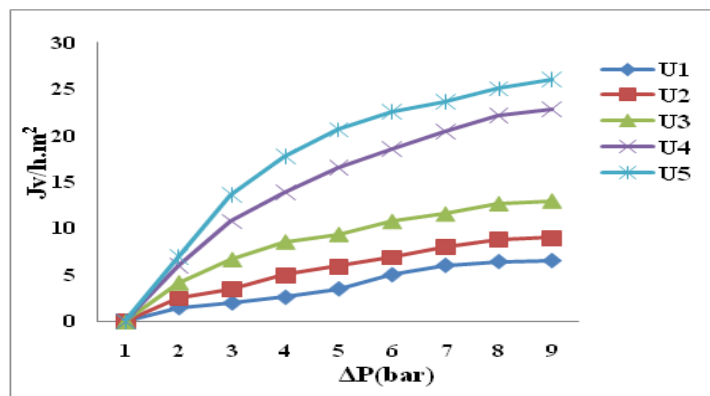


Figure 30: Evolution du flux de l'ultrafiltration des margines en fonction de la pression pour différentes vitesses de recirculation ($U_1= 0,6$ m/s, $U_2= 1,2$ m/s, $U_3= 1,8$ m/s, $U_4= 2,4$ m/s, $U_5= 3$ m/s).

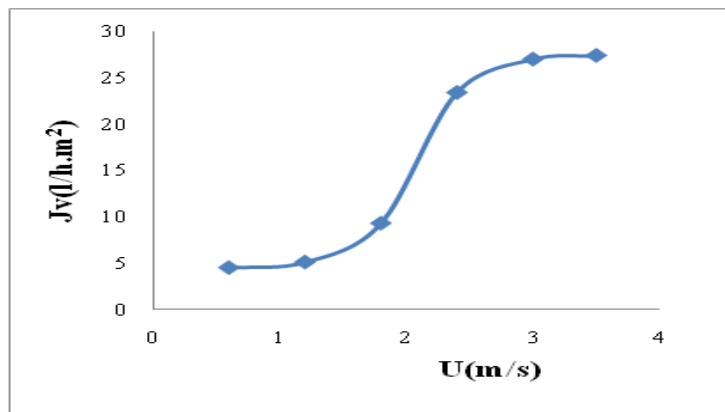


Figure 31: Effet de la vitesse tangentielle sur le flux du perméat ($\Delta P = 3$ bars).

3.2. Bilan économique de la cellule à l'ultrafiltration

L'application d'un procédé de traitement devrait être accompagnée d'une étude technico-économique. En effet, elle permet d'estimer le prix de revient du traitement par rapport à la rentabilité de l'opération (Shen et Probst, 1979 ; Bariou et al, 1989 ; Taddei et al, 1986). Dans le but de déterminer les conditions optimales du fonctionnement de la cellule de l'ultrafiltration, l'estimation du coût de l'opération, tenant compte de la consommation d'énergie électrique, le prix et la durée de vie des membranes est donnée par la relation suivante :

$$K = K_c A + K_p Q_y \Delta P_f + K_p Q_w \Delta P \dots\dots\dots (3)$$

La relation (3) peut être réarrangée en termes de cout global par m³ (K/Q_w) :

$$K/Q_w = K_p \cdot \Delta P + K_c/J_v (1+ (K_p/K_0)Q_v \cdot \Delta P_f \dots\dots\dots (4)$$

Avec :

J_v : Le flux de solvant.

ΔP : Pression transmembranaire.

K/Q_w : Cout global par m³.

K : Cout global.

K_cA : Cout d'investissement, proportionnel à la surface de la membrane A.

K_pQ_yΔP_f : Cout de l'énergie liée aux pertes de charge (ΔP_f).

Q_v : Débit de recirculation.

Q_w : Débit du perméat.

K_pQ_wΔP : Cout d'énergie liée au flux de perméat.

Le coefficient K_p est lié au prix de l'énergie électrique et le coefficient K_c est en fonction de la durée de vie et le cout de la membrane.

Les courbes donnant l'évolution du coût K/Q_w en fonction de la vitesse de recirculation sont représentées sur la figure 32. Ces courbes nous permettent de déterminer les conditions optimales.

Selon Bensadallah (2017), les valeurs de K₀(K_cA) est de **1,99.10⁴ DA m⁻²s⁻¹** et de K_p est de **4,47.10⁻⁷ DA J⁻¹**.

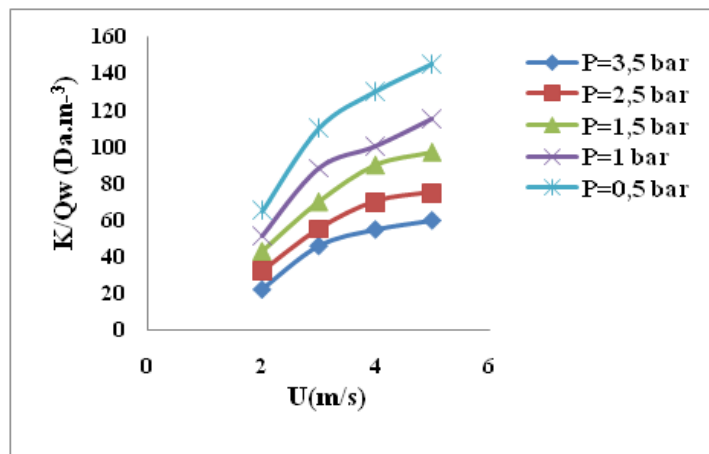


Figure 32 : Variation du coût global de l'opération en fonction de la vitesse de recirculation pour différentes pressions opératoires.

Résultats et discussion

On remarque selon la figure 32, la courbe pour $\Delta P = 3,5$ bars se situe en dessus des courbes obtenues pour les pressions allant de 0,5 à 2,5 bars, autrement dit le coût pour ces pressions est plus important que celui obtenu pour $\Delta P = 3,5$ bars.

Nous constatons que pour l'ensemble des pressions transmembranaires utilisées, le coût total de l'opération d'ultrafiltration est de plus en plus élevée au fur et à mesure que la vitesse de recirculation "U" augmente au-delà de la vitesse $U = 2$ m/s. Donc, les meilleures performances économiques correspondant à la pression de fonctionnement $\Delta P = 3,5$ bars et la vitesse de recirculation mesurée de $U = 2$ m/s.

Le coût opératoire dans ces conditions est évalué à 20 DA/m^3 correspondant à un flux de perméat de $12,5 \text{ L/h.m}^2$.

3.3. Influence des paramètres opératoires

➤ Influence sur le pH

La cinétique du pH sur le perméat est représentée sur la figure 33, une légère augmentation du pH a été observée durant le traitement. On passe du pH **4,5** vers **5,3** pour les margines (I), de **4,7** au **5,3** pour les margines (A) et de **5,0** au **5,4** pour les margines (T). Cette augmentation est due à la rétention des acides organiques par la membrane de l'UF.

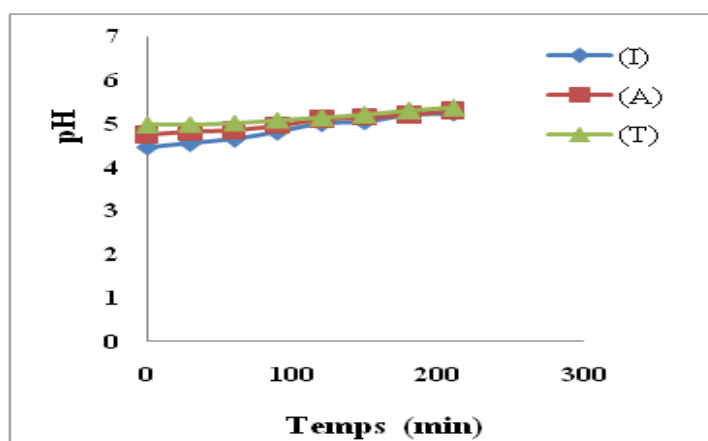


Figure 33: Evolution du pH des margines dans le perméat.

➤ Impact de l'UF sur la DCO et COT

La figure 34-A montre la cinétique de la DCO pour les trois variétés de margines. On constate une chute drastique de la DCO durant les deux premières heures du traitement suivant une réaction d'ordre 1 et un $T_{1/2}$ identique et qui est égale à **69mn** (voir Tableau 15). Au-delà de 90mn de traitement, un ralentissement de la vitesse de diminution de la DCO a été observée et le palier est atteint au bout de 120mn de traitement pour les margines A. Ceci est dû à la saturation de la membrane de l'UF.

En effet, le traitement par l'ultrafiltration a permis une réduction de la DCO de **95733** à **19999** mg d'O₂ /l, de **97426** à **20987** mg d'O₂/l et de **98650** à **23098** mg d'O₂/l, qui correspond respectivement aux abattements **79%**, **78 %** et **77%** des margines (I), (A) et (T) (figure 34-B) respectivement.

Tableau 15 : Les paramètres cinétiques de la DCO des margines.

	Equations	k (mn ⁻¹)	R ²	T _{1/2} (mn)
T	DCO= 87809 e^{-0,01t}	0,01	0,95	69
I	DCO= 79261 e^{-0,01t}	0,01	0,86	69
A	DCO= 82418 e^{-0,01t}	0,01	0,92	69

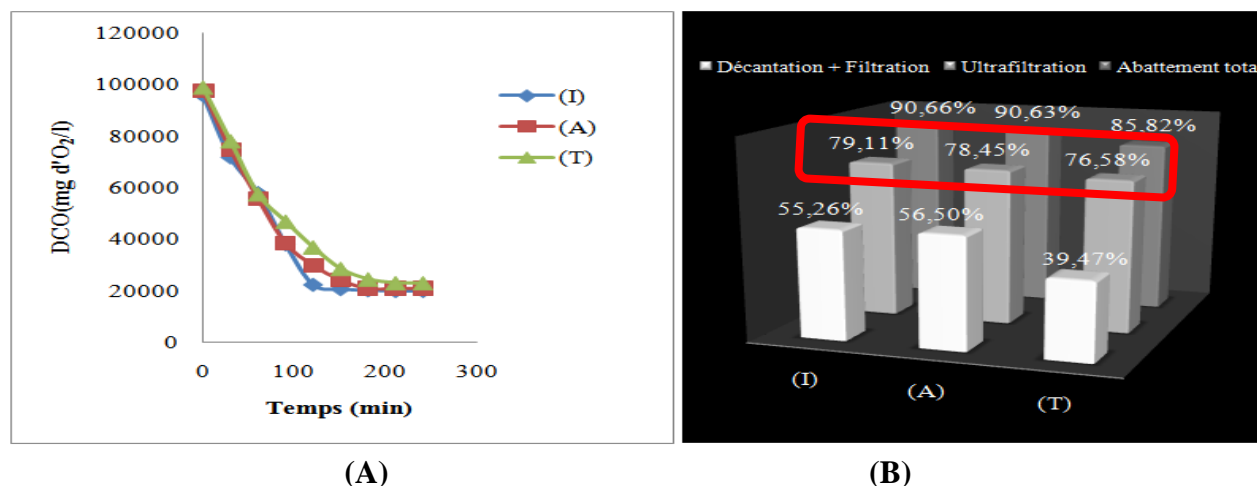


Figure 34: Evolution de la DCO des margines(A) et histogrammes d'abattement (B) durant le traitement par l'UF.

Parallèlement à l'évolution de la DCO, on a suivi la cinétique du COT (figure 35-A). Les courbes tracées révèlent une similitude aux celles de la DCO ainsi que les valeurs calculées des constantes de vitesses (k) et les temps de demi réaction sont identiques (voir Tableau 16). Cette concordance entre le COT et la DCO explique le degré d'élimination des polluants organiques présents dans ces effluents avec des taux d'abattelements du COT très proches et qui sont respectivement de **68%,66%** et **70%** pour les margines (I), (A) et (T) (figure 35-B) respectivement. Le résultat peut être considéré comme satisfaisant et qui est proche de celui obtenu par **Yahiaoui et al, (2011)**.

Tableau 16 : Les paramètres cinétiques du COT des margines.

	Equations	K (mn ⁻¹)	R ²	T _{1/2} (mn)
T	COT = 29e^{-0,01t}	0,01	0,98	69
I	COT = 27,7e^{-0,01t}	0,01	0,88	69
A	COT = 34,5e^{-0,01t}	0,01	0,98	69

➤ Impact de l'UF sur les polyphénols et les acides gras

La cinétique d'élimination des polyphénols des margines par l'UF, montre un taux d'abattement de **50%, 46%** et **40%** pour les margines (I), (A) et (T) (figure 36-B), respectivement. Cette cinétique est lente et évolue à une vitesse constante pour les margines (T) contrairement à celles des margines (A) et (I) où la vitesse d'élimination est rapide. Ces abattements proches de la moyenne sont attribués aux faibles poids moléculaires des polyphénols qui peuvent ainsi traverser facilement la membrane d'UF. Ainsi, la rétention des polyphénols nécessite un autre

Résultats et discussion

traitement complémentaire tel que la polymérisation et l'addition d'autres molécules, telles que les protéines et les polysaccharides (Siebert et al ,1996; Simon et al, 2003; Cheynier, 2005; Watrelot, 2013; Catherine et al, 2016).

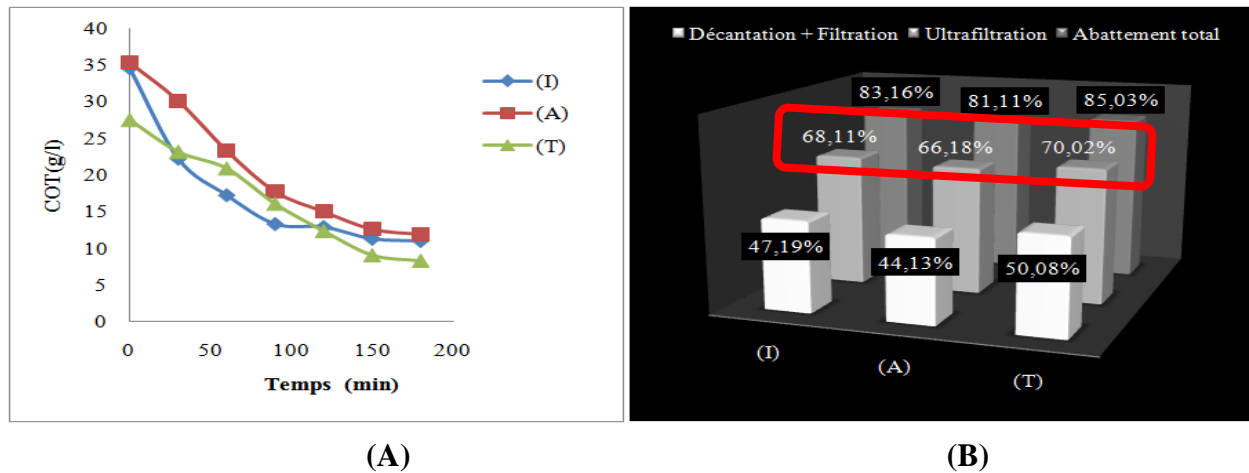


Figure 35 : Cinétiques du COT durant le traitement par UF des margines (A) et histogrammes d'abattement du COT (B).

