

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**  
**Ecole Nationale Polytechnique**



**Département de Génie de l'Environnement**

**Laboratoire des Biotechnologies Environnementales & de Génie des  
Procédés (BIOGEP)**

**Mémoire de projet de fin d'études**

**En vue de l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'Etat en Génie de  
l'Environnement**

**Thème**

**Traitement des margines par un procédé  
couplant l'Ultrafiltration et les Ultrasons**

**CHABNI Dihia**

**Sous la direction de Mr N.MAMERI,**

**Professeur Présenté et soutenue**

**publiquement le 21 juin 2017**

**Composition du Jury:**

**Président de jury : Mr H.GRIB**

**Professeur, ENP**

**Examineur : Mr M. DROUCHE**

**Professeur, ENP**

**Promoteur : Mr N.MAMERI**

**Professeur, ENP**

**ENP 2017**



**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**  
**Ecole Nationale Polytechnique**



**Département de Génie de l'Environnement**

**Laboratoire des Biotechnologies Environnementales & de Génie des  
Procédés (BIOGEP)**

**Mémoire de projet de fin d'études**

**En vue de l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'Etat en Génie de  
l'Environnement**

**Thème**

**Traitement des margines par un procédé  
couplant l'Ultrafiltration et les Ultrasons**

**CHABNI Dihia**

**Sous la direction de Mr N.MAMERI,**

**Professeur Présenté et soutenue**

**publiquement le 21 juin 2017**

**Composition du Jury:**

**Président de jury : Mr H.GRIB**

**Professeur, ENP**

**Examineur : Mr M. DROUCHE**

**Professeur, ENP**

**Promoteur : Mr N.MAMERI**

**Professeur, ENP**

**ENP 2017**

# *Dédicaces*

*Je dédie ce travail aux deux personnes m'étant les plus chères au monde, mes parents. Pour leur soutien infaillible et tous les sacrifices consentis.*

*A ma sœur Lamia*

*A mon frère Yacine*

*A la mémoire de mon grand-père Ali*

*A Mani et Mina*

*A mes tantes et oncles*

*A tous mes cousins*

*Les deux familles CHABNI et KADRI*

*A mes copines Katia, Malika, Meriem, Imane, Chiraz, Lamia, Kahina et*

*Kamelia*

*A toute ma promotion GE*

*A tous mes amis*

*A toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail*

*Dihia*

# *Remerciements*

Ce travail a été réalisé au laboratoire des biotechnologies environnementales et génie des procédés du département de Génie l'Environnement de l'Ecole Nationale Polytechnique et a été effectué sous la direction de Monsieur Nabil MAMERI., professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique.

Mes vifs remerciements s'adressent tout particulièrement à mon directeur de mémoire, professeur Nabil MAMERI, pour sa disponibilité, ses conseils avisés et pour m'avoir transmis sa passion pour le domaine des procédés de traitements des rejets liquides. Je ne vous serez jamais assez reconnaissante de m'avoir permis, depuis le début de mon cursus, d'explorer une telle thématique, qui deviendra sans aucun doute l'objet de ma carrière.

Ma gratitude à Madame Radia CHEMLAL pour son aide précieuse depuis mon arrivée au laboratoire, et de me faire bénéficier de son expérience, sa compétence et la motivation apportée durant la réalisation de ce mémoire.

Monsieur Hocine GRIB Professeur à l'ENP me fait un grand honneur en présidant ce jury de mémoire, qu'il me soit permis de lui exprimer ma profonde gratitude.

Je suis très honorée de compter parmi les membres du jury Madani DROUCHE qu'ils trouvent ici mes profonds remerciements.

Mes remerciements et profondes reconnaissances s'adressent également à toute l'équipe du laboratoire notamment (Hanane HAMADOU, Leila BENSADALLAH, Mustapha OUADEH, Mohammed KHERAT, Mustapha BOUHENA, M'Hamed HARITI et Selma), qui ont fait pour que ce travail se passe dans une agréable ambiance.

Une pensée sincère à Malika ZOUAOUI et Houda BOURKAIB, vous qui deviennent des sœurs et sont toujours disponibles pour un coup de main, Un grand Merci.

Enfin je ne remerciais jamais assez, mes chers parents qui ont tous fait pour en arriver là, ainsi que mes adorables sœur et frère Lamia et Yacine.

Enfin je tiens à remercier tous les enseignants du Département Génie de l'Environnement, à l'Ecole Nationale Polytechnique auxquels je dois ma formation d'ingénieur.

## ملخص :

الهدف من هذا العمل هو معالجة نفايات مصانع زيت الزيتون عن طريق عمليتين ما فوق الترشيح بوصفه المعالجة الاولى و ما فوق الموجات الصوتية بوصفه المعالجة النهائية

هذه النفايات مثلت تركيز 234 غ/ل من الطلب على الاوكسجين الكيميائي قبل المعالجة . طريقة ما فوق الترشيح سمحت تخفيضه الى 9100ملغ /ل. الناتج من هذه العملية تمت معالجته بتقنية الموجات ما فوق الصوتية.

**الدالة الكلمات** : ما فوق الترشيح ; النفايات; غشاء; ما فوق الموجات الصوتية

## ABSTRACT:

The purpose of this work is the treatment of the olive waste water by combination of two physicochemical processes : Ultrafiltration as pretreatment and Ultrasonics as a refining process.

The COD yield of the olive oil waste water was about 234 g O<sub>2</sub> / l. Ultrafiltration has led to a permeate COD of the order of 9100 mg O<sub>2</sub> / l. A portion of the permeate was treated with Ultrasound. An optimization of the operating conditions in continuous mode, made it possible to achieve a reduction in COD rate, it's about 97%.

**Key Words:** Ultrafiltration; olive mill waste water; Membranes; Ultrasound.

**Résumé :**

Le but de ce travail est le traitement des margines par la combinaison de deux procédés physico-chimiques : Ultrafiltration comme prétraitement et Ultrasons comme procédé d'affinage.

Les margines présentaient une DCO de l'ordre de 234 g O<sub>2</sub>/l. L'ultrafiltration a conduit à un perméat d'une DCO de l'ordre de 9100 mg O<sub>2</sub>/l. Une partie du perméat a été traitée par un sonde Ultrason. Une optimisation des conditions opératoires en mode continu a permis d'atteindre un taux de réduction de la DCO de l'ordre de 97%.

**Mots clés :** Ultrafiltration ; Margines ; Membranes ; Ultrasons.

## **TABLE DE MATIERES:**

### **LISTE DES TABLEAUX**

### **LISTE DES FIGURES**

### **LISTE DES ABREVIATIONS**

<b>Introduction générale.....</b>	<b>13</b>
-----------------------------------	-----------

## **PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE**

### **Chapitre I : Généralités sur les margines**

1. Généralités sur l'huile d'olive .....	18
2. Les margines.....	20
2.1. Origine des margines .....	20
2.2. Définition des margines .....	20
2.3. Caractérisation et composition des margines .....	22
2.3.1. Caractérisation minérale .....	22
2.3.2. Caractérisation organique.....	22
2.3.3. Caractérisation microbiologique.....	23
3. Problématiques des margines d'olive .....	23
3.1. Pollution de l'eau.....	24
3.2. Pollution des sols .....	24
3.3. Pollution de l'air .....	24
4. Technologies de traitement des margines.....	24
4.1. Procédés physiques .....	26
4.1.1. Processus Thermique .....	26
4.1.2. Techniques membranaires.....	27
4.2. Procédés chimiques.....	29
4.3. Procédés biologiques .....	30
4.4. Procédés d'oxydation avancée .....	32
4.5. Procédés combinés .....	33



5. Valorisation des margines .....	34
5.1. Production de biogaz .....	35
5.2. Utilisation des margines comme fertilisant .....	35
5.3. Récupération de quelques composants .....	35

## **Chapitre II : Les procédés d'oxydation avancée: Ultrasons**

1. Définition des procédés d'oxydation avancée .....	38
2. Ultrasons et Sonochimie .....	39
2.1. Définition et domaines d'application des US .....	39
2.2. Principes fondamentaux .....	41
2.3. Production des ultrasons .....	42
2.3.1. Transducteurs électromécaniques .....	42
2.3.2. Réacteurs sonochimiques .....	42
2.3.2.1. Les bacs .....	42
2.3.2.2. Les sondes .....	42
3. Application des ultrasons au traitement d'effluents .....	45