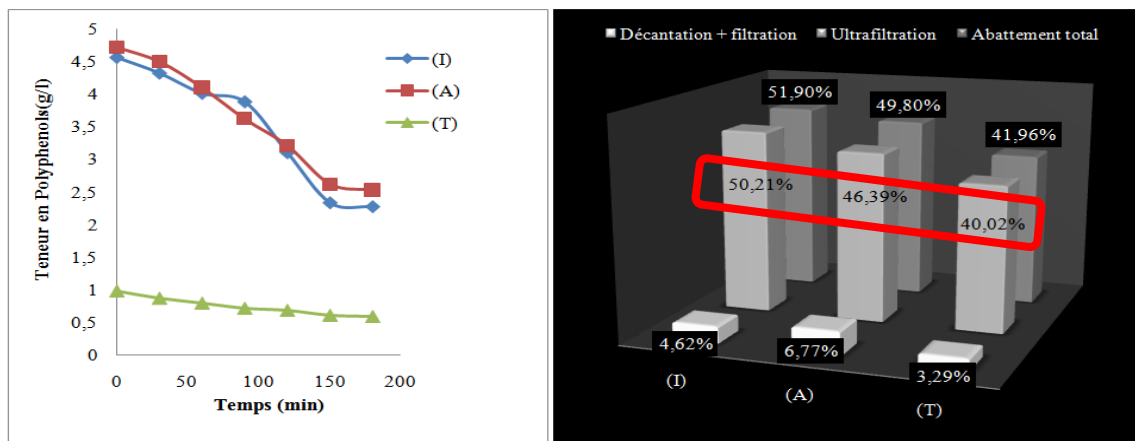


Figure 36: Cinétique des polyphénols (A) des margines ainsi que les histogrammes d'abattements(B) durant l'Ultrafiltration.

L'élimination des polyphénols par la technique d'UF est accompagnée par la disparition des acides gras existant dans les trois types de margines. Cette élimination des acides gras est mise en évidence par la CPG. La figure 37 illustre les différents chromatogrammes des acides gras existants dans l'effluent avant et après le traitement par l'UF.

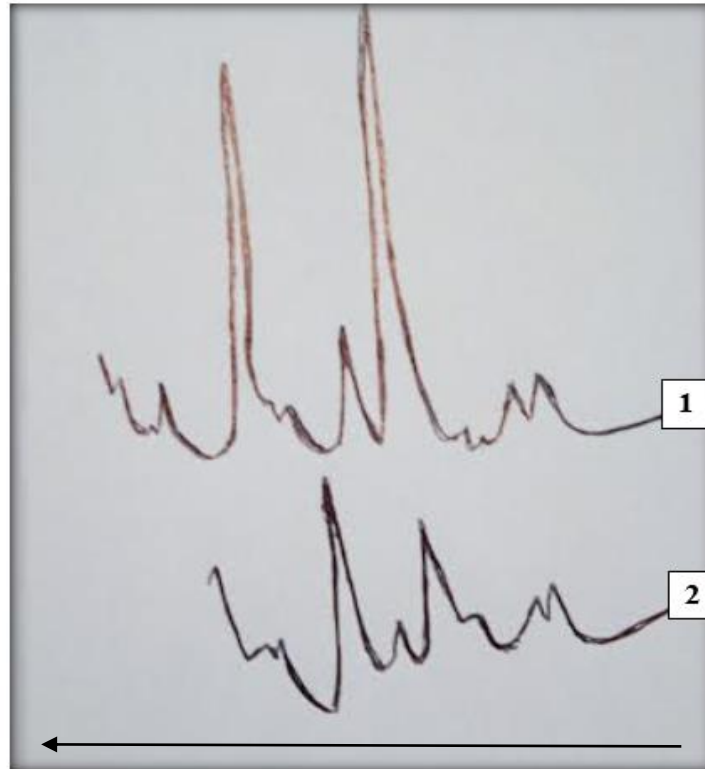


Figure 37 : Chromatogrammes des acides gras des margines analysées par CPG. (1) chromatogramme à t=0 et (2) chromatogramme à la fin de traitement par UF.

➤ Impact de l'ultrafiltration sur les autres paramètres

L'abattement de la DCO et COT est associé à la décoloration des margines (Figure 38). Les résultats obtenus indiquent un déclin rapide de l'absorbance des margines à 450 nm durant la première heure du traitement par l'ultrafiltration. La décoloration des margines a atteint un abattement maximal de l'ordre de **99%**. La rétention des polyphénols, flavonoïdes et des caroténoïdes est à l'origine de cette décoloration (Renard et al, 2014).

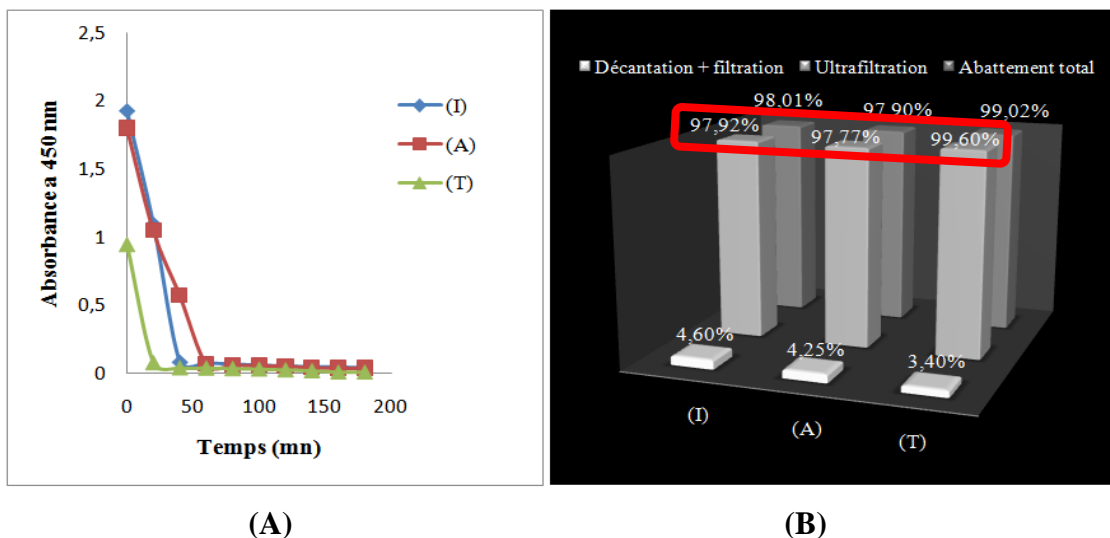


Figure 38: Cinétique de la décoloration (A) et histogrammes d'abattement (B).

Résultats et discussion

La cinétique d'abatement de l'azote ammoniacal (NH_4^+) (Figure 39), montre une diminution notable de la concentration dès les deux premières heures de traitement. En effet, on a constaté une réduction de **1156mg/l à 232mg/l** ; de **1095mg/l à 168mg/l** et de **869mg/l à 97mg/l**, ce qui correspond aux abattements suivants : **80%,84% et 89%** pour les margines (I), (A) et (T), respectivement par rapport aux margines prétraités. Idem pour les autres formes d'azote assimilable où on a enregistré un taux d'abatement de **99%** pour les nitrates et **95%** pour les nitrites. De même, pour les protéines, on a atteint un taux d'abatement de **90%** pour (I) et (A) et de **89%** pour les margines (T).

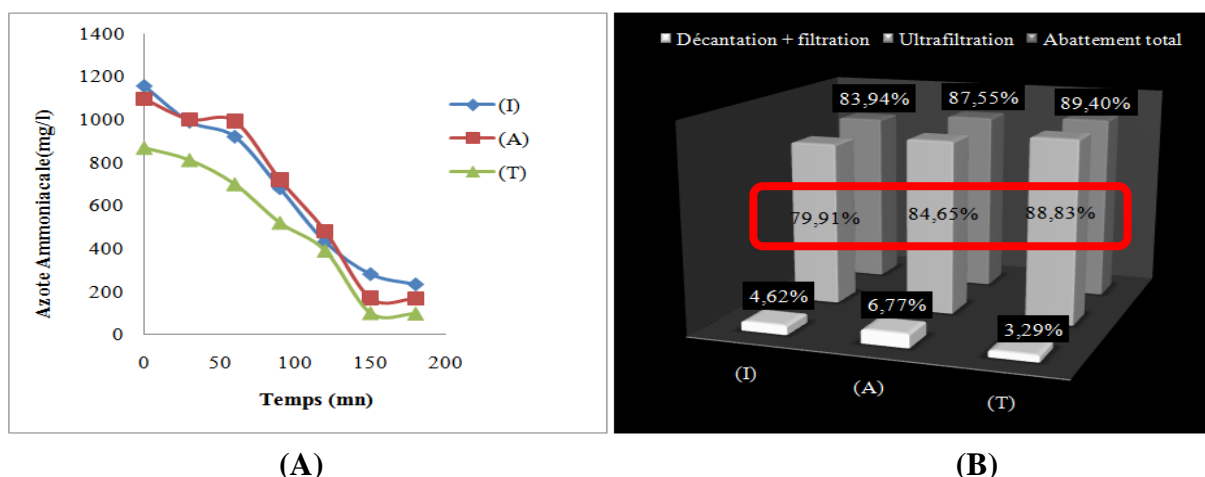


Figure 39: Cinétique d'abatement de l'azote ammoniacal des margines durant le traitement par l'UF (A) et histogrammes d'abatement (B).

La diminution de la teneur en substances aromatiques à 254 nm a été observée (figure 40-A). On remarque que cette cinétique est directement proportionnelle à celle de la diminution des polyphénols provenant de l'oxydation cyclique des acides gras insaturés suite à une longue durée de stockage à une température élevée (Schaich, 2005; Piedrahita et al, 2015; Nuha et al, 2015; Jaimez-Drdaz et al, 2019). On constate aussi que l'allure des courbes des margines (I) et (A) sont superposées l'une sur l'autre au cours de la phase de déclin contrairement à celle des margines (T). Ainsi, le procédé de l'UF aboutit à une élimination moyenne de **82%** des substances aromatiques des margines étudiées (figure 40-B). Ces substances éliminées sont, soit les acides humiques issus de la polymérisation de la matière organique, soit des sous-produits de la dégradation aérobie des composés phénoliques de haut poids moléculaires (par exemple les tanins et composés aromatiques polycycliques) (Cristóbal et al, 2007; Jong-Su Seo et al, 2009; Jana et al, 2012; Ghosal et al, 2016).

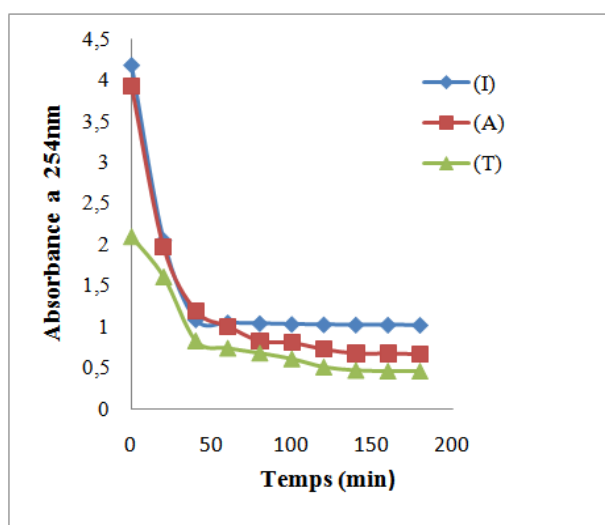
IV-4-Relation entre la DCO et le COT des margines traités par US et UF

Afin de confirmer la concordance existante entre la DCO et COT, on a calculé les coefficients de corrélation et les coefficients de déterminations représentés sur le tableau 17.

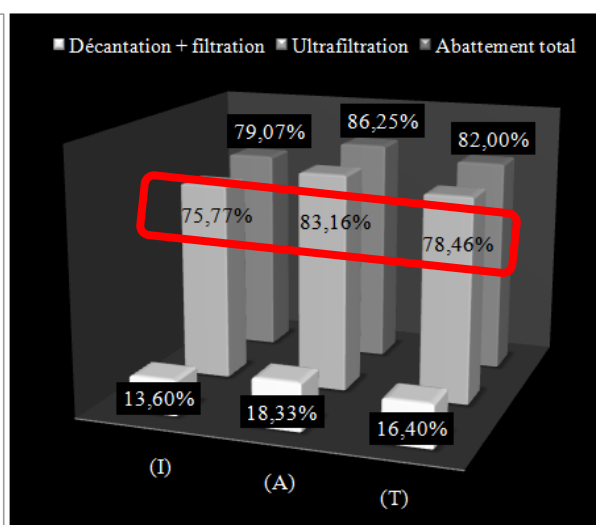
Tableau 17 : Corrélation entre la DCO et le COT des margines traités par US et UF.

	Coefficient de corrélation (r)		Coefficient de détermination (R ²)	
	UF	US	UF	US
I	0,96	0,97	0,91	0,93
A	1	0,98	0,99	0,95
T	0,98	0,96	0,95	0,92

D'une manière générale, on constate qu'il existe une corrélation positive entre la DCO et le COT des margines traitées par US et UF puisque les coefficients de corrélations (r) sont proches de 1 et les courbes de tendance tracées illustrent une bonne linéarité entre COT et DCO. Ceci indique que les deux procédés ont permis de traiter la charge organique des margines (Figure 41).



(A)



(B)

Figure 40 : Cinétique d'abattement des substances aromatiques des margines (A) et histogrammes d'abattement (B).

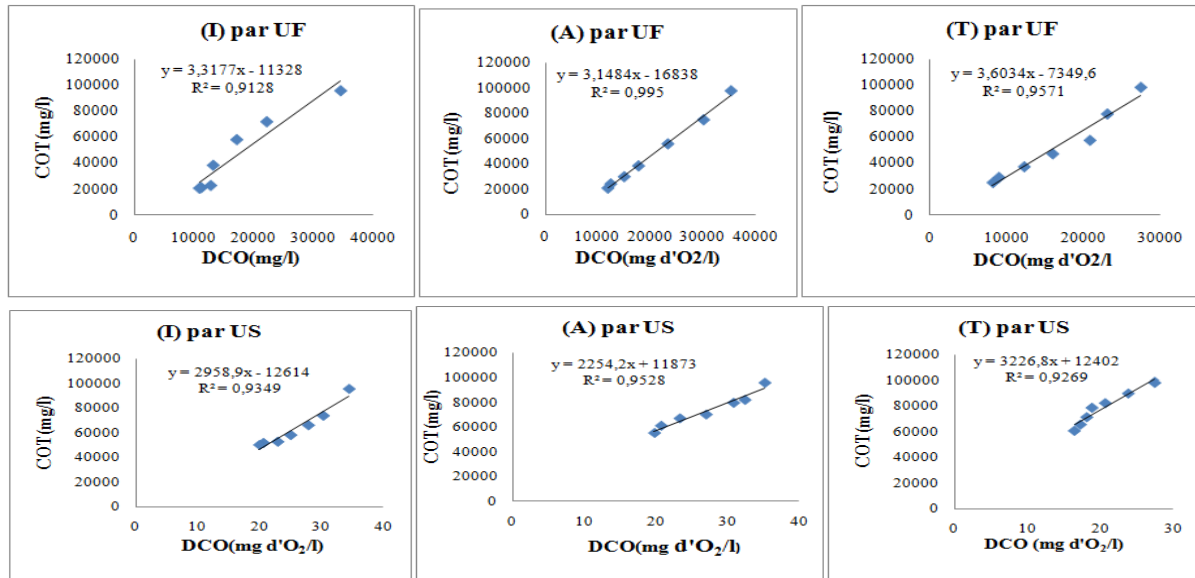


Figure 41 : Relation entre le COT et la DCO

IV.5. Traitement des margines prétraitées par couplage US-UF

5.1. Impact sur le pH

L'évolution du pH du perméat traité par couplage est représentée sur la figure 42, une augmentation d'une unité du pH a été observée (on passe de 4,5 vers 5,6 pour (I), de 4,7 au 5,8 pour (A) et de 5,0 au 6,0 pour (T). Cette augmentation est due à la disparition progressive des acides organiques suite à des ruptures des liaisons multiples lors de l'oxydation des margines par le procédé d'ultrason (Iboukhoulef, 2014). Ces substances éliminées sont soit les acides humiques, soit des sous-produits de la biodégradation des composés phénoliques à haut poids moléculaires (Tanins) (Balice et al, 1982).