## **Chapitre III: Les procédés de séparation membranaires: Ultrafiltration**

1. Les procédés de séparation membranaires .....	49
2. Les procédés membranaires à gradient de pression .....	50
3. Définition d'une membrane .....	51
4. Classification des membranes .....	53
4.1. Type de structure .....	53
4.2. Matériel de fabrication .....	54
4.3. Diamètres des particules retenues .....	55

5.Caractéristiques des membranes .....	57
6.Configuration des modules.....	58
7.Mise en œuvre des membranes.....	61
8.Ultrafiltration.....	62
9.Loix de transfert dans l'ultrafiltration.....	63
10.Phénomène de polarisation.....	65
11.Phénomène du colmatage .....	65
12.Avantages et inconvénients .....	66
13.Les opérations de nettoyage des membranes .....	67

## **PARTIE EXPERIMENTALE**

### **Chapitre IV: Matériels et Méthodes**

1.Caractérisation des margines .....	73
1.1.Provenance, prélèvement et conditions de stockage .....	73
1.2.Appareillage et méthodes d'analyses des margines .....	73
2.Méthodes de traitement .....	78
2.1.Par filtration.....	78
2.2.Par US .....	78
2.3.Par UF .....	79

### **Chapitre V: Résultats et Discussions**

1.Caractéristiques physico-chimiques des margines .....	84
2.Traitement des margines par US .....	87
3.Traitement des margines par UF .....	88
4.Traitement des margines par UF et US .....	97
<b>Conclusion générale</b> .....	99
<b>Références bibliographiques</b> .....	102
<b>Annexes</b> .....	110

## **LISTE DES TABLEAUX**

<b>Tableau I.1</b> : Composition des margines.....	21
<b>Tableau I.2</b> : Les principaux composants des margines.....	23
<b>Tableau III.1</b> : Comparaison des différentes techniques séparatives à membrane.....	51
<b>Tableau III.2</b> : Les produits utilisés lors du nettoyage chimique des membranes.....	69
<b>Tableau V.1</b> : Caractérisation des margines brutes .....	84
<b>Tableau V.2</b> : Caractérisation des margines après Ultrafiltration.....	96
<b>Tableau V.3</b> : Caractérisation des margines après Ultrafiltration et Ultrasons .....	97

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure I.1</b> : l'extraction d'huile d'olive.....	18
<b>Figure I. 2</b> : Processus d'extraction de l'huile d'olive .....	19
<b>Figure I.3</b> : Conséquences environnementales des rejets de margines dans le milieu naturel.....	25
<b>Figure I.4:</b> Différentes filières de valorisation des margines .....	36
<b>Figure II.1</b> : Différents procédés d'oxydation avancée.....	39
<b>Figure II.2</b> : Classification et utilisations des ultrasons.....	40
<b>Figure II.3:</b> Schéma d'un bac à ultrasons.....	43
<b>Figure II.4</b> : Montage d'une sonde ultrasonore.....	43
<b>Figure II.5</b> : Effets induits par ultrasons .....	44
<b>Figure II.6</b> : Evolution d'une bulle de cavitation.....	45
<b>Figure III.1</b> : Détermination du seuil de coupure d'une membrane M5 .....	52
<b>Figure III. 2</b> : Procédé de séparation membranaire tangentiel .....	53
<b>Figure III.3</b> : Schéma d'une membrane organique plane et asymétrique .....	55
<b>Figure III.4</b> : Les domaines d'application des procédés membranaires .....	56
<b>Figure III.5:</b> schéma du module plan Ray-Flow X 100 (Orelis).....	58
<b>Figure III.6</b> : Schéma du module spiral .....	59
<b>Figure III.7:</b> Module tubulaire .....	60
<b>Figure III.8</b> : Module fibres creuses.....	61
<b>Figure III.9</b> : Ecoulement frontal.....	61
<b>Figure III.10</b> : Ecoulement tangentiel .....	62
<b>Figure III.11</b> : représentation schématique de la procédure de rétro lavage .....	67
<b>Figure III.12</b> : Efficacité comparée des rétro lavages en nettoyage chimique.....	68
<b>Figure IV:</b> Dispositif d'Ultrasons utilisé.....	79
<b>Figure IV.2:</b> procédé d'ultrafiltration sans recyclage du perméat .....	82
<b>Figure V.1:</b> Evolution de la DCO des margines traitées par les US.....	88
<b>Figure V.2</b> : Evolution du flux d'ultrafiltration en fonction de la pression pour différentes vitesses de recirculation.....	89
<b>Figure V.3</b> : Effet de la vitesse tangentielle sur le flux de perméat.....	90
<b>Figure V.4:</b> variation du cout global de l'opération de l'ultrafiltration en fonction de la vitesse de recirculation pour différentes pressions opératoires .....	92
<b>Figure V.5</b> : Evolution du taux de rejet observé en fonction du temps.....	93
<b>Figure V.6</b> : évolution du flux de perméat en fonction de la pression transmembranaire avant et après ultrafiltration des margines .....	94

## **LISTE DES ABRÉVIATIONS**

**pH** : Potentiel d'Hydrogène

**DCO** : Demande Chimique en Oxygène

**DBO** : Demande Biologique en Oxygène

**PT** : Polyphénols totaux

**MES** : Matière en Suspension

**MS** : Matière sèche

**UF** : Ultrafiltration

**OI** : Osmose Inverse

**NF** : Nanofiltration

**MF** : Microfiltration

**POA** : Procédés d'Oxydation avancées

**HO°** : Radicaux Hydroxyles

**US** : Ultrasons

**J<sub>v</sub>** : Flux de perméat

**U** : Vitesse de recirculation

**ΔP** : Pressions transmembranaire

# **Introduction Générale**

Les pays du bassin méditerranéen sont les plus touchés par le problème de la pollution de l'environnement occasionnée par la production annuelle d'effluents d'huileries d'olives (margines) qui dépasse les 30 millions m<sup>3</sup>. Dans le but de faire face à ce grand phénomène des recherches scientifiques au niveau de ces pays se multiplient dans un objectif précis, celui de participer à la réduction des conséquences néfastes dues au déversement direct de ces effluents dans le milieu naturel.

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

La grande variété des composantes trouvées dans les margines nécessitent des technologies différentes de traitement pour éliminer les agents polluants ayant des effets nocifs sur l'environnement. Divers procédés sont applicables tels que les traitements biologiques (aérobies, anaérobies) [1], traitements physico-chimiques (coagulation/floculation, filtration sur membrane...) [2] et traitements thermiques (incinération, évaporation,...) [3].

L'objectif de cette étude est de proposer une technique à appliquer au traitement des margines et qui présentent à la fois un intérêt économique et environnemental. La comparaison des résultats obtenus suite au traitement des margines par des procédés physico-chimiques montre qu'il est envisageable d'améliorer le taux d'élimination de la charge polluante des margines par application des procédés de séparation physique, des procédés d'oxydation avancée ou par le couplage des deux types des procédés.



## Introduction Générale

---

Dans notre travail on va traiter les margines par le couplage d'un procédé membranaire « l'Ultrafiltration » au procédé d'oxydation avancée « les Ultrasons ».

Mon travail, s'est articulé sur les deux parties suivantes :

**1. Partie théorique** : se divise en trois chapitres :

- ❖ Chapitre I : a porté sur quelques données bibliographiques concernant la production des margines, l'évaluation de leur problématique et les différents procédés de traitement et de valorisation de ces effluents.
- ❖ Chapitre II : présentation des techniques d'oxydation avancée POA, plus particulièrement les ultrasons (la sonochimie).
- ❖ Chapitre III : présentation des techniques de séparation membranaire, notamment l'ultrafiltration.

**2. Partie expérimentale** : cette partie est divisée en deux chapitres :

- ❖ Chapitre IV : consacré aux différentes méthodes expérimentales employées au cours de cette étude, le matériel et les produits analytiques utilisés.
- ❖ Chapitre V : a été consacré à la présentation et l'interprétation des résultats expérimentaux du traitement des margines par les Ultrasons, l'Ultrafiltration et le couplage de ces deux procédés.

Enfin, une conclusion générale et des recommandations sont énoncées.

# **Partie**

# **Théorique**

# **Chapitre I**

## **Généralités sur les margines**

## 1. Généralités sur l'huile d'olive

L'huile d'olive vierge peut être considérée comme le jus de fruit d'olive directement consommable, obtenue par des procédés mécaniques et physiques et dans des conditions appropriées pour ne pas altérer l'huile. Pour cela l'industrie d'huile d'olive est une activité économique importante de plusieurs pays, particulièrement, ceux du bassin méditerranéen.

La production de l'huile d'olive est basée essentiellement sur trois techniques d'extraction : [4]

- ❖ La méthode traditionnelle dite par pressage ou discontinue qui traite 8 à 10 tonnes d'olives par jour.
- ❖ La méthode moderne dite par centrifugation ou continue qui traite 30 à 32 tonnes par jour.
- ❖ Le procédé à deux phases dit « écologique ».

Les opérations de base communes à chaque technique sont les suivantes : [5]

- a) Opérations de réception : ce sont les opérations préliminaires de nettoyages, de lavages et de stockage des olives pour les préparer à la suite du procédé.
- b) Opérations de broyage et d'extraction : elles se résument essentiellement dans :
  - Le broyage : vise à faire éclater la drupe pulpeuse gorgée d'huile, le concassage du noyau et l'écrasement de l'amande contenu. Cette opération s'effectue à l'aide des moulins (en pierre de marteaux ou disques).
  - Le malaxage : c'est une opération qui permet de donner à la pâte une bonne homogénéité. Elle se fait à température appropriée qui favorise la séparation d'huile.
  - La séparation des phases, grasse (huile), solide (grignons) et aqueuse (eaux de végétation) : cette étape nécessite l'ajout de l'eau chaude.

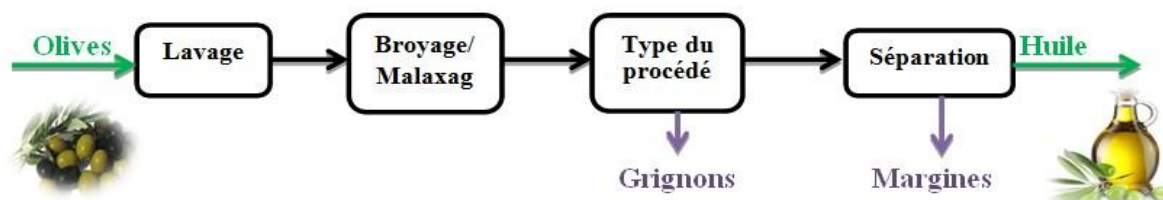


Figure I.1 : l'extraction d'huile d'olive

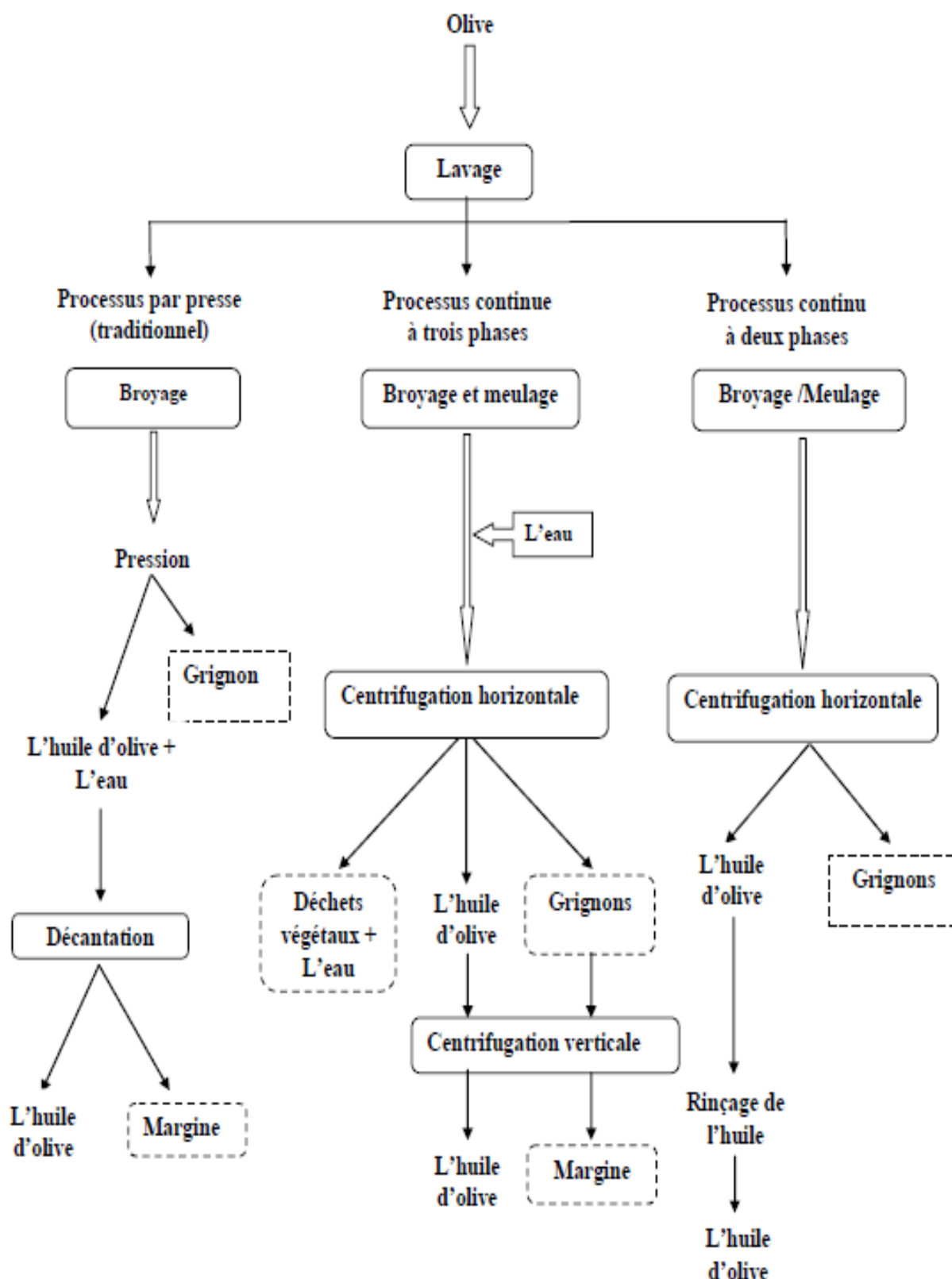


Figure I. 2 : Processus d'extraction de l'huile d'olive [6]

## 2. Les margines

### 2.1. Origine des margines

Lors du processus de production de l'huile d'olive deux sous-produits sont engendrés :

- ❖ Un résidu liquide nommé « margine » ou « eau de végétation ».
- ❖ Un résidu solide appelé « grignon » formé de pulpe et de noyaux et en cas de système à deux phases, il y a production de grignon humide.

L'ensemble des déchets liquides « les margines » est constitué des :

- ❖ Eaux de lavage du fruit : la quantité utilisée varie entre 80 et 120 litre par tonne d'olive et qui dépend du type de produit qui arrive de la campagne. Elles sont constituées de particules de poussière ou de terre, ainsi que des petites quantités de matière grasse (MG) [7].
- ❖ Eaux de rinçage des trémies de stockage.
- ❖ Eaux de végétation de l'olive elle-même, tel que, 40 à 50% d'eau provient du fruit d'olive [8].
- ❖ Eaux de nettoyage d'huile : Elles représentent l'ensemble des déchets aqueux contenu dans l'huile d'extraction et de l'eau chaude ajoutée. Ce déchet est incorporé traditionnellement au déchet liquide généré lors de l'extraction dans le premier pressoir ou le premier décanteur et l'ensemble constituant la margine. Dans les huileries fonctionnant avec le système continu à 2 phases, ces eaux constituent le seul déchet liquide existant, étant donné qu'il n'y a pas production de margine au cours de l'extraction.
- ❖ Eaux ajoutées au cours du malaxage.