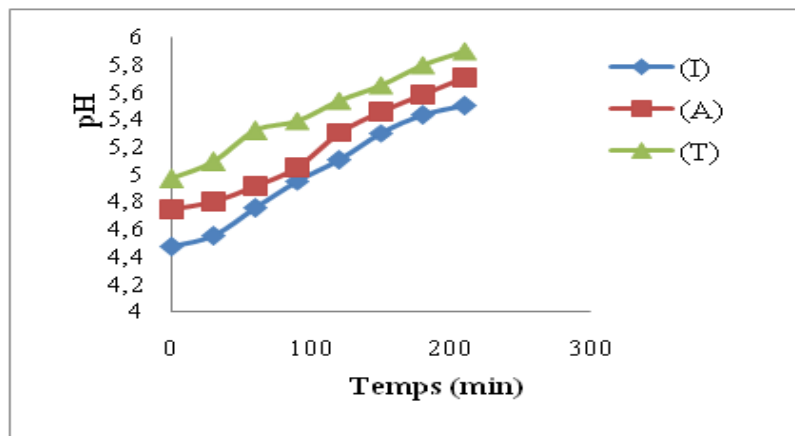


Figure 42 : Evolution du pH des margines traitées par couplage US-UF dans le perméat

5.2. Impact sur la DCO et la perméabilité membranaire

Les résultats obtenus de la DCO sont représentés sur la figure 43-A. D'après les courbes, on constate une diminution significative de la DCO durant les deux premières heures de traitement, au-delà de cette période, le traitement n'est plus efficace et le pallier est atteint pour les trois types de margines.

En effet, nous avons remarqué que la cinétique d'abattement de la DCO des margines ce fait de manière exponentielle et obéit à une cinétique d'ordre 1 (Tableau 18). Les vitesses calculées sont identiques pour les margines (A) et (I) avec un temps de demi réaction de **58 mn** alors que pour les margines (T), nous avons enregistré un temps de demi réaction de **46 mn**. Cette différence est dû au fait, que les margines (T) sont moins chargées en matière organique que les autres margines ainsi la présence des espaces intermoléculaire facilitera la propagation des ondes ultrasons pour rompre les liaisons entre les molécules.

Tableau 18: Les paramètres cinétiques de la DCO des margines traitées par US-UF.

Margine	Equations	K (mn ⁻¹)	R ²	T _{1/2} (mn)
T	DCO = 116320e ^{-0,015t}	0.015	0,97	46
I	DCO = 99356e ^{-0,012t}	0,012	0,96	58
A	DCO = 106513e ^{-0,012t}	0.012	0.97	58

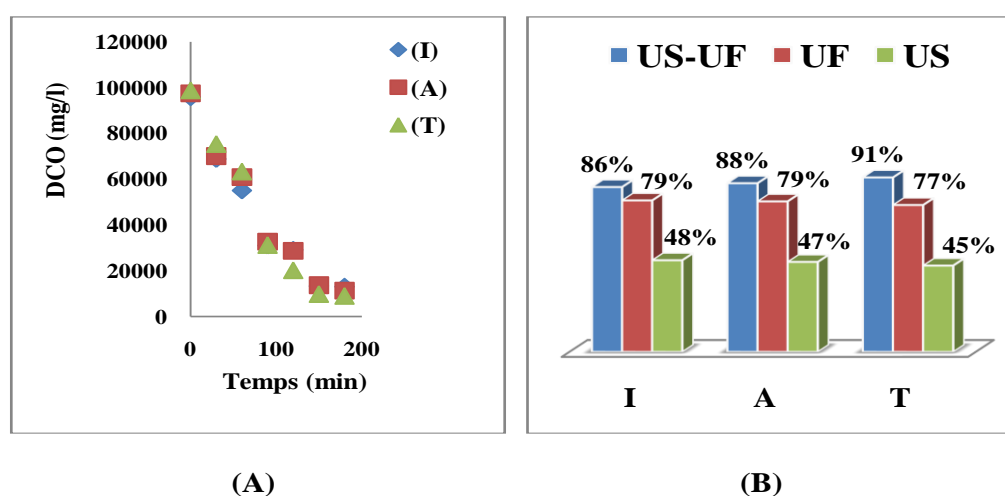


Figure 43: Cinétique d'abattement de la DCO des margines (A) et histogrammes d'abattement de la DCO (B) durant le traitement par couplage US-UF.

A la fin du traitement, on a abouti à un taux d'abattement de la DCO de l'ordre de **86%**, **88%** et **91%** par rapport aux margines prétraitées (I), (A) et (T) respectivement. Cette réduction est due essentiellement à la dégradation de la pollution organique par les radicaux °OH libérés au cours de la sonolyse hétérolytique (phénomène de cavitation). Ces radicaux ont une durée de vie très courte et peuvent ensuite se recombiner entre eux ou interagir avec les espèces en solution pour donner lieu à d'autres réactions radicalaires (Lorimer et al, 1987). Ainsi les nouvelles molécules formées sont retenus par le procédé d'ultrafiltration. Il faut signaler que ces taux d'abattement

Résultats et discussion

sont intéressants par rapport à ceux obtenus uniquement par l'ultrafiltration ou par les ultrasons (Figure 43-B). Ceux-ci peuvent être justifiés par le fait que les ultrasons lors du couplage empêchent la formation de la couche de polarisation et évitent ainsi le colmatage des membranes. En effet, nous avons constaté une augmentation du débit du perméat suite à l'augmentation de la turbulence du rejet. Comme le montre la figure 44, un apport non négligeable des ultrasons sur l'ultrafiltration des margines où le débit du perméat est multiplié par un facteur de **1,45** sous une pression transmembranaire de **4 bars**. Ces résultats attestent que les ultrasons améliorent la performance de l'ultrafiltration en limitant le colmatage par modification des paramètres rhéologique de fluide.

Jin et al, 2015 ont démontré que l'application des ultrasons lors de l'ultrafiltration a permis une augmentation marquée du flux du perméat qui peut atteindre un facteur 2 sous certaines conditions. Les ultrasons conduisent à une diminution de la concentration à l'intérieur de cette couche, réduisant la résistance de transfert de matière. La performance du procédé de filtration est ainsi notablement augmentée tout en conservant les propriétés de sélectivité des différentes espèces.

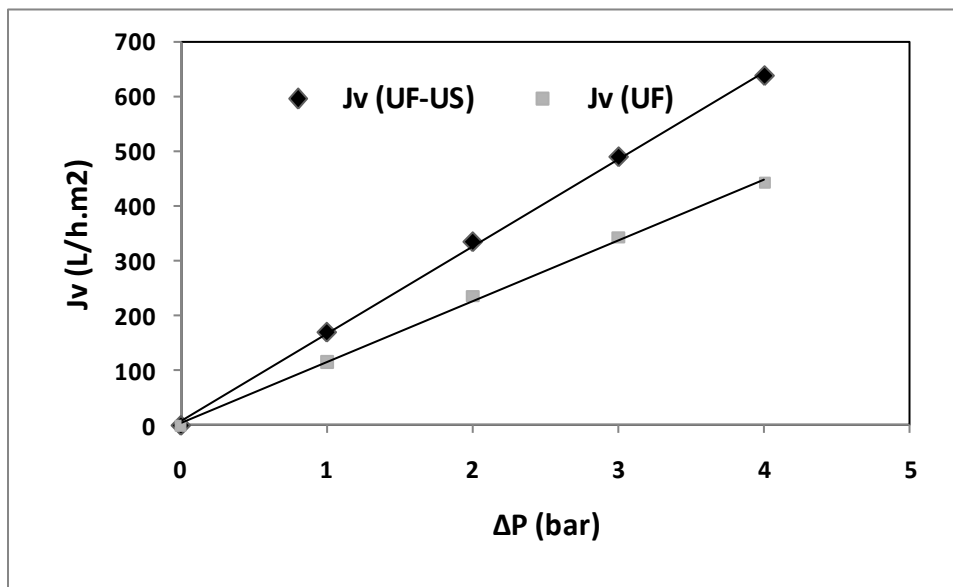


Figure 44: L'évolution du débit du perméat en fonction de la pression transmembranaire lors de l'ultrafiltration avec ou sans ultrasons.

5.3. Impact sur le COT et la viscosité de fluide

Les cinétiques du COT obtenues concordent directement avec celles de la DCO. La décroissance du COT se fait de manière exponentielle et répond à une cinétique d'ordre 1 (figure 45-A). Les coefficients de détermination (R^2) obtenus, varient entre **0.98- 0.99** ainsi le modèle choisi est très significatif (Tableau 19). Les taux d'abattement moyen calculés sont aux alentours de **85%** pour le procédé hybride, **68%** pour l'ultrafiltration et **42%** pour les ultrasons (figure 45-B). Ces résultats confirment que les ultrasons améliorent de manière significative l'ultrafiltration classique de **17%** et **43%** en termes de DCO et COT (Tableau 19). En effet, l'application des ultrasons consiste à perturber la couche de polarisation d'une part et d'autre part de modifier les propriétés physicochimiques des margines. Comme l'atteste le Tableau 21, une chute drastique

Résultats et discussion

de la viscosité moyenne a été enregistrée par rapport à celle des margines traitées par l'US ou l'UF séparément.

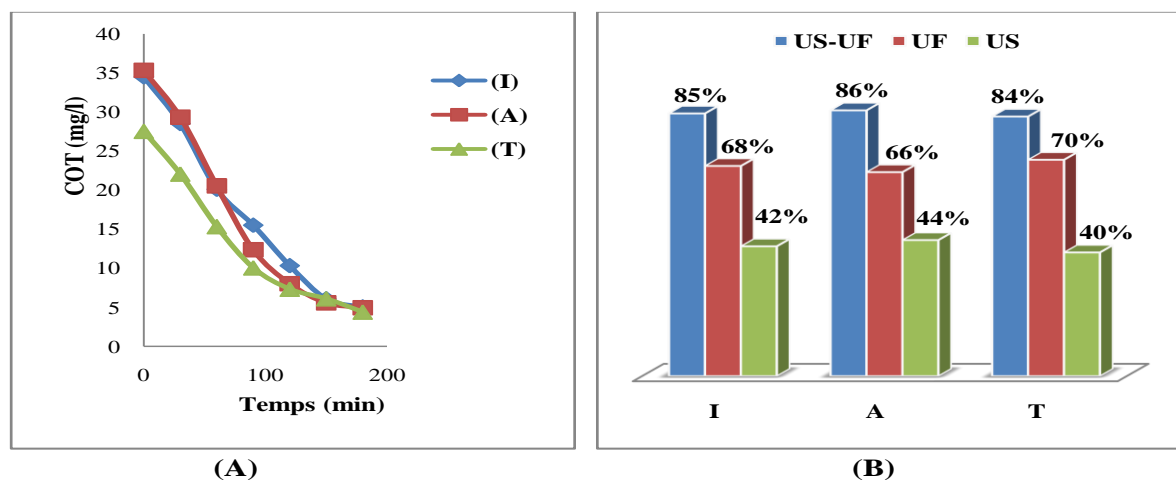


Figure 45: Cinétique d'abattement du COT des margines par procédé hybride (A) et histogrammes d'abattement (B) par US-UF, UF et US.

Tableau 19 : Les paramètres cinétiques du COT des margines traitées par couplage US-UF.

Margine	Equations	K (mn ⁻¹)	R ²	T _{1/2} (min)
T	$COT = 28032 e^{-0,01t}$	0.010	0,99	69
I	$COT = 38407 e^{-0,011t}$	0,011	0,99	63
A	$COT = 38190 e^{-0,012t}$	0.012	0.98	57

Tableau 20 : Rendement d'abattement des différents procédés.

	% R _{US-UF}	% R _{UF}	% R _{US}	% R _{US-UF} - % R _{UF}	% R _{US-UF} - % R _{US}
DCO	88	78	47	10	41
COT	85	68	42	17	43

%R : Rendement d'abattement.

Tableau 21: La viscosité enregistrée au début et à la fin du chaque traitement des margines.

Margines prétraités	(I)	(A)	(T)
Viscosités (Cp) à t=0	8,03	9,33	5,32
Viscosités (Cp) après couplage	0,53	0,76	0,33
Viscosités (Cp) après UF	4,45	4,55	3,43
Viscosités (Cp) après US	6,01	8,05	4,02

L'application des ultrasons à faible fréquence (entre 20 et 30 kHz) à l'ultrafiltration permet de limiter la polarisation de concentration et le colmatage, qui sont responsables de la diminution des flux transmembranaires. En effet, les ondes ultrasonores provoquent des successions de compression et de dépression au sein de la solution. Il en résulte une agitation qui permet de modifier l'agrégation des particules entraînant une augmentation du flux de perméation (Hengel et al, 2014).

5.4. Impact sur les Polyphénols et les acides gras

Selon la figure 46-A, la cinétique d'abattement des polyphénols suggère que le procédé intégré donne des résultats très appréciables avec un taux d'élimination moyenne autour de **74%** par rapport à celui de l'ultrafiltration classique qui est de **45%**. Ce faible taux est dû probablement à la teneur élevée en protéines et en MES qui ralentit la filtration tangentielle par le colmatage. Ce dernier rend l'élimination des polyphénols très difficile et nécessite une synergie avec les ultrasons qui assure la polymérisation et réaction d'addition avec d'autres molécules, telles que les protéines et les polysaccharides (Siebert et al, 1996; Simon et al, 2003; Cheynier, 2005; Watrelot, 2013; Catherine et al, 2016).

La cinétique d'abattement des polyphénols évolue de manière exponentielle (figure 46-B) et obéit à une loi du premier ordre avec un R² compris entre **0.96-0.99** et un temps de demi-réaction évoluent entre **77** à **99mn** (Tableau 22).

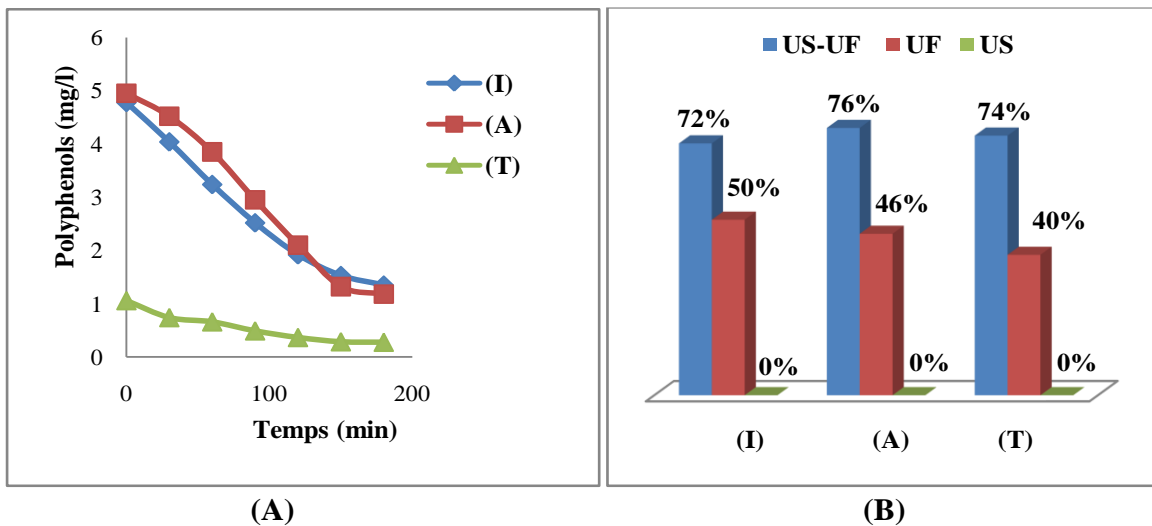


Figure 46 : Cinétique d'abattement des polyphénols par différents procédés des margines (A) et histogrammes d'abattement (B).

Tableau 22: Les paramètres cinétiques des polyphénols des margines traitées par couplage US-UF.

	Equations	K (mn ⁻¹)	R ²	T _{1/2} (mn)
A	PP = 5.76 e ^{-0,009t}	0.009	0,96	77
I	PP = 4,91 e ^{-0,007t}	0,007	0,99	99
T	PP = e ^{-0,008t}	0.008	0.98	87

L'analyse des chromatogrammes (Figure 47) au début et à la fin du couplage met en évidence, la disparition totale des pics des acides gras par l'action combinée de l'ultrafiltration et les réactions de cyclisation oxydative des ultrasons.

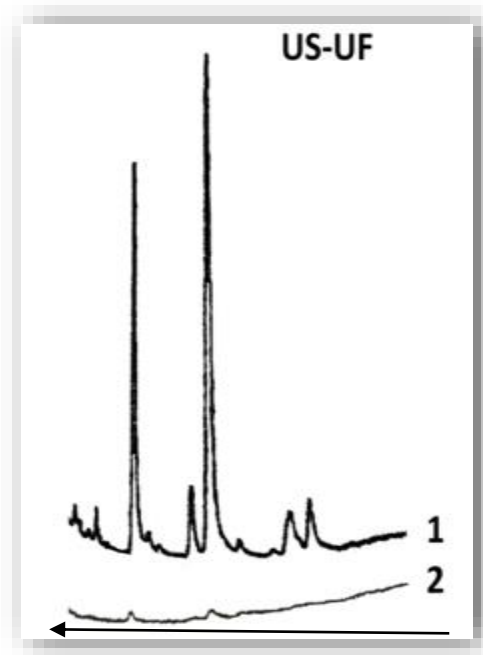


Figure 47 : Chromatogrammes des acides gras des margines analysées par CPG. (1) chromatogramme à t=0 et (2) chromatogramme à la fin de traitement par US-UF.

5.5. Impact sur l'azote ammoniacal

Le suivi de la cinétique d'abattement de l'azote ammoniacal, illustré par la figure 48, montre une diminution notable de ce composé obtenue au bout de trois heures de traitement. En effet, on a constaté une réduction moyenne de **91%** pour les différentes margines prétraitées. Cependant, cet abattement est approximativement proche de la valeur qu'on a obtenue par l'ultrafiltration classique qui est de **85%**. En conclusion, le procédé hybride n'améliore pas de manière significative l'abattement de l'azote ammoniacal.

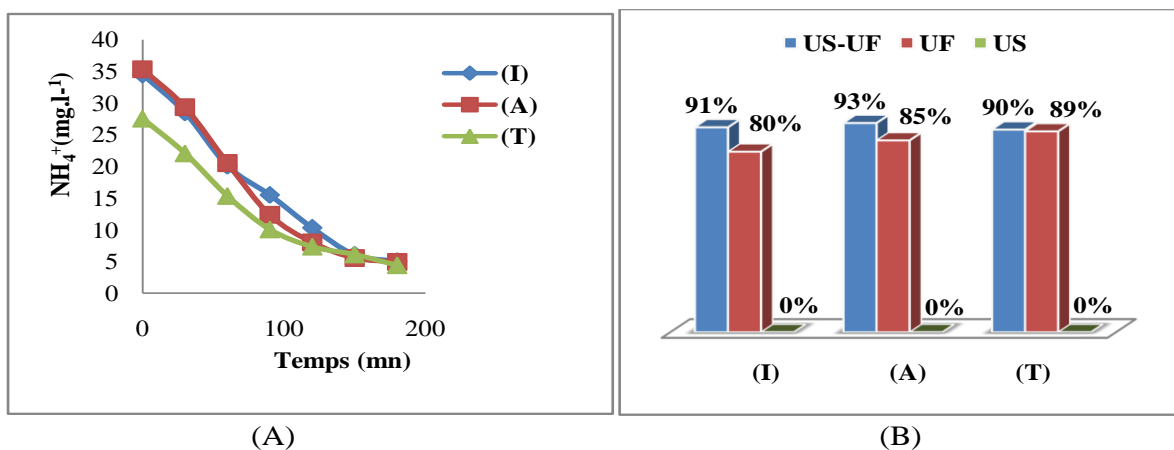


Figure 48 : Cinétique d'abattement de l'azote ammoniacal des margines (A) et histogrammes d'abattement (B) par couplage US-UF.

IV.6. Caractérisation microbiologique des margines prétraitées après les traitements

D'après le tableau 23, les résultats de la caractérisation microbiologique des margines avant et après traitement révèlent que les procédés UF et US sont efficaces pour éliminer les microorganismes. En effet, **100%** d'élimination a été obtenue par l'ultrafiltration et ceci quelque soit le type de microorganismes recherchés contrairement à l'US où l'abattement varie entre **85%** et **100%**.

Pour le procédé intégré US-UF, une destruction de la totalité des microorganismes présents dans les margines a été constatée (**100%** d'abattement). Ces résultats permettent de conclure que le procédé intégré a un effet stérilisant, ce qui était prévisible suite à l'utilisation de l'UF.

Tableau 23: Résultats de la caractérisation microbiologique des margines avant et après traitement par l'ultrafiltration et les ultrasons.

	Stations	Margines brutes	Abattement après UF (%)	Abattement après US (%)	Abattement après US-UF (%)
FMAT (10 ³ UFC/ml) à 30°C pendant 24h	I	10200	100%	94 %	100%
	A	500	100%	96 %	100 %
	T	16	100%	94%	100 %
CT, CF et SF	I	0	-	-	-
	A	0	-	-	-
	T	0	-	-	-
L et M (10 ³ UFC/ml) à 22°C pendant 5jours	I	310	100%	90%	100 %
	A	400	100%	92%	100 %
	T	7	100%	86%	100 %
Anaérobies sulfito-réducteurs (UFC/ml)	I	2000	100%	99%	100 %
	A	100	100%	100%	100 %
	T	10	100%	100%	100 %

Conclusion générale

Conclusion

Des procédés performants, capables de traiter des rejets contenant des proportions variables des espèces organiques et minérales, sont nécessaires pour répondre à des contraintes de qualité de produit ou de respect des normes environnementales. Les procédés membranaires, en particulier l'ultrafiltration couplée à un procédé d'oxydation avancée tel que l'ultrason, constituent à priori des solutions technologiques adaptées et innovantes.

L'objectif de cette thèse consiste, d'une part, à restaurer les rejets fortement chargés des effluents d'huilerie d'olive de la région kabyle par un procédé intégré, qui repose sur l'amélioration des performances de l'ultrafiltration par combinaison aux ultrasons. D'autre part, à réaliser une étude comparative entre ces deux procédés et la récupération de la fraction aqueuse de ce rejet à des fins agricoles.

Les meilleures performances d'intérêt économique obtenues correspondent à la pression de fonctionnement $\Delta P=3,5$ bars, une vitesse de $U=2$ m s⁻¹, induisant un flux de perméat de 12,5 L/h.m² pour le coût de l'opération estimé à 20 DA m⁻³.

Les margines étudiées ont un caractère acide, une teneur élevée en matière organique, minérale et en polyphénols. Le traitement par l'ultrafiltration fait apparaître une réduction considérable de la DCO (78%), de l'azote ammoniacal (83%) et des polyphénols (45%) ainsi qu'une décoloration des margines étudiées contrairement aux ultrasons où le traitement a permis un abattement de 47% de DCO et une production à la fois de 5 % de polyphénols et environ 13% d'azote ammoniacal. Un effet biocide sur les margines a été obtenu par les deux procédés en particulier par l'ultrafiltration (100% d'abattement).

Le procédé intégré US-UF a amélioré la performance du procédé d'ultrafiltration en termes de flux de perméat en modifiant les paramètres rhéologiques du fluide et en retenant les différentes espèces. En combinant le procédé ultrasons à l'ultrafiltration, l'élimination du COT a été améliorée de 14 % à 20 % par rapport à l'UF seule, avec un taux d'élimination moyen d'environ 85 %.

De la même manière, l'élimination des polyphénols a également été augmentée de 30 à 40 %, avec un taux d'élimination moyen de 74 %. L'analyse chromatographique a indiqué que les pics correspondants aux acides gras disparaissaient complètement après traitement. L'analyse microbiologique a montré que le traitement avait un effet stérilisant. Pour l'effet des ultrasons sur l'élimination de l'azote ammoniacal, aucune amélioration n'a été enregistrée.

Différentes perspectives ressortent de ces travaux de recherche :

- On peut envisager l'amélioration du rendement de récupération en utilisant plusieurs cycles successifs ;
- utilisation de membranes sélectives pour la récupération de plus d'ions NH₄⁺ ;
- la valorisation des protéines du retentât par voie enzymatique pour l'obtention des peptides bioactifs, récupération de la matière organique, les polyphénols et les produits azotés à des fins d'intégration en aliments de bétail et/ou aux engrais agricoles.

Références bibliographique

References bibliographiques :

- **Abdelbaki I**, (2012), *Evaluation et mise en œuvre d'un nouvel indice de colmatage modifié dans les installat, ions d'osmose inverse*, mémoire de magister, Université Saad Dahleb, Département chimie industriel, 15
- **Achak M, Ouazzani N, Yaacoubi A and Mandi L**, (2008), *Caractérisation des margines issues d'une huilerie moderne et essais de leur traitement par coagulation-floculation par la chaux et le sulfate d'aluminium*, Revue des Sciences de l'Eau 21(1), 53-67.
- **Achak M, Ouazzani N and Mandi L**, (2009), *Traitement des margines d'une huilerie moderne par infiltration-percolation sur un filtre à sable*, Revue des Sciences de l'Eau 22(3), 421-433.
- **Adhoum N., Monser L**, (2004), *Decolourization and removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by electrocoagulation*. Chem. Eng. Process 43,1281-1287.
- **AFNOR (Association Française de Normalisation)**, (1979), *Recueil des normes Françaises sur les méthodes d'analyse de l'eau*, 1^{ère} édition, Lavoisier TEC & DOC.
- **Aggelis G, Iconomou D, Christou M, Bokas D, Kotzailias S, Christou G, Tsagou V, Papanikolaou S**, (2003), *Phenolic removal in a model olive oil mill wastewater using Pleurotus ostreatus in bioreactor cultures and biological evaluation of the process*. Water Res 37, 3897-3904.
- **Ahmadi M, Vahabzadeh F, Bounakdarpour B, Mehranian M**, (2006), *Empirical modeling of olive Oil mill wastewater treatment using loofa-immobilized Phanerochaete chrysosporium*. Process Biochemistry 41, 1148-1154.
- **Aimar P, Maurel A**, (2010), filtration membranaire (OI, NF, UF, MET) aspect théoriques : *perméabilité et sélectivité*. Technique de l'ingénieur j2790.
- **Aissam H, Errachidi F, Merzouki M, Benlemlih M**, (2002), *Identification des levures isolées des margines et étude de leur activité catalase*. Cahiers de l'association Scientifique Européenne pour l'eau et la santé 7,23-30.
- **Aissam H**, (2003), *Etude de la biodégradation des effluents des huileries (margines) et leur valorisation par production de l'enzymz tannase*. These de doctorat, Université Sidi Mohamed ben abdellah (Maroc), Fès, 49, 94, 156.
- **Ait Baddi G, Hafidi M, Gilard V et Revel J. C**, (2003), *Characterization of humic acids produced during composting of olive mill wastes, elemental and spectroscopic analyses (FTIR and 13C NMR)*, Agronomy, 23 (7). 661-666.
- **Aktas E.S, Imre S, Ersoym L**, (2001), *Characterization and lime treatment of olive mill wastewater*. Water Research 35(9), 2336-2340.
- **Alvares A.B.C, Dlaper C, Parsons S.A**, (2001), *Partial oxidation by ozone to remove recalcitrance from wastewaters – A review*. Env.Tech 22, 409-427.
- **Alba J, Barranco D, Fernandez-Escobar R, Rallo L**, (1997), *Elaboration de aceite de oliva virgen*.In (Eds), El cultivo del olivo, 2nd Edition. Mundi-prensa, Madrid.
- **Amic A et Dalmasso C**, (2013), *Unité de valorisation complète de déchets oléicoles par lombricompostage : Production de produits à haute valeur ajoutée : lombricompost, savon, collagène et lombrics*. Thèse, Université Aix-Marseille (AMU). Faculté des sciences et techniques Saint-Jérôme, 32 .
- **Amirante P, Pipitone F**, (2002), *Utilisation des sous-produits de la filière oléicole*. Science et Technique. OLIVE/N° 93-Octobre .

Références bibliographiques

- **Ana María Piedrahita, Jeanine Peñaloza, Álvaro Cogollo, Benjamín Alberto Rojano**, (2015), *Kinetic Study of the Oxidative Degradation of Choibá Oil (Dipteryx oleifera Benth.) with Addition of Rosemary Extract (Rosmarinus officinalis L)*, Food and Nutrition Sciences, 6, 466-479.
- **Arslan Alaton I, Teksoy S**, (2007), *Acid dyebath effluent pretreatment using Fenton's reagent: Process optimization, reaction kinetics and effects on acute toxicity*. Dyes and Pigments, 73, 31-39
- **Asses N, Ayed L, Marouani L, Hamdi M**, (2002), *process biochemistry, Decolorization of fresh and stored-black olive mill wastewaters by Geotrichum candidum*, Process Biochemistry 38, 361-365.
- **Asses N, Ayed L, Bouallagui H, sayadi S, Hamdi M**, (2009), *Biodegradation of different molecular-mass polyphenols derived from olive mill wastewaters by geotrichum candidum*. Int J Biodegr, 63, 407-413.
- **Aptel P, Moulin P et Quemeneur F**, (2002), *Les cahiers du CFM N°2, Micro et Ultrafiltration : Conduite des essais pilotes*. Traitements des eaux et effluents, 102.

(B)

- **Bäckvall J.E**, (2004), *Modern Oxidation Methods*, Wiley-VCH, Weinheim, 22.
- **Badawy M.I, Ghaly M.Y, Gad-Allah T.A**, (2006), *Advanced oxidation processes for the removal of organophosphorus pesticides from wastewater*. Desalination, 194, 166-175.
- **Balanosky E, Herrera F, Lopez A, Kiwi J**, (2000), *Oxidative degradation of textile waste water. Modeling reactor performance*. Water Res (2), 582-596 .
- **Balcioglu I.A, Arslan I, Sacan M.T**, (2001), *Homogenous and heterogenous advanced oxidation of two commercial reactive dyes*. Environmental Technology 22, 813-822.
- **Bali U and Karagozoglu B**, (2007), *Performance comparison of fenton process, ferric coagulation and Cu(II)/pyridine/H₂O₂ system for decolorization of Remazol-Turquoise Blue G*. 133. Dyes Pigment. 74, 73-80.
- **Balice V, Boari G, Cera O, Abbaticchio P**, (1982), *In dagine analitiche sull'acqua di vegetazione*. Nota 1. Inquinamento 7, 49-53.
- **Bartholomew C.H, Farrauto R.J**, (2011), *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*, John Wiley and Sons, Hoboken.
- **Bariou B, Mameri N, Portier M, Poyen S**, (1989), *Promotions de turbulence en ultrafiltration .influence des prix des membranes*, Récents progrès en génie des procédés, 3, 351.
- **Bautista P, Mohedano A.F, Gilarranz M.A**, (2007), *Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment*. Journal of Hazardous Materials 143, 128-134.
- **Bazoti F.N, Gikas E, Skaltsounis A.L, Tsarbopoulos A**, (2006), *Development of a liquid chromatography- electrospray ionization tandem mass spectrometry (LC-ESI MS/MS) Method for the qualification of bioactive substances present in olive oil mill wastewater*. Analytica Chimica Acta, 573-574, 258-266.
- **Bégoïn L**, (2004), *Analyse de modules spirales industriels d'UF de fluides laitiers. physicochimie du nettoyage en polyethersulfone d'UF de lait écrémé*, Thèse de doctorat, université de Rennes.