### 2.2. Définition des margines

**Les margines** appelés aussi **Olive Oil Mill Wastewater (OMW)** sont des effluents liquides générés par l'extraction de l'huile d'olive. Généralement, 40 à 50% de ces eaux proviennent du fruit (eau de végétation), le reste de l'eau est ajoutée pendant la trituration [9].

Les margines sont des eaux très polluantes, fortement chargées en matière organique et affectent particulièrement la qualité des eaux dans lesquelles elles sont déversées et caractérisées par une couleur brune noirâtre due à la présence des polyphénols.

La margine est nauséabond, d'aspect trouble et d'une odeur spécifique d'huile d'olive. Elle est caractérisée par un pH acide et une très grande conductivité électrique [10].

Ces caractéristiques physico-chimiques sont assez variables en fonction des conditions climatiques, de la variété des oliviers, de la qualité des olives, du degré de maturation des fruits, du temps de conservation et de la procédure d'extraction [10], [11].

Le tableau (I.1) ci-dessous présente les principaux éléments contenus dans les margines pour les deux systèmes d'extraction (en continu et en discontinu) :

paramètres	Système d'extraction	
	Discontinu	Continu
pH	4,5 à 5	4,7 à 5,2
Conductivité électrique (5mS /cm)	16	8
Demande Chimique en Oxygène DCO (g/l)	120 à 130	45 à 60
Demande Biologique en Oxygène DBO <sub>5</sub> (g/l)	90 à 110	35 à 48
Matière en Suspension MES (g/l)	1 à 2	6 à 9
Matière Sèche MS (g/l)	120 à 170	50 à 60
Matière volatil MV (g/l)	88 à 105	44 à 55
Principaux éléments (mg/l)		
Phosphore :P	1.100	96
Potassium :K	7.200	1.200
Calcium :Ca	700	120
Magnesium :Mg	400 à 6.000	48
Sodium : Na	900	45
Fer :Fe	70	15
Substances organiques (g/l)		
Sucres totaux	20 à 80	10
Substances azotées	5 à 20	2,8
Acides organiques	5 à 10	-
Polyalcools	10 à 15	1,1
Pectines-mucilages et tannins	10 à 15	3,7
Polyphénols	10 à 24	5
Graisses	0,5 à 1	3 à 10

**Tableau I.1** Composition des margines [12]

### 2.3. Caractérisation et composition des margines

Les margines peuvent être considérés comme des complexes chargés en matières organique et minérale. Leur composition massique est de 83 à 96% d'eau, 3.5 à 15% de matière organique et 0,5 à 2% de sels minéraux [13].

#### 2.3.1. Caractérisation minérale

Les margines contiennent des quantités significatives de sels minéraux [14], dont 80% sont solubles (phosphates et chlorures) et 20% insolubles (carbonates et silicates). Les éléments les plus représentatifs sont le potassium (47%), les phosphates (14%) et le sodium (7%) [15]. Ces valeurs montrent que les margines peuvent être utilisées comme fertilisants des terres agricoles.

#### 2.3.2. Caractérisation organique

La matière organique des margines comprend l'huile (1 à 14%), les polysaccharides (13 à 53%), les protéines (8 à 16%), les acides organiques (3 à 10%), les polyalcools (3 à 10%) et les polyphénols qui représentent 2 à 15% ce qui correspond à une concentration de 10 g/l [12] [16] [17].

Les margines d'olive ont un pouvoir polluant très important avec une demande biologique en oxygène (DBO) de 12 à 63 g/L et une demande chimique en oxygène (DCO) de 80 - 200 g/L [18]. Ces valeurs sont 200 à 400 fois supérieures à celles des eaux municipales [18]. Cette composition résulte de la destruction des tissus de l'olive au cours de la trituration et de l'extraction de l'huile [18].

Les glucides sont essentiellement représentés par la cellulose et les pectines. De nombreux travaux ont montré que les margines sont très riches en sucres simples, en particulier : le raffinose, le saccharose, l'arabinose, la xylose, le mannose et le fructose [19].

La fraction azotée est principalement représentée par les protéines. Tous les acides aminés ont été identifiés dans les margines. Les plus abondants sont l'acide aspartique, l'acide glutamique et l'arginine. Les principaux acides organiques rencontrés sont les acides formique, oxalique, lactique, malique, oléique, palmitique et citrique [20].

Les composés phénoliques sont des substances organiques cycliques très variées. Selon **Jail et al** [21], leur solubilisation dans l'huile est inférieure à celle dans les eaux de végétation, ce qui explique leur concentration élevée dans les margines. Selon **Céline et al** [22], ces composés ont une structure variable. Ils proviennent de l'hydrolyse enzymatique des glucosides et des esters de la pulpe des olives au cours du processus de l'extraction.



Le tableau (I.2) représente la composition essentielle des margines en eau, matières organiques et matières minérales.

Composants		Pourcentage (%)
Eau		83,4
Matières organiques (14,8%)	❖ Matières grasses	0,02 – 1
	❖ Protéines	1,2 - 2,4
	❖ Glucides	2,0 - 8,0
	❖ Autres	0,5 -1,5
	❖ Polyalcools	1,0 - 1,5
	❖ Pectines, gommes, Tannins	0,5 -1,5
	❖ Glucosides	Traces
Matières minérales (1,8%)	❖ Carbonates	21
	❖ Phosphates	14
	❖ Sels potassiques	47
	❖ Sels sodiques	7
	❖ Autres	7

**Tableau I.2:** Les principaux composants des margines [8]

### 2.3.3. Caractérisation microbiologique

Les études microbiologiques effectuées sur plusieurs échantillons de margines ont confirmé l'absence totale de micro-organismes pathogènes. Des analyses microbiologiques ont montré que les levures et les champignons sont capables de se développer mieux que les bactéries[23]. Ces micro-organismes supportent la salinité élevée et le pH acide caractéristique de ces effluents et résistent plus que les bactéries aux substances phénoliques. On y trouve *Phanerochaete chrysosporium*[24], *Pleurotus ostreatus* [25] ,*Lactobacillus plantarum* [26].

### 3. Problématiques des margines d'olive

Les margines sont considérées parmi les effluents les plus polluants des industries agroalimentaires ; lorsqu'elles sont déchargées dans la nature sans aucun traitement préalable, elles causent de sérieux dégâts environnementaux. D'ailleurs, **Nefzaoui** [8], rapporte qu'un habitant correspond à 54g de DBO par jour, alors que 1 mètre cube de margines équivaut à la pollution engendrée par 1200 habitants [8]. Leur pouvoir polluant est dû principalement à des causes diverses, leur acidité, leur teneur en matière grasse en composés phénoliques et en matière en suspension.

### 3.1. Pollution de l'eau

Les margines sont extrêmement chargées en matières organiques particulièrement en composés phénoliques qui exercent une activité polluante très élevée.

Le rejet de ces effluents dans les milieux aquatiques entraîne une diminution de la concentration en oxygène dissous. Les composés phénoliques s'oxydent facilement par l'oxygène du milieu, ce qui rend l'environnement irrespirable avec une asphyxie de toute vie aquatique [27]. Ce phénomène entraîne donc une dégradation de la qualité des eaux de surface en inhibant le développement des microorganismes spécialement les bactéries [28]. Par conséquent, la capacité d'autoépuration naturelle serait limitée.

Les margines rejetées dans la nature par épandage sur les sols peuvent aussi poser des problèmes environnementaux. Par ce mode d'élimination d'effluents, les eaux souterraines peuvent être polluées, ce qui affecte la qualité de l'eau potable. L'épandage des margines, très riches en éléments azotés, peut causer une pollution par les nitrates des nappes situées dans la zone ou à proximité de la zone d'épandage.

### 3.2. Pollution des sols

L'épandage directe des margines sur le sol est à l'origine de nuisances diverses [29]. Leur pH acide, leur salinité élevée ainsi que leur abondance en composés phénoliques provoquent la destruction de la microflore du sol et induisent des effets toxiques aux cultures végétales (effets herbicides). Ceci entraîne la stérilisation du sol et le déséquilibre de la symbiose entre la microflore du sol et les plantes [28].