Références bibliographiques

- **Belaid C, Kallel M et Ellench B**, (2002), *Identification de nouveaux composés phénoliques présents dans les rejets liquides d'huileries d'olive (margines)*, Revue Francophone d'écologie industrielle - N° 27 - 3^{ème} trimestre 2002, Ecole nationale d'ingénieurs de Sfax (Tunisie), 23-31.
- **Belhocine D, Grib H, Abdessmed D, Comeau Y, Mameri N**, (1998), *Optimization of plasma proteins concentration by ultrafiltration*, Journal of membrane science 142 (1998)159-171.
- **Beltran F.J, Gonzalez M, Rivas F.J, Alvarez P**, (1995), *Aqueous UV radiation and UV/H₂O₂ oxidation of atrazine first degradation products: Dethylatrazine and deisopropylatrazine*. Environmental Toxicology and Chemistry 15,868-872.
- **Beltran F.J, Enciner J.M, Gonzalez J.F**, (1997a), *Industrial wastewater advanced oxidation. Part 2: Ozone combined with hydrogen peroxide or UV radiation*. Water Research 31, 2415-2428.
- **Beltran F.J, Alvarez P**, (1998), *Fenton reagent advanced oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons in water*. Water Air Soil Pollut 105, 685-700.
- **Beltrán-Heredia J, Torregrosa J, García J, Dominguez JR, Tierno JC**, (2001), *Degradation of olive mill wastewater by the combination of Fenton's reagent and ozonation processes with an aerobic biological treatment*. Water Sci Technol 44; 103-8.
- **Benatti C.T, Granhen Tavares C.R, Guedes T.A**, (2006), *Optimization of Fenton's oxidation of chemical laboratory wastewaters using the response surface methodology*. Journal of Environmental Management 80, 66-74.
- **Bendi Djelloul M.C.E**, (2017), *Influence du Sol, de l'Altitude et de la Variété sur la qualité de quelques huiles d'olives dans l'ouest algérien*, Thèse de doctorat en agronomie, 120-124.
- **Benitez F.J, Beltran-Heredia J, Torregrosa J, Acero L.J**, (1996), *Treatment of wastewaters from olive oil mills by UV radiation and by combined ozone-UV radiation*. Toxicological and Environmental Chemistry 61, 173-185.
- **Benoit Teychené**, (2008), *Rôle des nanoparticules organiques dans le colmatage membranaire*, Thèse de doctorat à l'université de Toulouse, 30
- **Ben Sassi A., Boularbah A., Jaouad A., Walker G. et Boussaid A.**, 2006, *A comparaison of Olive oil Mill Wastewaters (OMW) from three different processes in Morocco*. Process Biochemistry. 41. 74-78.
- **Bensadallah L**, (2017), *Valorisation d'un rejet riche en sels et en protéines par deux techniques membranaires*, Thèse de Doctorat en Génie de l'environnement, Ecole nationale polytechnique, 37.
- **Bensemmane A.** (2009), *Le trait d'union des opérateurs économiques pour le renouveau du monde agricole et rural*. 1^{er} forum méditerranéen de l'oléiculture, 1111-4762.
- **Benyahia N, Zein K.** (2003), *Analyse des problèmes de l'industrie de l'huile d'olive et solutions récemment développées*. 2^{ème} Conférence internationale swiss environmental solution .Lausanne, suisse.
- **Berlant J, Trabelsit F, Delmast H, Wilhelmt A.M, and Pettrignani J.F**, (1994), *"Oxidative degradation of phenol in aqueous media using ultrasound,"* vol. 1, no. 2, 97-102.
- **Berland J-M, Juery C**, (2002), *Les procédés membranaire pour le traitement de l'eau, Fonds National pour le développement des adductions d'eau, office international de l'eau*, 7-32.

Références bibliographiques

- **Bessiere Y**, (2005), *Filtration frontale sur membrane : mise en évidence du volume filtre critique pour l'anticipation et le contrôle de colmatage*, Thèse de doctorat de l'Université Paul Sabatier, 11, 47 .
- **Bevilacqua A, Petruzzi L, Corbo M. R and Milena Sinigaglia**, (2013), *Bioremediation of Olive Mill Wastewater by Yeasts – A Review of the Criteria for the Selection of Promising Strains*, 53-68.
- **Bodu M, Wilson S, Greibrokk T, Lundanes E, Silineceanu I**, (2006), *Comparaison of advanced oxidation processes and identification of monuron photodegradation products in aqueous solution* . Chemosphere 63, 1718-1727.
- **Borbolla, R.DE LA ; Fernavez-diez M.J**, (1995), Gonzalez-pelliso. F. *Cambies en la composition de la sceituns durante au desarroll* » Grasas y Aceites, Vol.6, 5.
- **Boucherba N**. (2014), *Valorisation des résidus agro-industriels*. Polycopie de cours, Université Abderrahmane Mira de Bejaia, 73.
- **Boudoukha H**, (2008), *Impacts des margines sur les eaux de oued Bouchtaya (Skikda)*, Université du 20 Aout 1955 Skikda, 16-17.
- **Boye B, Dieng M.M, Brillas E**, (2003), *Anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton treatments of 2, 4, 5-trichlorophenoxyacetic acid*. *J. electroanal. Chem* 557, 135-146.
- **Bradford M**, (1976), *A Rapid and sensitive method for the quantitation microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding*. *Analytical Biochemistry*. Vol 72, 248-254.
- **Brillas E, Banos M.A, Garrido J.A**, (2003), *mineralization of herbicide 3, 6-dichloro-2-methoxybenzoic acid in aqueous medium by anodic oxidation ,electro-Fenton and phpto-Fenton* *electrochem Act* 48, 1697-1705.
- **Briante R, Patumi M, Febbraio F, Nucci R**, (2004), *Production of highly purified hydroxytyrosol from Olea Europa ea leaf extract biotransformed by hyperthermophilic β-glycosidase*. *Journal of Biotechnology* 111, 67-77.
- **Brillas E, Casado J**, (2002), *Aniline degradation by electro-Fenton and peroxi-coagulation processes using a flow reactor for wastewater treatment* . *Chemosphere* 47, 241-248.
- **Brisset J.L, Roussy J, Pétrier C, Gondrexon N, Evstratov A**, (2002), *Coordinateur Eugen Hnauic, Procédés électriques de mesure et de traitements des polluants*. Tec et Doc, 159-217.
- **Boeglin J.C**, (2002), *Traitement physicochimiques de la pollution soluble*, technique de l'ingénieur G1271environnement; technologie de l'eau, 1-18.

(C)

- **Canizares P, Lobato J, Paz R, Rodrigo M.A, Sáez C**, (2007), *Advanced oxidation processes for the treatment of olive oil mills wastewater*. *Chemosphere* 67, 832-838.
- **Casa R, D'Annibale A, Pieruccetti F, Stazi S.R, Giovannozzi Sermanni G, Lo Cascio B**, (2003), *Reduction of the phenolic components in olive-mill wastewater by an enzymatic treatment and its impact on durum wheat (Triticum durum Dest) germinability*. *Chemosphere*, 50(8): 959-66.
- **Carriazo J, Guelou E, Barrault J, Tatiboue J.M, Molina R, Moreno S**, (2005), *Catalytic wet peroxide oxidation of phenol by pillared clays containing Al-Ce-Fe*. *Water Research* 39, 3891-3899.

Références bibliographiques

- **Castillo Rivera L.A**, (1999), *Etude d'effluents difficilement biodégradables : Caractérisation et traitement par procédés d'oxydation avancée*. Thèse de doctorat, université d'Aix-Marseille 1, France.
- **Catrinescua C, Teodosiua C, Macoveanua M, Mieke-Brendleb J, Le Dred R**, (2003), *Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe-exchanged pillared beidellite*. *Water Research* 37, 1154-1160.
- **Catalkaya E.C, Kargi F**, (2007), *Color, TOC and AOX removals from pulp mill effluent by advanced oxidation processes: A comparative study*, *Journal of Hazardous Materials* 139, 244-253.
- **Catherine M.G.C. Renard, Aude A. Watrelot, Carine Le Bourvellec**, (2016), *Interactions between polyphenols and polysaccharides: Mechanisms and consequences in food processing and digestion*, *Trends in Food Science & Technology* , 9 , DOI: 10.1016/j.tifs.2016.10.022.
- **Capasso R, De Martino A, Arienzo M**, (2002), *Recovery and characterization of the metal polymeric organic fraction (polymerin) from olive oil mill wastewaters*. *Journal Agrical Food Chemistry*. **50**: 2846-55.
- **Centi G, Perathoner S, Torre T, Verduna M.G**, (2000), *Catalytic wet oxidation with H₂O₂ of carboxylic acids on homogeneous and heterogeneous Fenton-type catalysts*. *Catalysis Today* 55, 61-69.
- **Centre d'Activités Régionales pour la Production Propre (CAR/PP)**, (2000), *Prévention de la pollution dans la production d'huile d'olive*. Ministère de l'Environnement, Espagne.
- **Chemlal R, Azzouz L, Kernani R, Abdi N**, (2014), Lounici. H ,Grib. H, Mameri. N, Drouiche. N; *Combination of advanced oxidation and biological processes for the landfill leachate treatment*, *Ecological Engineering* 73, 281–289.
- **Chen X, Chen G, Yue P.L**, (2002), *Nouvel electrode system for electroflotation of wastewater*. *Environ. Sci. Technol* 36(4), 778-783.
- **Chen S, Sun D, Chung J.S**, (2007), *Treatment of pesticide wastewater by moving-bed biofilm reactor combined with Fenton-coagulation pre-treatment*. *Journal of Hazardous Materials* 144,577-784.
- **Chiofalo B, Liotta L, Zumbo A, Chiofalo V**, (2004), *Administration of olive cake for ewe feeding : effect on milk yield and composition* .*small Ruminant Research*, 55: 169-176.
- **Cheyrier V**, (2005), *Polyphenols in foods are more complex than often thought*. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 81(1), 223S-229S.
- **Chimi H**, (1997), *Sous produits de la transformation des olives : possibilité de volatilization et de Traitement des margines* . cours international sur l'amélioration de la qualité de l'huile d'olive .11-30.
- **Cliffe K.R**, (2001), Patumsawad. S, *Co-combustion of waste from olive oil production with coal in a fluidized bed*. *Waste Manage* 21, 49-53.
- **Chorcasset C**, (2006), *Procédés membranaire a application pharmaceutique et biotechnologique*, ITBM-RBM27, 1-7.
- **Cabassud C, Laborie S, Durand-Bourlier L, Laine J.M**, (2001), *Air sparging in ultrafiltration hollow fibers :Relationship between flux enhancement, cake characteristics and hydrodynamic parameters* .*Journal of Membrane science*.
- **Cristóbal N, Aguilar, Raúl Rodríguez, Gerardo Gutiérrez-Sánchez, Christopher Augur, Ernesto Favela-Torres, Lilia A, Prado-Barragan , Ascensión Ramírez-Coronel, Juan C. Contreras-Esquivel**, *Microbial tannases: advances and perspectives*, *Appl Microbiol Biotechnol*, (2007) 76:47–59DOI 10.1007/s00253-007-1000-2

Références bibliographiques

- **Crognale S, Federici F et Petruccioli M**, (2003), *β -Glucan production by Botryosphaeria rhodina on undiluted olive-mill wastewater* Biotechnologie Letters, 25: 2013-2015.
- **COI**: *Conseil Oléicole International*
- **COI**, (2003), *Classification des huiles d'olive. Normes internationales applicables à l'huile d'olive et à l'huile de grignon d'olive. Conseil Oléicole International.*
- **Cucci G, Lacolla G, Caranfa L**, (2008), *Improvement of soil properties by application of olive oil waste.* Agronomy for Sustainable Development. 28, 521–526.

(D)

- **D'Annibale A, Quaratino D, Federici F, Fenice M**, (2006), *Effect of agitation and aeration on the reduction of pollutant load of olive mill wastewater by the white-rot Fungus Panus tigrinus.* Biochemical Engineering Journal 29, 243-249.
- **Daufin G, Rene F, Aimar P**, (1998), *Les séparations par membrane dans les procédés de l'industrie alimentaire*, lavoisier, tech et doc , 24 .
- **De Marco E, Savarese M, Paduano A, Sacchi R**, (2007), *Characterization and fractionation of phenolic compounds extracted from olive oil mill wastewaters.* Food Chemistry 104, 858-867.
- **Deng Y, Englehardt J.D**, (2006), *Treatment of land fill leachate by the Fenton process.* Water Research 40, 3683-3694.
- **De Monpezat G, Denis J-F**, (1999), *Fertilisation des sols méditerranéens avec des issues oléicoles. Oléagineux corps gras lipides : volume 6, numéro 1, Janvier/Février .*
- **Debellefontaine H, Striolo ph, Chakchouk M, Foussard J-N, Besombes-Vailhe J**, (1992), *Nouveaux procédés d'oxydation chimique pour l'élimination des rejets queux phénolés.* Revue des sciences de l'eau 5, 555-572.
- **De Felice B, Carfagna M, Pontecorvo G**, (1997), *Degradation ofwaste waters from olive oil mills by Yarrowia lipolytica ATCC20255 and Pseudomonas putida.* Acta Biotechnol 17:231-239.
- **Des F, Dhar S, and Mehrnaz E.L**, (2003), *“Etude de la biodégradation des effluents des huileries (marginés) et leur valorisation par production de l'enzyme tannase,” .*
- **Desclaux S., Remigy J.C.**, (2007), *Filtration membranaire (OI, NF, UF)-Présentation des membranes et modules*, Technique d'ingénieur, Référence J2791,12
-
- **Dhaouadi H, Marrot B**, (2008), *Olive mill wastewater treatment in a membrane bioreactor: process feasibility and performances.* Chemical engineering journal, doi : 10.1016/j.cej.2008.04.017.
- **Di-Giovacchino L, Mascolo A, Seghitti L**, (1988), *Sulle caratteristiche delle acque di vegetazione delle olive.* La Rivista delle Sotanze Grasse. 65.
- **Di Giovacchino L, Basti C, Costantitni N, Ferrante M, Surricchio G**, (2001), *Effects of olive vegetable water spreading on the soil cultivated with maize and grapevine*, Agricoltura Mediterranea 131,33-41.