### 3.3. Pollution de l'air

La décharge des margines dans les bassins d'évaporation à ciel ouvert, sur les terres ou dans les eaux naturelles génère des processus de fermentation et l'émission de plusieurs gaz, notamment le méthane, le dioxyde de carbone et le sulfure d'hydrogène. Ce dernier conduit une pollution considérable par les odeurs même à grandes distances, en particulier au cours de la période de trituration des olives. La pollution de l'air a un impact négatif sur les activités économiques en zones touristiques et archéologiques.

Les mauvaises odeurs posent des problèmes de pollution de l'air par le taux élevé d'ammoniacque et d'autres gaz produits lors du traitement de ces effluents. La pollution considérable serait induite en raison de la fermentation anaérobique et de la production de gaz (méthane).

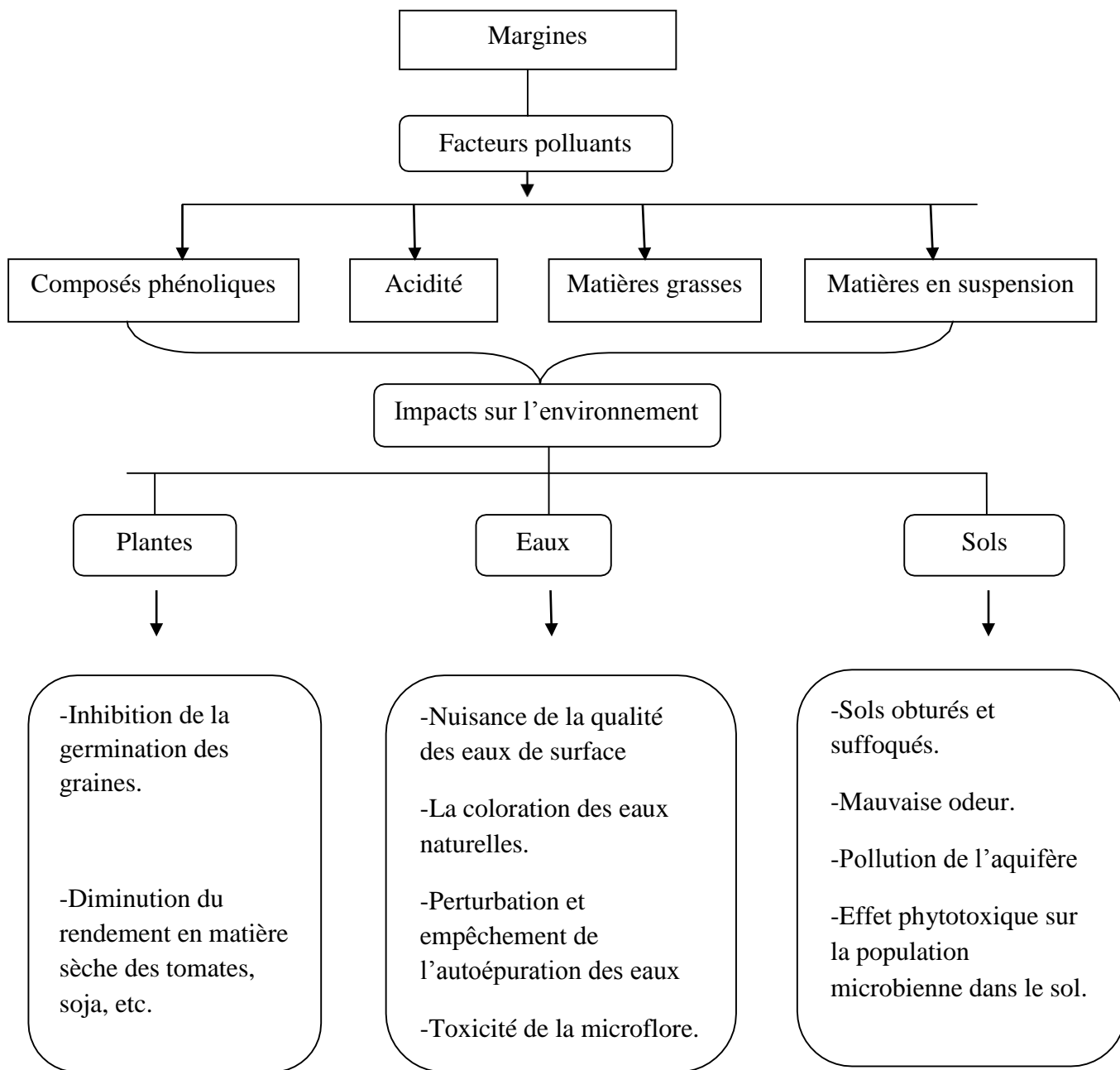


Figure I.3 : Conséquences environnementales des rejets de margines dans le milieu naturel

[30]

#### 4. Technologies de traitements des margines

A partir des années soixante-dix, les margines 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 et technologies de minimisation, de valorisation ou d'élimination de ces effluents.

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

- ❖ Procédés physiques.
- ❖ Procédés chimiques.
- ❖ Procédés biologiques.

#### **4.1.Procédés physiques**

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

##### **4.1.1. Processus thermique**

###### **4.1.1.1.Distillation**

La technique de distillation des margines a été réalisée sur une installation pilote par l'office national d'assainissement de Sfax (ONAS) en 1977 après plusieurs essais au laboratoire. Le procédé adopté est celui de la distillation étagée avec une circulation naturelle pour les deux premiers étages et une circulation forcée pour le troisième. Le taux d'abattement pour les trois étages est de 90% de DCO. Cependant, le distillat est d'une DCO de 10 g d'O<sub>2</sub>/l et le condensât contient des concentrations appréciables en composés volatiles. Par conséquent, un traitement complémentaire est nécessaire au distillat avant son rejet ou sa réutilisation en irrigation.

###### **4.1.1.2.Evaporation naturelle**

L'évaporation naturelle dépend étroitement de la vitesse du vent, du degré d'ensoleillement et de l'humidité de l'air. Ce procédé consiste à stocker les margines dans des bassins de faibles profondeur (0.7 à 1.5 m). Elles sont ensuite séchées pendant plusieurs semaines selon les conditions climatiques. Durant leur séjour dans les bassins d'évaporation, les margines subissent une autoépuration naturelle par une série de processus de fermentation aérobie et anaérobie. Les agents de cette biodégradation sont surtout des levures qui se trouvent à l'origine dans les olives [31].

L'avantage de ces procédés c'est qu'on peut avoir une autoépuration capable de réduire la DBO de la moitié en 2 mois [18].

#### 4.1.1.3.Évaporation forcée

Ce procédé permet d'évaporer d'abord la phase aqueuse des margines et de brûler ensuite la matière organique. Les margines sont nébulisées à l'aide d'une buse spéciale, introduites dans un four où elles seront évaporées. Le résidu solide sera transformé en cendres.

Cette méthode a l'avantage d'utiliser une superficie réduite des bassins d'évaporation et permet de multiplier par 40 à 100 fois la quantité d'eau par m<sup>3</sup> occupé du sol. Tandis que, les huiles et les graisses sont récupérées manuellement. Parmi les inconvénients de cette méthode; le dégagement de mauvaises odeurs et l'importance du coût d'énergie dépensée.

#### 4.1.1.4.Incineration

Ce procédé permet d'évaporer d'abord la phase aqueuse des margines et de brûler ensuite les matières organiques. Ces dernières forment le pouvoir calorifique et cèdent ainsi la chaleur nécessaire à l'incinération. Les margines sont nébulisées à l'aide d'une buse spéciale, et introduites dans un four où elles seront évaporées et le résidu solide sera transformé en cendres avec production de chaleur.

Un système d'incinération a été conçu en 1981 en Italie impliquant la construction d'une usine modulaire pour traiter les margines .Celles-ci subissent une centrifugation, puis une incinération par des échanges thermiques à haute température s'élevant jusqu'à 750-850°C grâce à la condensation des gaz de combustion.

### 4.1.2. Techniques membranaires

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

#### 4.1.2.1.Ultrafiltration (UF)

L'ultrafiltration est un procédé physique de séparation soluté/solvant sur membrane qui s'applique aux solutions aqueuses, sous l'action d'une force hydrostatique n'excédant généralement pas quelques bars. Cette différence de pression assure le tri des divers solutés, par tamisage moléculaire. La taille des molécules retenues par l'ultrafiltration va de 0.002 $\mu$  à 0.1 $\mu$  selon la membrane choisie. L'ultrafiltration est un traitement adapté aux margines qui sont très chargées [32].