Références bibliographiques

- **Di Giovacchino L, Basti C, Costantitni N, Surricchio G, Ferrante M, Lombardi D**, (2002), *Effets de l'épandage des eaux de végétation des olives sur des sols complantés de maïs et de vigne*. Science et technique, OLIVE/N° 91, 37-43.
- **Drouiche M, Le Mignot V, Lounici H, Belhocine D, Grib H, Paus A, Mameri N**, (2004), "A compact process for the treatment of olive mill wastewater by combining UF and UV / H₂O₂ techniques", *Desaliation*; vol. 169, 81–88.
- **Doré M**, (1989), *Chimie des oxydants et traitements des eaux*. Tec et Doc, Lavoisier Paris, pp : 373-457.
- **Draye M, Estager J, Goddard J-P, Cyril Ollivier, Malacria M**, (2009), *Technique de l'ingénieur*, 1 - 12.
- **Dubois M, Gilles K.A, Hamilton J.K, Rebers P.A, Smith F**, (1956), *Colorimetric method for determination of sugars and related substances*. *Animal Chemistry*, 28: 350-356.
- **Dumay J**, (2006), *Extraction de lipides en voie aqueuse par bioréacteur enzymatique combiné à l'ultrafiltration: application à la valorisation de co-produits de poisson (sardina pilchardus)*. Thèse de doctorat, Université de Nantes.
- **Dupont J, Spencer J**, (2004), *On the Noninnocent Nature of 1,3-Dialkylimidazolium Ionic Liquids*; *Angew Chem. Int. Ed*, 43, 5296 5297.

(E)

- **El Hajjouji H, Ait Baddi G, Yaacoubi A, Hamdi H, Winterton P, Hafidi H**, (2008), *Optimisation of biodegradation conditions for the treatment of olive mill wastewater*, *Bioresour Technol*, Sep;99(13):5505-10 ; Doi: [10.1016/j.biortech.2007.11.005](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.11.005)
- **El hajjouji H**, (2007), *Evolution des caractéristiques physico-chimiques ,spectroscopiques et ecotoxicologiques des effluents d'huileries d'olive au cours de traitement biologique et chimiques* .Thèse de doctorat .université de Marrakech, 148.
- **El Hassani F.Z, Mdaghri Alaoui S, Errachidi F, Aissam H, Merzouki M, Benlemlih M**, (2005), *Effet de l'épandage des margines sur le rendement d'une culture de maïs et sur les abondances de certains groupes microbiens du sol*. 3^{ème} Journées Internationale des Géosciences de l'Environnement. El Jadida.
- **Esplugas S, Giménez J, Contreras S, Pascual E**, (2002), Miguel Rodriguez, *Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation*. *Water Research* 36, 1034-1042.
- **Ergüder T.H, Guven E and Demirer G.N**, (2000), "Anaerobic treatment of olive mill wastes in batch reactors" vol. 36, 243–248.

(F)

- **Fadil K, Chahlaoui A, Oualibi A, Zaid A, Borja R**, (2003), *Aerobic biodegradation and detoxification of wastewaters from the olive oil industry* . *Int. Biodeterior. Biodegrad*, 51, 37-41.
- **Fahim M.A, Al-Sahhaf T.A, Elkilani A.S**, (2010), *Fundamentals of Petroleum Refining*, Elsevier, Amsterdam.

Références bibliographiques

- **Fakharedine N, Ouhdouch Y, Hafidi M**, (2005), *Screening des souches performantes pour la valorisation des sous produits liquides de l'industrie oléicole*. 3^{ème} Journées Internationale des Géosciences de l'Environnement. El Jadida les 8, 9 et 10 juin.
- **Fakharedine N, El Hajjouji H, Ait Baddi G, Revel J.C, Hafidi M**, (2006), *Chemical and spectroscopic analysis of organic matter transformation during aerobic digestion of olive-mill waste-waters*. *Process Biochemistry*, **41**: 398-404.
- **Fakharedine N, Ouadghiri M, Amar M, Winterton P, Hafidi M, Ouhdouch Y**, (2011), *Isolation and identification of a yeast strain involved in the degradation of Marrakech olive mill wastewater*. *Eurasia J Biosci* 5: 127-137. DOI:10.5053/ejobios.2011.5.0.15.
- **Faouzi M, Canizares P, Gadri A, Lobato J, Nasr B, Paz R, Rodrigo M .A, Saez C**, (2006), *Advanced oxidation processes for the treatment of wastes polluted with azoic dyes*. *Electrochimica Acta* 52,325-331.
- **Fiestas Ros de Ursinos J.A**, (1981), *Différentes utilisations des margines*. *Actes du Séminaire International sur la valorisation des sous produits de l'olivier*. Organisation des Nations Unies pour l'Alimentation et l'Agriculture (FAO), 93-110. Tunisie.
- **Fiestas Ros de Ursinos J.A, Borja R**, (1992), *Use and treatment of olive mill wastewater : current situation and prospects in Spain*. *Grasas y Aceites*, 2: 101-106.
- **Fethi K**, (1998), *La station de dessalement de gabes. comment le colmatage biologique a été maîtrisé*, 263-272.
- **Fezzni B, Ben Cheikharticle R**, (2009), *Extention of the biodegradation od el NO.1(ADMI) to include phenolic compounds biodegradation process for the simulation of anaerobic co-digestion of olive mill wastes at thermophilic temperature*, *journal of Hazardous Materials*, 162: 1563-1570.
- **Fiorentino A; Gentili A, Isidori M, Lavorgna M, Parrella A; Temussi F**, (2004), *Olive oil wastewater treatment using a chemical and biological approach*. *J. Agric. Food Chem*, 52 (16), 5151-5154.
- **Fiorentino A, Gentili A, Isidori M, Monaco P, Nardelli A, Parrella A, Temussi F**, (2003), *Environmental effects caused by olive mill wastewater: toxicity comparaision of low –molecular-weight phenol components*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* ,51:1005 - 1009.
- **Flotron V**, (2004), *La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation dans le traitement des eaux : application à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux et les boues résiduaires*. Institut national agronomique Paris-Grignon, Ecole doctorale Abies.
- **Flox C, Ammar S, Arias C, Brillas E, Vargas-Zavala A.V, Abdelhedi R**, (2006), *Electro-Fenton and photoelectro-Fenton degradation of indigo carmine in acidic aqueous medium*. *Applied catalysis B: environmental* 67, 93-104.
- **Fountoulakis M.S, Dokianakis S.N, Kornaros M.E, Aggelis G.G, Lyberatos G**, (2002), *Removal of phenolics in olive mill wastewaters using the white-Rot fungus pleurotus ostreatus*. *water Res*, 36(19), 4735-44.
- **Francesco G.L**, (1993), *Evaluation économiques sur l'innovation technologique .les problèmes de l'environnement dans le secteur oléicole en Italie*. *Olivae*, 47 :15-20.

(G)

Références bibliographiques

- **Gallard H, de Laat J, Leguebe B**, (1999), *Etude comparative de la vitesse de décomposition de H₂O₂ et de l'atrazine par les systèmes Fe(III)/H₂O₂, Cu(II)/H₂O₂ et Fe(III)/Cu(II)/H₂O₂*. Revue des sciences de l'eau. Rev. Sci .Eau 12, 713-728.
- **Galankis C. M, Tornberg E, Gekas V**, (2010), *A study of the recovery of the dietary fibres from olive mill wastewater and the gelling ability of the soluble fibre fraction* . LWT – Food Science and Technology, **43**: 1009-1017.
- **Galiatsatou P, Metaxas M, Arapoglou D, Kasselouri-Rigopoulou V**, (2002), *Treatment of olive mill waste water with activated carbons from agricultural by-products*. Waste Management 22, 803-812.
- **Galindo. C**, *Dégradation de colorants par la méthode d'oxydation avancée UV/H₂O₂* .Thèse de doctorat, université de Mulhouse, France, (1998).
- **Gao Y, Yang M, Hu J, Zhang Y**, (2004), *Fenton's process for simultaneous removal of TOC and Fe²⁺ from acidic waste liquor*. Desalination 160,123-130.
- **Garcia-Castello E, Cassano A, Criscuoli A., Conidi C, Drioli E**, (2010), *Recovery and concentration of polyphenols from olive mill wastewaters by integrated membrane system*. water research,**44**: 3883-3892.
- **Georgi A, Scierz A, Trommler U, Horwitz C.P, Collins T.J, Kopinke F.D**, (2006), *Humic acid modified Fenton reagent for enhancement of the working pH range*. Applied Catalysis B: Environmental 72, 26-36.
- **Ghezlaoui M**, (2011), *Influence de la variété, nature de sol et les conditions climatiques sur la qualité des huiles d'olives des variétés Chemlal, Sigoise et d'oléastre dans wilaya de Tlemcen*. Mémoire de Magister .Université de Tlemcen, 213.
- **Ghosal D, Ghosh S, Dutta T.K and Ahn Y**, (2016), *Current State of Knowledge in Microbial Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)*, A Review, Front. Microbiol. 7:1369,doi : 10.3389/fmicb.2016.01369.
- **Giannes A, Diamadopoulou E, Ninolakis M**, (2003), *Electrochemical treatment of olive oil mill wastewater using a Ti/Ta/Pt/Ir electrode*. In Vegelpohl A (Ed). Third International.
- **Giuffrè A.M, Sicari V, Piscopo A and Louadj L**, (2012), *Antioxidant activity of olive oil mill wastewater obtained from different thermal treatments*, grasas y aceites, 63 (2), 209-213. doi: 10.3989/gya.096311
- **Gotsi M, Kalogerakisa N, Psillakiea E, Samarasb P, Mantzavinosa D**, (2005), *Electrochemical oxidation of olive oil mill wastewater* . Water Research 39, 4177-4187.
- **Grégory chattel**; (2012), *Liquides ioniques et ultrasons pour l'époxydation d'oléfines : combinaison synergique plus eco-comptable*, 34-47, 89, 126, 197.
- **Gulkaya I, Surucu G.A, Dilek F.B**, (2006), *Importance of H₂O₂/Fe²⁺ ration in Fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater*. Journal of hazardous materials B136, 763-769.

(H)

- **Hachicha R, Hachicha S, Trabelsi I, Steve Woodward B, Mechichi T**, (2009), *evolution of the fatty fraction during co-compositing of olive oil industry wastes with animal manure*. Chemosphere 75, 1382–1386.

Références bibliographiques

- **Hafidia M, Amira S, Revel J.C**, (2005), *Structural characterization of olive mill waste -water after aerobic digestion using elemental analysis, FTIR and ^{13}C NMR*. *Process Biochemistry*, 40: 2615-2622.
 - **Hamdi M**, (1991), *Nouvelle conception d'un procédé de dépollution biologique des margines, effluents liquides de l'extraction de l'huile d'olive*. Thèse de l'université de Provence. Marseille, France.166 .
 - **Hamdi M**, (1993C), *Valorisation et épuration des effluents des huileries d'olives: l'utilité de la microbiologie industrielle*. *Olivae*, 46, 20-24.
 - **Hamida I**; (2014), *Traitement des margines des huileries d'olive par les procédés d'oxydation avancée bases sur le système Fenton-like ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Cu}$)*, Thèse de Doctorat, Université Mouloud Mammeri, Faculté des sciences, département de chimie; Tizi ousou; 19.
 - **Hammadi C**, (2006), *Technologie d'extraction des huiles et gestion de sa qualité*. MADRM/ DERD, Maroc. 4P .
 - **Hank D**, (2011), *Bioprocedure d'élimination du phénol dans l'eau par pseudomonas aerogenosa en système continu : Modélisation et optimisation*, Thèse de doctorat en sciences.
 - **Hanafi F, Sadif N, Assobhei O et Mountadar M**, (2009), *Traitement des margines par électrocoagulation avec des électrodes plates en aluminium*, *Revue des Sciences de l'Eau* 22(4), 473-485, DOI : <https://doi.org/10.7202/038326ar>.
 - **Hasan M, Shirude D.F, Hiray A.P, Kadam U.O, Sawant A.B**, (2007), *Études de densités, de viscosités et de vitesses ultrasonores de mélanges binaires de toluène avec de l'heptan-1-ol, de l'octan-1-ol et du décan-1-ol à 298,15 et 308,15 K*, *Journal des liquides moléculaires*, 135, 32 37.
 - **Hattenschwiler. S, Vitousek. P.M**, (2000), *The rol of polyphenols in terrestrial ecosystem nutriment cycling* .*Trends ecol.evol.*, 15,238-243.
 - **Hengl N, JinY, Pignon F, Baup S, Mollard R, Gondrexon N, Magnin A, Michot L, Paineau E**, (2014), *A new way to apply Ultrasound in cross-flow Ultrafiltration: Application to colloidal suspensions*. *Ultrasonics Sonochemistry*. Volume 21, Issue 3, May , Pages 1018-1025. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2013.11.008>.
 - **Hermoso M, Uceda M, Garcia M, Morales J, Ferias L, Y. Fernadez A**, (1991), *Elaboration de aceite de olive de calidad 5/91 Aquntes*. Junta de andalucia.consejeria.
 - **Hernandez R, Zappi M, Colucci J, Jones R**, (2002), *Comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water*. *J. Hazard. Mat* 92, 33-50.
 - **Hislop K.L**, (1999), *The photochemical mechanism of the UV-VIS/Ferrioxalate/hydrogene peroxide systems*. These de doctorat, université de Weston Ontario.
 - **Hoffmann M.R, Hua I, and Hchemer R**, (1996), "Application of ultrasonic irradiation for the degradation of chemical contaminants in water," vol. 3.
 - **Hua I and Hoffmann M.R**, (1997), "Optimization of Ultrasonic Irradiation as an Advanced Oxidation Technology," vol. 31, no. 8, 2237–2243.
- (I)**
- **Iboukhouléf H**, (2014), *Traitement des margines des huileries d'olive par les procédés d'oxydation avancée basés sur le système Fenton-Like ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Cu}$)*, Thèse de doctorat, département de chimie, université de Tiziouzou, (15), (18),(29), (55).

Références bibliographiques

- **Israilides C.J, Vlyssides A.G, Mourafeti V.N, Karvouni G**, (1997), *Olive oil wastewater treatment with the use of an electrolysis system*. *Bioresource Technology* 61, 163-170.
- **ITAF** : Catalogue des variétés Algérienne de l'olivier, (2008), 86-87.
- **ITAFV, (2013)**. Institut Technique de l'Arboriculture Fruitière et de la Vigne.

(J)

- **Jail A, Boukhoubza F, Nejmeddine A, Duarte J.C, Sayadi S et Hassani L**, (2010), *Traitement des effluents d'huileries par un procédé combinant un traitement intensif (Jet-Loop Reactor) suivi d'un traitement extensif (bassins de stabilisation)*, journal *Environmental Technology* ,Volume 31, Issue 5 , 533-543 .
- **Jail A, Boukhoubza F, Nejmeddine A, Sayadi S, Hassani L**, (2010), *Co-treatment of olive-mill and urban wastewaters by experimental stabilization ponds*. *Journal of Hazardous Materials*, 176: 893-900.
- **Jail A, Boukhoubza F, Nejmeddine A, Duarte J.C, Sayadi S et Hassani L**, (2010), *Traitement des effluents d'huileries par un procédé combinant un traitement intensif (Jet-Loop Reactor) suivi d'un traitement extensif (bassins de stabilisation)*, journal *Environmental Technology* ,Volume 31, Issue 5, 533-543 .
- **Jana A, Maity C, Halder S.K, Pati B.R, Mondal K.C, Pradeep Kumar Das Mohapatra**, (2012), *Rapid screening of tannase producing microbes by using natural tannin*, *Brazilian Journal of Microbiology*: 1080-1083.
- **Jin Y, Hengl N, Baup S, Pignon F, Gondrexon N, Sztucki M, Narayanan T, Gésan- Guiziou G**, (2015), *Intensification de l'ultrafiltration tangentielle du lait écrémé par ultrasons : de l'échelle nanométrique au procédé*. Journées "Sonochimie: Ultrasons et Procédés"- 3^{ème} édition -7 et 8 Juillet, Besançon.
- **Jong-Su Seo , Young-Soo Keum and Qing X. Li**, (2009), *Bacterial Degradation of Aromatic Compounds*, *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 6, 278- 309; doi: 10.3390/ijerph6010278.
- **Joseph C.G, Puma G.L, Bono A, Krishnaiah K.D**, (2009), *Sonophotocatalysis in advanced oxidation process: A short review*, *Ultrasonics Sonochemistry*, 16, 583-589.
- **Judith Jaomez-Dradaz, Jesús Guadalupe Pérez-Fldres, Araceli Castaneda-Dvandd, Luis Guillermo Gdnzalez-Dlovares, Javier Andrve-Mdrga, Elizabeth Cdntreras-Lopez**, (2019), *Kinetic parameters of lipid oxidation in third generation (3G) snacks and its influence on shelf-life*, *Food Sci. Technol, Campinas*, 39(Suppl. 1): 136- 140. DOI: <https://doi.org/10.1590/fst.38917>.