#### 4.1.2.2. Osmose inverse (OI)

L'osmose inverse permet de séparer une solution en deux phases : l'une concentrée et l'autre diluée sous une pression allant jusqu'à 80 bar. Des essais de traitement des margines ont été réalisés par cette technique, les margines obtenues étaient limpides et incolores [33].

#### 4.1.2.3. Electrolyse:

L'électrolyse est un procédé électro-membranaire fondé sur la dissociation des molécules ionisées en les transférant à travers des membranes échangeuses d'ions sous l'effet d'un champ électrique. Cette technique est utilisée pour la récupération des composés phénoliques des margines [33].

L'application de ces processus membranaires présente un certain nombre d'avantages [2]:

- Une faible consommation d'énergie.
- Un très haut degré de purification par une meilleure réduction via l'ultrafiltration et une diminution quasi-totale de la charge polluante par osmose inverse.
- Un rétablissement de matières premières sans qu'elles soient contaminées par des agents chimiques [34].
- Possibilité de la récupération des sous-produits de margines d'intérêt commercial.
- Une flexibilité d'exploitation.

Cependant, ces procédés de filtration présentent certains inconvénients tels que [2]:

- Insuffisance de perméabilité et entassement des membranes,
- Formation d'une couche de polarisation sur la membrane qui se traduit par des difficultés de fonctionnement en continu,
- Coûts élevés d'investissements et d'exploitations à cause de la forte teneur des margines en matières en suspension et de la viscosité.

Bien que le problème de traitement des margines soit partiellement résolu par les procédés physiques, certains inconvénients peuvent limiter leur utilisation; notamment l'apparition d'une forte pollution solide à la fin de cette opération et le coût élevé des installations.

## 4.2. Procédés chimiques

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

### 4.2.1. Coagulation-floculation

La coagulation est l'une des méthodes les plus efficaces pour éliminer les matières organiques en suspension et colloïdales. Elle consiste à traiter les margines avec des produits tensioactifs ou certains coagulants. Ce type de traitement reste le plus global et certainement le moins coûteux par rapport à la masse de matières éliminées [35].

Selon **ACHAK et al [36]**, les tests de coagulation-floculation montrent que l'application de sulfate d'aluminium à une dose de 1,5 g/L et à un pH entre 6,31-7,08 permet d'éliminer 40 % de la DCO, 27 % des MES et 41 % des polyphénols, tandis que l'application de la chaux à une dose de 20 g/L permet d'éliminer 43 %, 75 % et 50 % de la DCO, des polyphénols et des MES respectivement. La combinaison d'une dose de 1,5 g/L de sulfate d'aluminium et de 20 g/L de chaux permet de réduire 70,5 % des MES, 38 % de la DCO, 54 % des polyphénols et 61 % de la coloration.

L'inconvénient majeur de ce traitement réside dans le fait qu'on a un simple transfert de la pollution de l'état soluble à l'état boueux. En plus, la plupart des composés organiques contenus dans les margines sont difficiles à précipiter.

### 4.2.2. Adsorption

L'adsorbant le plus communément utilisé pour éliminer les polluants organiques des eaux résiduaires est le charbon actif. Cependant, il est non seulement une matière relativement chère, mais après saturation, le coût de régénération pour sa réutilisation est élevé.

D'autant plus que l'adsorption sur charbon actif est généralement limitée pour l'élimination des substances non polaires [37]. Ainsi, d'autres adsorbants organiques et inorganiques de substitution ont été étudiés ces dernières années. **Beccari et al [38]** ont montré que le prétraitement des margines par adsorption sur bentonites permet d'obtenir une bonne réduction de la DCO allant jusqu'à 61,6% à pH 6,5.

**Oukili et al [39]** ont utilisé aussi ce processus d'adsorption sur des argiles de Fès. Ils ont obtenu après optimisation du système un taux d'abattement de la DCO de l'ordre de 86%.

Ce même procédé a été réalisé par **Al-Malah et al [18]** sur une argile activée (bentonite jordanienne), les pourcentages d'élimination des polyphénols et de la DCO sont de l'ordre de 81% et 71% respectivement.

Vu la forte charge organique contenue dans les margines, ces procédés chimiques nécessitent généralement l'ajout de grandes quantités de réactifs. Ce qui pose le problème de la production des boues putrescibles et du coût élevé des réactifs.

### **4.3.Procédés biologiques**

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

#### **4.3.1. Traitement par lagunage**

Le principe est basé sur la biodégradation des composés contenus dans les margines par lagunage. Les effluents sont collectés temporairement dans un bassin situé en aval des sites polluants. Un milieu riche en matières organiques est créé dans le bassin et des conditions anaérobies s'y développent. Les matières organiques sont ainsi dégradées sous l'action de micro-organismes et l'on peut aussi obtenir une dénitrification des eaux.

En aval, l'eau obtenue est de qualité physico-chimique acceptable et peut être rejetée dans le milieu naturel. Ce mode de régénération des eaux nécessite par contre des grandes surfaces car les bassins de rétention doivent avoir une faible profondeur [40].

Cette technique a été utilisée pour réduire la charge en matière organique et en composés phénoliques des margines d'huileries situées à proximité de Fès (Maroc) avant que ces eaux ne soient déversées dans un milieu naturel, l'Oued Sebou.



### 4.3.2. Traitement aérobie

Très chargées en matière organique, les margines ne peuvent pas être traitées directement par voie aérobie. Plusieurs auteurs ont recommandé de leur dilution avant le traitement [41] car l'efficacité de ces procédés est notée pour des DCO de l'ordre de 1g/l .

Il existe des microorganismes aérobies (bactéries et champignons) qui peuvent dégrader la totalité des composés poly aromatiques complexes de hauts poids moléculaires comme les lignines, les tanins et les polyphénols [42]. **Mantzavinos et al** [43] ont étudié l'effet du prétraitement aérobie utilisant différentes cultures avant la digestion anaérobie. Ils ont constaté que la vitesse de dégradation anaérobie avec prétraitement aérobie est environ 2.5 à 4.5 plus grande que la dégradation anaérobie sans prétraitement. Ce prétraitement aérobie a permis de réduire la DCO et la concentration des polyphénols respectivement d'environ : 63 à 75% et 65 à 95% pour les différentes cultures utilisées.

### 4.3.3. Traitement anaérobie

La fermentation anaérobie peut être utilisée comme un moyen de traitement et d'exploitation des margines. En effet, la digestion anaérobie des margines offre des avantages significatifs en matière de réduction de la consommation d'énergie et de la production de boues. De plus, elle a révélé des performances élevées en comparaison avec le traitement anaérobie d'autres rejets industriels agroalimentaires. Parmi les avantages de ce type de traitement, on peut citer:

- ❖ Les bactéries anaérobies ont la capacité de transformer en méthane la plupart des substances organiques présents.
- ❖ La demande de nutriments est faible.
- ❖ Les mauvaises odeurs ne sont pas émises.

Le traitement anaérobie des margines comprend plusieurs procédés tels que les digesteurs contact anaérobies [44], le lit de boues à flux ascendant [45] (Upflow Anaérobie Sludge Blanked - UASB) et les lit de boues à filtre anaérobie .

Le problème majeur rencontré lors du traitement anaérobie des margines par la majorité des chercheurs est le démarrage de leurs digesteurs. En effet, la stabilité de ces derniers est très longue si les margines sont très concentrées. Ces problèmes pourraient être épargnés en diluant les margines et en ajoutant l'urée comme source d'azote [46][47] .

#### 4.4. Procédés d'oxydation avancée

##### 4.4.1. Ozonation

L'ozone est certes un oxydant puissant, mais il n'est pas capable d'oxyder complètement la charge organique des margines. **Andreozzi et al [48]**, ont montré que les taux de réduction de la DCO durant l'ozonation, même dans les conditions les plus favorables, ne dépassent pas 20 à 30%.