(K)

- **Kang Y.W, Cho M-J, Hwang K-Y**, (1999), *Correction of hydrogen peroxide interference on standard chemical oxygen demand test*. *Wat. Res.* 33 No 5, 1247-1251.
- **Kajitvichyanukul P, Lu M-C, Liao C-H, Wirojanagud W, Koottatep T**, (2006), *Degradation and detoxification of formaline wastewater by advanced oxidation processes*. *Journal of Hazardous Materials* B135, 337-343.
- **Kavvadias V, Doula M.K, Liakopoulou N**, (2010), *Disposal of olive oil mill wastes in evaporation ponds : Effects on soil properties*. *Journal of Hazardous Materials*, 182 : 144-155.

Références bibliographiques

- **Kennedy M, Kim S.M, Mutenyo I, Broens L, Schippers J**, (1998), *Intermittent cross flushing of hollow fiber ultrafiltration systems*, Desalination 118-187.
- **Kestioglu K, Yonara T, Azbar N**, (2005), *Feasibility of physico-chemical treatment and Advanced Oxidation Processes (AOPs) as a means of pretreatment of olive mill effluent (OME)*. Process Biochemistry 40, 2409-2416.
- **Khoufi S, Feki F, Sayadi S**, (2007), *Detoxification of olive mill wastewater by electrocoagulation and sedimentation processes*. Journal of Hazardous Materials, 142: 58-67.
- **Khoufi S, Aloui F, Sayadi S**, (2006), *Treatment of olive oil mill wastewater by combined process electro-Fenton reaction and anaerobic digestion*, Water Research 40, (2007-2016).
- **Kim JK, Martinez F and Metcalfe IS**, (2007), *The beneficial role of use of ultrasound in heterogeneous Fenton-like system over supported copper catalysts for degradation of pchlorophenol*. Catal. Today 124, 224-231.
- **Kissi M, Mountadar M, Assobhei O, Gargiulo E, Palmieri G, Giardina P, et al**, (2001), *Roles of two white-rot basidiomycete fungi in decolorisation and detoxification of olive mill waste water*. Appl Microbiol Biotechnol, 57: 1-2,221-6.
- **Koller E**, (2001), Génie chimique, L'usine nouvelle, Dunod-Paris, 38.
- **Kurt U, Avsar Y, Gonullu M.T**, (2006), *Treatability of water-based paint wastewater with Fenton process in different reactor types*. Chemosphere 64, 1536-1540.
- **Kusic H, Koprivance N, Loncaric Bozic A, Selanec I**, (2006), *Photo-assisted Fenton type processes for the degradation of phenol : A kinetic study*. Journal of Hazardous Materials B136, 632-644.
- **Kuznetsova NI, Kuznetsova LI, Smirnova My and Likhobov Va**, (2007), *Hydrogen peroxide and oxygen-hydrogen oxidation of aromatic compounds in catalytic systems containing heteropoly compounds*. J.Hazard.Mater.146, 569-576.

(L)

- **Labdaoui M.D**, (2016), *Impact socio-économique et environnemental du modèle d'extraction des huiles d'olives à deux phases et possibilité de sa diffusion dans la région de Bouira (Algérie)*, Thèse de doctorat, Département d'Agronomie, 6-27.
- **Lafka T, Lazou A.E, Sinanoglou V.J, Lazos E. S**, (2010), *Phenolic and antioxidant potential of olive oil mill wastes*. Food Chemistry, 125 : 92-98.
- **Langvardt P.W**, (2000), *Acrylonitrile*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim.
- **Lasage-Meesen L, Navarro D, Maunier S, Sigoillot J-C, Lorquin J, Delattre M, et al**, (2001), *Simple phenolic content in olive oil residues as function of extraction systems*. Food chem. 75:501-7.
- **Lapointe J.F**, (2004), *Etude du fractionnement par nanofiltration et électro-nanofiltration des peptides issus de l'hydrolyse enzymatique de la betalactoglobuline*, Thèse de Doctorat, université de laval, Québec.
- **Le Verge S**, (2005), *Suivie des co-produits des moulins, Valorisation des grignons et des margines. Rapport d'activité*. Association française interprofessionnelle des olives 22-23.

Références bibliographiques

- **Lepoint T, Mullie F**, (1994), *Ultrason. Sonochem. 1*, S13 S22.
- **Liou M-J, Lu M-C**, (2007), *Catalytic degradation of nitroaromatic explosives with Fenton's reagent. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 227*, 155-163.
- **Liu R, Chiu H.M, Shiao C-S, Yu-Li Yeh R, Hung Y-T**, (2007), *Degradation and sludge production of textile dyes by Fenton and photo-Fenton processes. Dyes and Pigments 73*, 1-6.
- **Liu ZH, Tao CY, Du J, Sun DG and Li BZ**, (2008), *Microwave-assisted Fenton-like decolorization of methyl orange solution using chromium compounds. Journal of Chongqing University (English Edition) 7*, 165-170.
- **Liu ZH, Du J, Tang J-J, LiZ-Q and Tao C-Y**, (2007), *Microwave assisted Cu^{2+}/H_2O_2 system for COD removal in landfill leachate. Journal of the Central south University of Technology 14*, 396-398.
- **Lorimer J.P, Mason T.J**, (1987), *Sonochemistry, Part 1-the Physical aspects; Chemical Society Reviews, 16*, 239-274.
- **Loussert R, Broue GL'olivier G.P**, (1978), *Maisonneuve et Larousse. France*, 1-127-164-283.
- **Luck F, Djafer M, Karpel Vel Leitner N, Legube B**, (1997), *Destruction of pollutants in industrial rinse waters by advanced oxidation processes, Wat. Sci. Technol., 35*, 287-292.

(M)

- **Macheix J.J, Fleuret A, Billo J.A**, (1990), *Fruit phenolics. Boca Raton Florida: CRC Press Inc*, 378.
- **MADR**, (2013), Service Statistique de Ministère de l'Agriculture et du Développement Rural, Alger
- **Mameri N, Halet F, Drouiche M, Grib H, Lounici H, Belhoucine D, Pauss A**, (2000), *Dominique Piron, Treatment of olive washing water by ultrafiltration, The Canadian journal of Chemical Engineering 78(3)*, 590-595.
- **Mantzavinos D, Kalogerakis N**, (2005), *Treatment of olive mill effluent: Part I. Organic matter degradation by chemical and biological processes. Environment International 31*, 289-295.
- **Marcelet H**, (1938), *presence du glycol libre et combine dans le suc aqueux de l'oliver mur .C.R.Ac. Science. 1754*.
- **Margulis M.A, Maximenko N.A**, (1991), *Advances in Sonochemistry, JAI Press, London*, 253- 292.
- **Margulis M.A, I. M Margulis**, (2003), *Ultrason. Sonochem, 10*, 343 345.
- **Martins A.F, Vasconcelos T.G, Wilde M.L**, (2005), *Influence of variables of the combined coagulation-Fenton-sedimentation process in the treatment of trifluraline effluent. Journal of Hazardous Materials B127*, 111-119.
- **Martin A, Borja R, Garcia I, Fiestas J.A**, (1991), *Kinetics of methane production from olive mill wastewater. Process. Biochem, 26*, 101-107.
- **Martin-Garcia A.I, Moumen A, Yanez-Ruiz D.R, Molina –Alcaide E**, (2003), *Chemical composition and nutrients availability for goats and sheep of two – stge olive cake and olive Leaves .Animal feed science and technology ,107 : 61-74*.
- **Mason T.J, Peters D**, (2002), *Practical Sonochemistry: Power Ultrasound Uses and Applications, Woodhead Publishing, 2nd ed*, 166.

Références bibliographiques

- **Mc Namara CJ, Anastasiou CC, O'Flaherty V**, (2008), Mitchell R. *Bioremediation of olive mill wastewater*. Int Biodeger, 61:127-134.
- **Mdaghri Alaoui S, Errachidi F, El Asan F.Z, Aissam H, Merzouki M, Pennincks M.J, Benlemlih M**, (2005), *Traitement et valorisation des margines marocaines par des procédés biotechnologiques*. 3^{ème} Journées Internationale des Géosciences de l'Environnement. El Jadida les 8,9 et 10 juin.
- **Mesli C**, (2010), *Prétraitement de l'eau de mer par ultrafiltration*, Mémoire de magister USDB,82.
- **Meysami B, Kasaeian A.B**, (2005), *Use of coagulants in treatment of olive oil wastewater model solutions by induced air flotation*. Bioresour. Technol 96, 303-307.
- **Mokrini A, Oussi D, Esplugas S**, (1997), *Oxidation of aromatic compounds with UV radiation/ozone/hydrogen peroxide*. Water Science and Technology 35(4) ,95-102.
- **Molina R, Martinez F, Melero J.A, Bremner D.H, Chakinala A.G**, (2006), *Mineralization of phenol by a heterogeneous ultrasounds/Fe-SBA-15/H₂O₂ process : Multivariate study by factorial design of experiments*. Applied Catalysis B: Environmental 66,198-207.
- **Monod J**, (2005), *Memento technique de l'eau. Lexique technique de l'eau. Société Degrement*, Tome 1, dixième édition. Paris, 366.
- **Morillo J A, Antizar-Ladislao B, Monteoliva-Sa'nchez M, Ramoscormenzana A, Russell NJ**, (2009), *Bioremediation and biovalorisation of Olive-mill wastes*. Appl Microbiol Biotechnol, 82:25–39.
- **Moreno-Castilla C, Carrasco-Marin F, Lopez-Ramon M.V, Alvarez-Merino M.A**, (2001), *Chemical and physical activation of olive-mill waste water to produce activated carbons* Carbon 39,1415-1420.
- **Mouchet P**, (2000), *Traitement des eaux avant utilisation, G1171,G1172.technique de l'ingenieur environnement et technologie de l'eau*, 1-15.
- **Mouncif M, Tamoh S, Faid M, Achkari-Begdouri A**, (1993a), *A study of chemical and microbiological characteristics of olive mill waste water in Morocco*. Grasas y Aceites, 44, 335-338.
- **Moruganandham M, Swaminathan M**, (2007), *Solar driven decolourisation of Reactive Yellow 14 by advanced oxidation processes in heterogeneous and homogeneous media*. Dyes and pigments 72,137-143.
- **M'Sadak Y, Makhlof M**, (2017), *Qualitative characterization of olive biomass resources and aptitude at valorization of energy in the delegation of Kalâa Kébira (TUNISIA)*, Journal of Water Sciences et Environment Technologies, (02), N°01, 142-150.

(N)

- **Nefzaoui A**, (1984), *Importance de la production oléicole et des sous-produits de l'olivier. In : Etude de l'utilisation des sous-produits de l'olivier en alimentation animale en Tunisie*. Étude FAO production et santé animales 43, Rome.
- **Nefzaoui A**, (1987), *Contribution à la rentabilité de l'oléiculture par la valorisation optimale des sous-produits*. Séminaire sur l'économie de l'olivier. Tunis.
- **Nefzaoui A**, (1991), *Contribution à la rentabilité de l'oléiculture par une valorisation optimale des sous-produits*. Options méditerranéens 153-173.

Références bibliographiques

- **Nefzaoui A**, (1991), *Contribution a la rentabilité de l'oléiculture par une validation optimale des sous produits option méditerranéennes* 16 :101-108.
- **Netens E, Baeyens J**, (2003), *A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique*. Journal of Hazardous Materials B98, 33-50.
- **Niaounakis M, Halvdakis C. P**, (2004), *Olive mill waste management – Literature Review and patent Survey*. Typothito-George Dardanos, Athens, Greece.
- **Niaounakis M, Halvdakis C.P**, (2006), *Olive processing waste management: Literature review and patent survey*. second ed. Elsevier, Amsterdam.
- **Noyori R, Aoki M, Sato K**, (2003), *Chem. Commun.* 16, 1977, 1986.
- **Nuha Mohammed Ali Omer, El Mugdad Ahmed Ali, Mariod A.A and Mohammed Mokhtar**, (2015), *Chemical Reactions Taken Place During Deep-Fat Frying and Their Products: A Review*, SUST Journal of Natural and Medical Sciences (JNMS) vol. 16(1), 1-16.

(O)

- **Obied H, Allen M, Bedgood D, Prenzler P, Robard K, Stockmann R**, (2005), *Bioactivity and analysis of biophenols recovered from olive mill waste*. Journal of agricultural Food Chemistry, 53: 823-837.
- **Olivieri. G, Marzocchella. A, Salatino. P, Giardina. P, Cennamob. G, Sannia. G**, *Olive mill wastewater remediation by means of Pleurotus ostreatus*. **Biochemical Engineering Journal 31,80-187, (2006)**.
- **ONFA (2016)**, « *Observatoire National des Filières Agricoles et Agroalimentaires* » **Bilan de la campagne oléicole 2015/2016 « Segment huile d'olive », 1-13.**
- **Ormad M.P, Mosteo R, Ibarz C, Ovelleiro J.L**, (2006), *Multivariate approach to the photo-Fenton process applied to the degradation of winery wastewaters*. Applied Catalysis B: environmental 66, 58-63.
- **Oturan M.A, Oturan N, Aaron J.J**, (2004), *Traitement des micropolluants organiques dans l'eau par des procédés d'oxydation avancée*. L'actualité chimique, Mensuel Aout-Septembre N°277-278, 57-64.
- **Oturan M.A, Pieroton J, Chartrin P, et al**, (2001), *Complete destruction of p-nitrophenol in aqueous medium by electro-Fenton methods*. Environ. Sci. Technol 35, 3474-3479.
- **Ouabou E, Anouar A et Hilal S**, (2014), *Traitement de la margine brute d'huile d'olive par distillation suivie de neutralisation par la chaux*, Journal of Applied Biosciences 79, 6867-6872.
- **Ouedrhiri M, Jaaouan K, El mohtadi F, Benismail C, A. Achkari Begdouri**, (2018), *Charbons actifs à partir des coques d'olives (Picholine marocaine): préparation, caractérisation et évaluation de leur capacité de dépollution des margines*; Rev. Mar. Sci. Agron. Vét. 6 (3): 362-373.
- **Ouadah M, Chemlal R et Mameri N**, (2023), *Improvement of ultrafiltration of olive mill wastewater via ultrasound coupling*, International Journal of Environmental Science and Technology.

(P)

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

Références bibliographiques

- **Panizza M, Bocca C, Cerisola G**, (2000), *Electrochemical treatment of wastewater containing polyaromatic organic pollutants*. *Water Res* 34 (9), 2601-2605.
- **Parsons S**, (2004), *Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment*, (Ed.) IWA, London.
- **Pera-Titus M, Garcia-Molina V, Banos M.A, Gimenez J, Esplugas S**, (2004), *Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes : a general review*. *Appl. Catal. B : Environ* 47 (4), 219-256.
- **Perkowski J, Kos L**, (2003), *Decolouration of model dyehouse wastewater with advanced oxidation processes*. *Fibres and textiles eastern Europe* 11, No 3(42), 67-71.
- **Petrier Jiang. C.Y, Francony A et Lamy M.F**, (1999), *Aromatics and chloroaromatics sonochemical degradation. Yields and byproducts*. *Ham. Ber. Siedlungs was serwirtschaft* (Ultrasound in Environmental Engineering), 25, 23-37.
- **Pharm Minh D, Gallezot P, Besson M**, (2006), *Degradation of olive oil mill effluents by catalytic wet air oxidation. I. Reactivity of p-coumaric acid over Pt and Ru supported catalysts*. *Applied Catalysis B: Environnemental* 63, 68-75.
- **Projet SMAP III-Tunisie**, (2006-2008), *Stratégie de gestion intégrée de la zone côtière Sud du Grand Sfax. Aménagement paysager des bassins d. A, 2002. Bio-degradation of olive mill wastewater sludge by its co-compositing with agricultural wastes*. *Bioresource Technology* 85, 1-8.