##### 4.4.2. Procédés électrochimiques

Des études ont été menées sur la possibilité de prétraitement des margines avant de procéder à un traitement biologique. Différents types d'anode ont été utilisés pour le traitement des margines comme : Titane-Tantale- Platine-Iridium(Ti-Ta-Pt-Ir) [49], Titane-Platine (Ti-Pt) [50], des électrodes spéciales parallèles d'aluminium [51], une anode plate parallèle à base du mélange d'oxydes de Titane et Ruthénium[52].

**Cañizares et al [53]**, ont étudié l'oxydation par une anode en diamant qui permet d'atteindre une minéralisation complète de la DCO et COT.

##### 4.4.3. Procédés Fenton

Le procédé Fenton est un procédé convenable au traitement des effluents quel que soit la nature des contaminants. C'est un système économique, caractérisé par sa simplicité et la possibilité d'utiliser des réacteurs agités. En utilisant ce procédé pour traiter les margines, **Rivas et al [54]** ont montré que, pour un excès de peroxyde d'hydrogène, le maximum de réduction de la DCO et du carbone total après 24h, était respectivement, de 70 et 55%. Dans le même cadre, le traitement combiné: Fenton-Electrochimique (électrode en diamant) a permis une minéralisation complète de la charge organique.

#### 4.5. Procédés combinés

##### 4.5.1. UF/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

La combinaison du processus d'ultrafiltration et d'oxydation avancée a été étudiée par **Drouiche et al [55]**. Cette méthode a permis d'atteindre une décoloration complète des margines. Elle est plus efficace que le traitement biologique qui est lent [56], ou l'oxydation par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> seul qui produit seulement 50 % de décoloration [55].

##### 4.5.2. Ultrafiltration et réacteur bipolaire

La combinaison du processus d'ultrafiltration et du réacteur bipolaire a été étudiée par **Yahiaoui et al [57]** pour le traitement des margines.

L'ultrafiltration a été utilisée comme prétraitement et le réacteur électrochimique bipolaire à électrodes en fer comme procédé d'affinage. Une optimisation des conditions opératoires en mode discontinu tels que la densité de courant électrique, le pH, la salinité et le ratio S/V de la surface des électrodes sur le volume du réacteur a permis d'atteindre un taux de réduction de la DCO de l'ordre de 92%.

##### 4.5.3. Combinaison d'oxydation avancée et traitement biologique

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, telle qu'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 et Kalogerakis [43]**, ont comparé l'efficacité du traitement par couplage : O<sub>3</sub>/T.B.aérobie, T.B.aérobie/O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub> seul et T.B.aérobie seul. Ils ont constaté que les meilleurs abattements de la DCO ont été obtenus pour les procédés couplés.

**Khoufi et al [10]**, ont étudié la faisabilité du procédé combiné Electro-Fenton comme une étape de prétraitement suivie d'un traitement biologique anaérobie. Cette combinaison a permis d'éliminer, respectivement, 66,8 et 66,9 % de polyphénols totaux et de DCO. Le rapport DCO/DBO<sub>5</sub> a été diminué de 5,84 à 2,26.

#### 4.5.4. Combinaison de la coagulation et l'oxydation avancée

Une étude du procédé combiné coagulation/oxydation avancée a été faite par **Kestioglu et al** [58] pour le traitement des margines. Cette étude comprend :

- l'acidification des margines jusqu'à  $\text{pH} = 2$ , 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. Les deux coagulants ont donné presque les mêmes résultats : 94-95% de DCO, 90-91% de PT et 99% de solides en suspension.
- l'effluent résultant a été dilué avec différents rapports. Les dilutions ont été précédées par une adsorption par charbon actif granulé. A la fin de cette étape, la DCO a été diminuée d'une façon importante après 24 h.
- l'oxydation avancée par les procédés UV/O<sub>3</sub> et UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Les deux procédés donnent presque le même taux d'élimination de la DCO et PT (99%).

#### 4.5.5. Electrocoagulation combinée à la biométhanisation

Le couplage de ces procédés présente une solution adaptée à l'épuration des margines. La biométhanisation 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 [9].

### 5. Valorisation des margines

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

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

### 5.1. Production de biogaz

L'application du processus de la digestion anaérobie aux margines permet de transformer environ 80% des substances organiques en biogaz (65 à 70% de méthane). Ainsi, la fermentation méthanique permet la dépollution des margines tout en produisant de l'énergie.

**Ergüder et al [59]** 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 57,1 l ( $\pm$  1,5) de gaz méthanique.

### 5.2. Utilisation des margines comme fertilisant

De par leurs teneur élevée en minéraux, les margines peuvent être utilisées comme fertilisants. Selon **Fiestas Ros de Ursinos [12]**, un mètre cube de margines apportent, 3,5 à 11 kg de K<sub>2</sub>O; 0,6 à 2 kg de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et 0,15 à 0,5 kg de MgO par hectare de terrain irrigué.

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

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

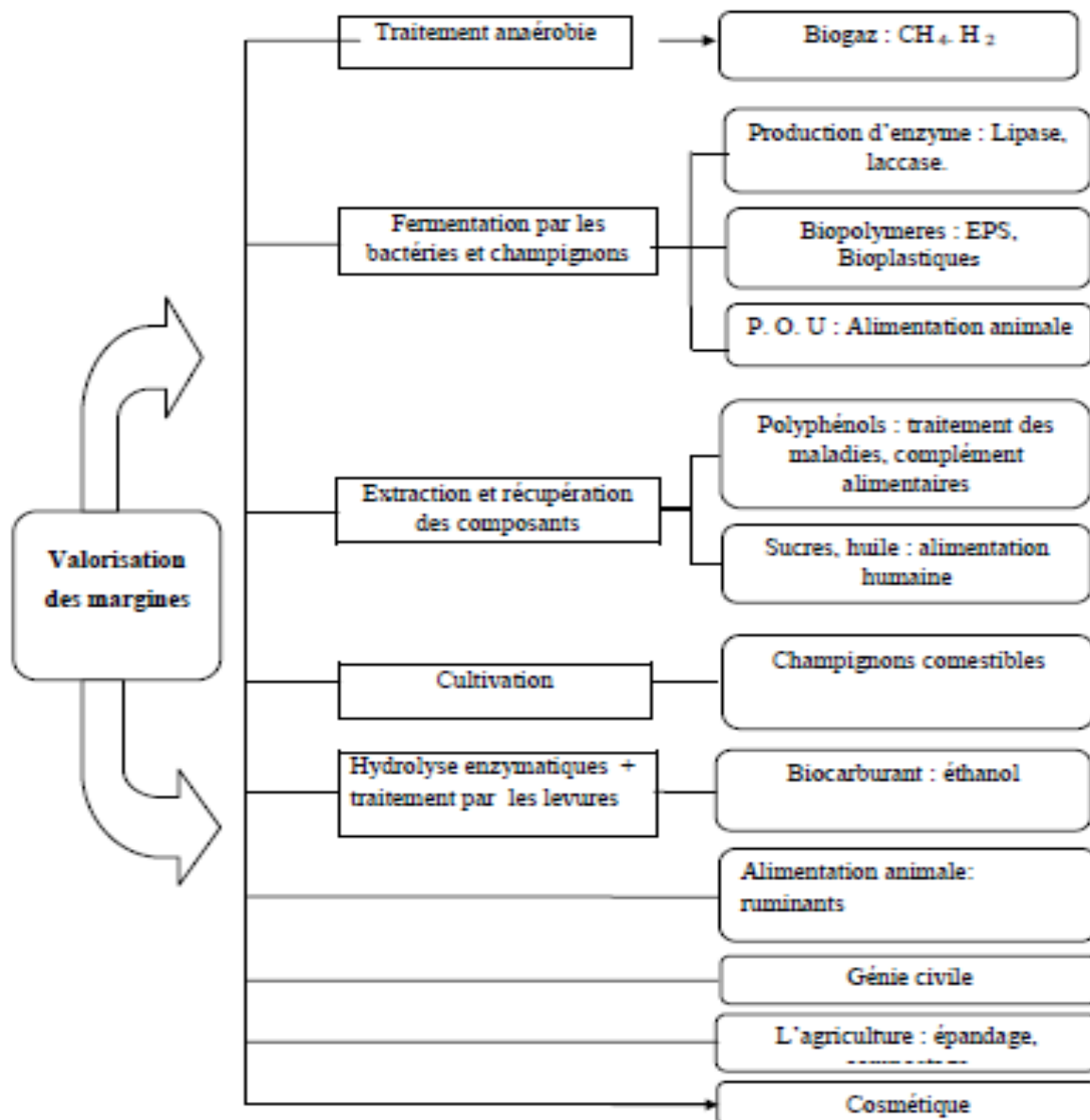
### 5.3. Compostage des margines

La technique consiste à ajouter aux margines toutes sortes de résidus secs, agricoles ou forestiers, et le mélange subit une fermentation aérobie-anaérobie. Ensuite, un séchage partiel et un conditionnement sous forme de pellette sont effectués. Le produit ainsi obtenu est utilisé comme engrais. L'avantage du compost formé à partir des margines est l'absence des micro-organismes pathogènes avec des concentrations élevées en phosphore et en potassium contrairement aux résidus solides urbains.