(Q)

- **Qiang Z, Chang J.H, Huang C.P**, (2003), *Electrochemical regeneration of Fe²⁺ in Fenton oxidation processes*. *Wat. Res* 37, 1308-1319.
- **Quarantino D, D'Annibale A, Federici F, Cereti C.F, Rossini F, Fenice M**, (2007), *Enzyme and fungal treatments and a combination thereof reduce olive mill wastewater phytotoxicity on Zea mays L. seeds*. *Chemosphere* 66, 1627-1633.

(R)

- **Rahmine N**, (2007), *Oxydation électrochimique des eaux cynurées. Mémoire de magistère en chimie*. Ecole nationale supérieure ENS, Kouba.
- **Ratoarinoro F. Contamine, Wilhelm A.M, Berlan J, Delmas H**, (1995), *Ultrason. Sonochem.* 10, 43-47.
- **Ranalli A.** (1991a), *The effluent from olive mills : Proposals for re-use and purification with reference to Italian legislation*. *Olivae*, 37, 30-39.
- **Ranalli A.** (1991), *The effluent from olive mills: proposals for re-use and purification with reference to Italian legislation*. *olivae*, 38, 19-34.
- **Ramos-cormenzana A, Monteoliva-Sanchez M, Lopez M.J**, (1995), *Bioremediation of Alpechin . International Biodeterioration and Biodegradation*, 249-268.
- **Rautenbach et al**, (1996), *Waste water treatment by membrane processes –new development in ultrafiltration, nanofiltration and reverse osmosis*, *Desalination* 108, 247-253.
- **Reisz P, Berdahl D, Christman C.L**, (1985), *Environnemental Health Perspectives*, 64 ,233.

Références bibliographiques

- **Renard C.M.G.C, Caris-Veyrat C, Dufour C, Le Bourvellec C**, (2014), *Le devenir des polyphenols et caroténoïdes dans les fruits et légumes traités thermiquement*, Innovations Agronomiques 42, 125-137.
- **Rivas F.J, Beltran F.J, Gimeno O, Frades J**, (2001), *Treatment of olive oil mill wastewater by Fenton's reagent*. J.Agric. Food Chem 49, 1873-1880.
- **Rivas F.J, Beltran F.J, Gimeno O, Alvarez P**, (2003b), *Optimisation of Fenton's reagent usage as a pre-treatment for fermentation brines*, J. Hazard. Mater 96, 277-290.
- **Rivas F.J, Gimeno O, Alvarez P**, (2003a), *Treatment of brins by Combined Fenton's reagent-aerobic biodegradation . II. Process modeling*. J. Hazard. Mater 96, 259-276.
- **Roberto Andreozzi, Vincenzo Caprio, Amedeo Insola, Raffaele Marotta**, (1999), *Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery*, Catalysis Today 53, 51-59.
- **Rober P, Alazard D, Gaime-Perraud I, Garcia J.L, Labat M, Roussos S**, (1999), *Les recherches à l'IRD sur la dépollution et la valorisation de déchets agricoles et agro-industriels. Laboratoire de microbiologie de l'institut de recherche pour le développement IRD*, 13.
- **Rodman D.L, Carrington N.A, Xue Z-L**, (2006), *Conversion of chromium(III) propionate to chromium (VI) by the advanced oxidation process : pre-treatment of a biomimetic complex for metal analysis*. Talanta 70, 668-675.
- **Roig A, Cayuela M.L, Sanchez-Monedero M.A**, (2006), *An overview on olive mill wastes and their valorisation methods*. Waste Management 26,960-969.
- **Roques H**, (1990), *Fondements théoriques du traitement chimique des eaux*. Technique et Documentation-Lavoisier Vol 2, Paris, 715-758.

(S)

- **Sadif N, Mountadar M, Hanafi F**, (2008), *Traitement des margines par électrocoagulation*, Revue Francophone d'écologie industrielle - N° 50 - 2e Trimestre, 8-12.
- **San Sebastian Martinez N, Figuls Fernandez J, Font Segura X, Sanchez Ferrer A**, (2003), *Pre-oxidation of an extremely polluted industrial wastewater by the Fenton's reagent* . Journal of Hazardous Materials B101, 315-322.
- **Sarika R, Kalogerakis N, Mantzavinos D**, (2005), *Treatment of olive mill effluents: Part II. Complete removal of solids by direct flocculation with polyelectrolytes*. Environ. Int 31, 297-304.
- **Sayadi S, Ellouz R**, (1993), *Screening of white rot fungi for the treatment of olive mill waste-waters*. journal Chemical Biotechnology, 57 ,141-146.
- **Sbai G, Loukli M**, (2015), *Traitement électrochimique des margines et identification Des composés avant et après traitement, par chromatographie en phase gazeuse couplée par spectroscopie de masse*, Larhyss Journal, 22 , 139-152.
- **Schaich K. M**, (2005), «*Lipid Oxidation: Theoretical Aspects*». In *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, edited by Shahidi. F, John Wiley and Sons, Inc, New Jersey: 269-354.
- **Scriban R**, (1999), **Biotechnologie, édition TEC et doc , 5^{eme} édition.**
- **Shen J.J.S, Probstein R.L**, (1979), *Turbulence promotion and hydrodynamic in ultrafiltration process*, Ind. Eng. Chem. Process Dev, 18, 3, 547.

Références bibliographiques

- **Siebert K.J, Troukhanova N.V. and Lynn P.Y**, (1996), *Nature of Polyphenol–Protein Interactions*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 44(1), 80-85.
- **Seraphim P, Maria G.P, Stylianos F, Michael K, George A**, (2008), *Citric acid production by Yarrowia lipolytica cultivated on olive-mill wastewater – based media*. Bioresource Technology, 99 : 2419-2428.
- **Sifoun N**, 2007, *Traitement des effluents des huileries d'olive par oxydation au H₂O₂*, Mémoire Génie d'environnement, LRTA, université Boumerdes, 14, 30, 39.
- **Simon C, Barathieu K, Laguerre M, Schmitter J-M, Fouquet E, Pianet I and Dufourc E. J**, (2003), *Three-Dimensional Structure and Dynamics of Wine Tannin–Saliva Protein Complexes*. A Multitechnique Approach. Biochemistry, 42(35), 10385-10395.
- **Stiriolo P**, (1992), *Oxydation d'effluents organiques aqueux par le peroxyde d'hydrogène a haute temperature* : Procédés WPO. These de doctorat, institut national des sciences appliquées de Toulouse.
- **Sierra J, Marti E, Garau A.M, Cruanas R**, (2007), *Effects of the agronomic use of olive oil mill wastewater* : Field experiment. Science of the Total Environment 378, 90-94.
- **Suslick K.S, Hammerton D.A, Cline D.E**, (1986), *J. Am. Chem. Soc*, 108, 5641 5645.

(T)

- **Taddei C, Aimer P, Dauffin G, Sanchez V**, (1986), *Etude du transfert de matière lors de l'ultrafiltration de lactosérum doux sur membranes minérale*. le lait, 66, 4, 371-390.
- **Tanchev S, Joncheva N, Genov N, Codounis M**, (1980), *Identification of anthocyanins contained in olives*. Georgike Ereuma, 4 : 5-13.
- **Tezcan Una U, Ugur S, Koparal A.S, Bakir Ogutven U**, (2006), *Electrocoagulation of olive milln wastewaters*. Separation and Purification Technology 52, 136-141.
- **Timofeeva M.N, Khankhasaeva S.Ts, Badmaeva S.V, Chuvilin A.L, Burgina E.B, Ayupov A.B, Panchenko V.N, Kulikova A.V**, (2005), *Synthesis, characterization and catalytic application for wet oxidation of iron-containing clays*. Applied Catalysis B: Environmental 59, 243-248.
- **Trovo A.G, Paterlini W.C, Pupo Nogueira R.F**, (2006), *Evaluation of the influence of solution path length and additives concentrations on the solar photo-Fenton degradation of 4-chlorophenol using multivariate analysis*. Journal of Hazardous Materials B137, 1577-1582.
- **Tsagarski E, Lazarides H.N, Petrotos K.B**, (2007), *Olive mill wastewater treatment.in :Utilization of by-products and treatment of wastewater in the food industry* springer US, 133-157.
- **Tsioulpas A, Dimou D, Iconomou D, Aggelis G**, (2002), *phenolic removal in olive oil mill wastewater by strains of pleurotu spp .in respect to their phenol oxidase (Laccase) activity*. Bioresour Technol 84, 251-257.
- **Turano E, Curcio S, De Paola M.G, Calabro V, Iorio G**, (2002), *An integrated centrifugation-ultrafiltration system in the treatment of olive mill wastewater*. Journal of Membrane Science 209, 519-531.

Références bibliographiques

- **Tzagaroulakis Mari I.E, Mantzavinos D**, (2005), *Evaluation of technical, economic and legal aspects of olive mills operation: the case of Crete, Greece*, in: Tsagarakis K.P.(Ed.). Proceedings of the International Conference on Water Economics, Statistics and Finance, 385-394.

(U)

- **USEPA**, (1997), *Special report on environmental endocrine disruption: An effect assessment and analysis*. U.S. Environmental Protection Agency, EPA/630/R-96/012, Washington, D.C.

(V)

- **Van der bruggen B, Koninckx A, vandecasteele C**, (2004), *Separation of monovalent and divalent ions from aqueous solution by electrodialysis and nanofiltration*, Water Research, 1347- 1353.
- **Vitolo S, Petarca L, Bresci B**, (1999), *Treatment of olive oil industry wastes*. Bioresource Technology 67,129-137.
- **Von Sonntag C, Scuchmann H.P**, (1991), *Elucidation of peroxy radicals reactions in aqueous solution with radiation chemistry technology*, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 30, 1229-1253.
- **Von Sonntag C, Schuchmann H.P**, (1997), *Peroxy radicals in aqueous solution*. In *Peroxy radicals*, ed., J. Wiley and Sons, New York, 173-234.

(W)

- **Wang F, Smith D.W, El-Din M.G**, (2003), *Application of advanced oxidation methods for landfill leachate treatment*. J. Environ.Eng. Sci 2(6), 413-427.
- **Wang S**, (2008), *A comparative study of Fenton and Fenton like reaction kinetics in decolourisation of wastewater*. *Dyes and Pigments* 76,714-720.
- **Wang Z, Nur A**, (1991), *J. Acous. Soc. Am*, 89, 2725-2730.
- **WatreLOT Aude**, (2013), *Interactions non-covalentes entre les polyphénols et les pectines. Etude sur un substrat modèle: la pomme*, 71, 85, 107.
- **Weissermel K, Arpe H-J**, (2003), *Industrial Organic Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim.
- **Wells P.N.T, Bullen M.A, Follet D.H, Freundlich H.F, James J.A**, (1963), *Ultrasonics*, 1, 106-110.

(Y)

- **Yaakoubi A, Chahlaouil A, Rahmani M, Elyachioui M, Oulhoute Y**, (2009), *Effet de l'épandage des margines sur la microflore du sol*. Agfosolutions. 20 : 1.
- **Yahiaoui O, Lounici H, Abdi N, Drouiche N, Ghaffour N, Pauss A, Mameri N**, (2011), *Treatment of olive mill wastewater by the combinaison of ultrafiltration and bipolar electrochemical reactor processes*, Ecole Nationale Polytechnique Alger, Laboratory BIOGEP, 39.

Références bibliographiques

- **Yahiaoui O, Lounici H, Pauss A, Mameri N**, (2016), *Traitement des margines par un procédé couplant l'Ultrafiltration et un réacteur bipolaire a électrodes en fer planes*. Ecole nationale polytechnique, 5-6.
- **Yalcuk A, Baldon pakdil N, Yaprak Turan S**, (2010), *Performance evaluation on the treatment of olive mill water in vertical subsurface flow constructed wetlands*. *Desalination*, 262: 209-214.
- **Yolaine Bessiere**, (2005), *Filtration frontale sur membrane a mise en évidence du volume filtre Critique pour l'anticipation et le contrôle du colmatage*, Thèse de doctorat de l'université Paul sabatier,12.
- **Yonar T, Yonar G.K, Kestioglu K et Azbar N**, (2005), *Decolorization of textile effluent using homogeneous photochemical oxidation processes*. *Color. Technol.*, 121, 258-264.
- **Yu Yang, Peng Wong, Yuan Liu**, (2010), *Species distribution of fernic hydrolysates in microwave enhanced Fenton-Like process and possible mechanism*, *Journal of hazardous materiels* 178, 293-297.

(Z)

- **Zaier H, Chmingui W, Rajhi H, Bouzidi D, Roussos S, Rhouma A**, (2017), *Physico-chemical and microbiological characterization of olive mill wastewater (OMW) of different regions of Tunisia (North, Sahel, South)*. *Journal of new sciences, Agriculture and Biotechnology*, 48(2), 2897- 2906.
- **Zalaghi A, Kellati S, Moujahid A, Chaouch M, Merzouki M, Bouasria A, El Khanchoufi A**, (2005), *Etude de faisabilite d'un traitement de margines dans la commune rurale D'ain Mediouna (Taounat – Maroc)*. 3^{ème} Journées Internationale des Géosciences de l'Environnement. El Jadida les 8,9 et 10 juin (2005).
- **Zaviska F, Drogut P, Mercier G et Blais J.F**, (2009), *Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: application à la dégradation des polluants réfractaires*, *INRS-Eau, Terre et Environnement, Université de Quebec*, 536.
- **Zawlotzki Guivarch E**, (2004), *Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée " Electro-Fenton"*. Application à la minéralisation des colorants synthétiques. Université de Marne-La-Vallée.
- **Zeman L.L, Zydney A.L**, (1996), *Microfiltration and ultrafiltration, principles and applications*, marcel dekker inc.
- **Zenjari B, El Hajjouji H, Ait Baddi G, Bailly J-C, Nejmeddine A, Hafidi M**, (2006), *Eliminating toxic compounds by compsting olive mill wastewater-straw mixtures*. *Journal of Hazardous Materials*. A 138,433-437.
- **Zenjari I**, (2000), *Etude écotoxicologique des effluents liquides des huileries de la ville de Marrakech, impact sur les milieux récepteurs*. Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences, Université Cadi Ayyad, Marrakech, Maroc. 149 .
- **Zghari B, Benyoucef F, and Boukir A**, (2018), *Impact environnemental des margines sur les eaux d'oued oussefrou: Caracterisation physico-chimique et évaluation par chromatographie gazeuse couplée a la spectrométrie de masse (CPG-SM)*, *American Journal of Innovative Research and Applied Science*, 7(4), 276-291
- **Zhang H, Choi H J, Huang C.P**, (2006), *Treatment of landfill leachate by Fenton's reagent in a continous stirred tank reactor* . *Journal of hazardous materials* B136, 618-623.
- **Zhou H, Smith D.W**, (2001), *Advanced technologies in water and wastewater treatment* *Can. J. Civ. Eng* 28 (suppl 1), 49-66.