### 5.4. Récupération de quelques composants

Il s'agit en particulier de la récupération des composés aromatiques, phénoliques et des solutions de glucides [60]. Les phénols et les substances anti oxydantes sont des composés évaluables qui peuvent être utilisés en industries pharmaceutique et cosmétique [18].

**Briante et al [43]**, ont proposé l'utilisation d'un bioréacteur pour la production des antioxydants d'une pureté élevée qui sont ensuite convertis en composés pharmacologiques actifs. **Turano et al [44]**, ont mis au point un système intégré de centrifugation-ultrafiltration qui permet la réduction de la pollution et la séparation sélective de quelques produits utilisables (lipides, sucres et polyphénols).



**Figure I.4:** Différentes filières de valorisation des margines [61].

# **Chapitre II**

**Les procédés d'oxydations avancées :**

**Ultrasons**

Afin d'améliorer les systèmes existants de traitement des eaux usées municipales et industrielles, ou de remplacer les technologies conventionnelles peu efficaces pour l'élimination de contaminants organiques réfractaires, inorganiques et microbiens, les scientifiques se sont intéressés aux POA qui ont vu le jour vers les années 1970. Actuellement, ces procédés sont en pleine expansion dans le domaine des technologies environnementales. La plupart d'entre eux nécessitent en général moins de réactif et sont faciles d'automatisation par comparaison aux autres. De nombreuses études réalisées à l'échelle du laboratoire ont clairement prouvé l'efficacité des POA pour le traitement de divers effluents.

### 1. Définition des procédés d'oxydation avancée

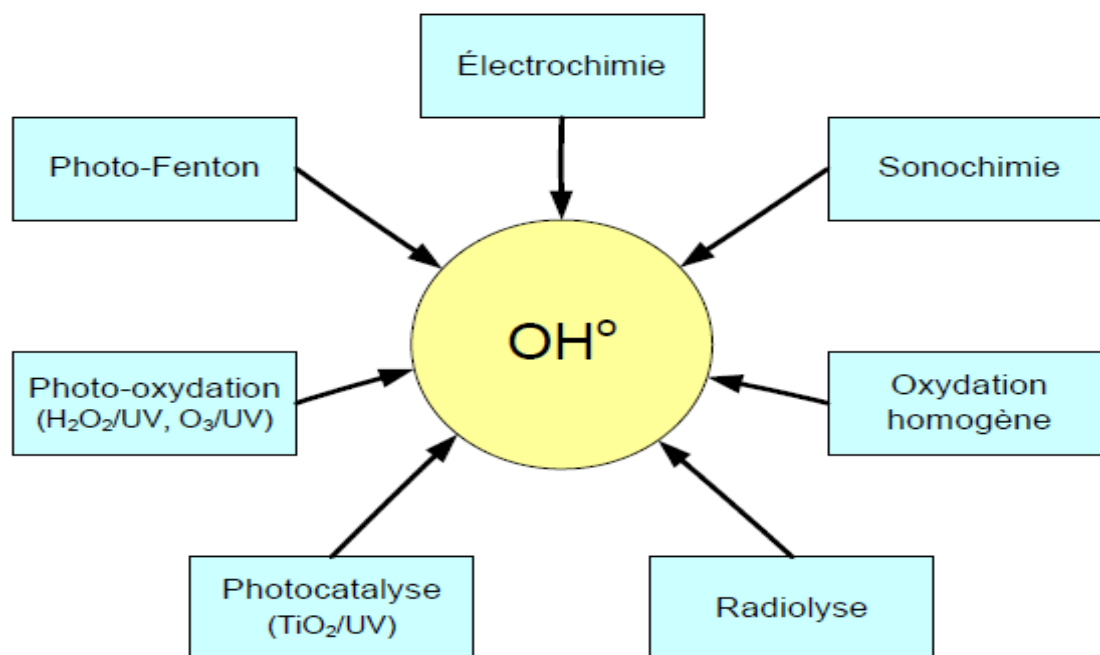
Les POA sont des procédés de traitement oxydatif qui peuvent être regroupés en quatre catégories :

- i) Procédés d'oxydation chimique en phase homogène ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ ).
- ii) Procédés photocatalytiques en phase homogène et/ou hétérogène ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{O}_3/\text{UV}$ ,  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  et  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ).
- iii) Procédés d'oxydation sonochimique.
- iv) Procédés d'oxydation électrochimique.

Ces technologies sont toutes basées sur la production d'entités radicalaires, notamment, les radicaux hydroxyles ( $\text{OH}^\bullet$ ) qui sont des espèces oxydantes les plus puissantes que l'on puisse utiliser dans le domaine du traitement des eaux et des effluents industriels, car ils répondent à un ensemble de critères d'exigence:

- ❖ Ils sont efficaces pour éliminer les composés organiques résistants et les composés inorganiques [62].
- ❖ Ils sont capables de minéraliser complètement les contaminants organiques en  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et sels [63].
- ❖ Ils produisent des sous-produits peu dangereux et n'induisent pas de pollution secondaire [64].
- ❖ Ils ont une vitesse réactionnelle très rapide et sont non sélectifs aux polluants [65].
- ❖ Ils peuvent être utilisés comme un prétraitement des eaux usées ou comme un traitement principal [66].
- ❖ Ils sont simples à manipuler et ne présentent ni toxicité, ni corrosion pour les équipements.





**Figure II.1** : Différents procédés d'oxydation avancée

Ces POA ont été appliqués dans plusieurs secteurs, pour le traitement des eaux de surface et souterraines ,pour l'élimination des odeurs et des composés organiques volatiles[67], la décoloration des eaux [68] [69]la dégradation de produits phytosanitaires et pharmaceutiques [70], le traitement des eaux de piscine , la désinfection des eaux, la production d'eau ultra pure, le traitement des eaux usées industrielles [71] , le traitement de lixiviat d'enfouissement et pour le traitement de boues municipales [72] ,etc. Ces techniques peuvent être employées soit comme technique de prétraitement oxydatif conduisant à des composés facilement biodégradables, soit comme méthode de traitement tertiaire pour l'élimination ou la minéralisation complète des polluants résiduels [73] [74] [75].

## 2. Ultrasons (US) et Sonochimie

### 2.1.Définition et domaines d'application des US [62]

Situés entre le son (16 Hz à 16 kHz) et les hypersons (> 1 GHz), les ultrasons appartiennent à la gamme de fréquence où le son est imperceptible par l'oreille humaine (>16 kHz) .

Deux principaux paramètres permettent de classifier les ultrasons, à savoir la puissance et la fréquence, décrits à la **figure II.2** :

- suivant l'échelle de **fréquence**, le domaine ultrasonore est divisé entre des *ultrasons de basse fréquence* (16 à 100 kHz), des *ultrasons de haute fréquence* (100 kHz à 1000 kHz) et enfin des *ultrasons de très haute fréquence* (supérieure à 1 MHz).
- suivant l'échelle de **puissance**, lorsqu'elle est inférieure à 1 W, ce sont les *ultrasons de faible puissance*. Ici, il n'y a pas d'interaction autre que vibratoire avec la matière et les ultrasons n'induisent pas de modification du milieu qu'ils traversent. Le contrôle non destructif et le diagnostic médical constituent des exemples d'applications de ces types d'ultrasons. Lorsque la puissance ultrasonore est supérieure à 10 W, l'émission ultrasonore est susceptible de modifier le milieu traversé, on est alors dans le domaine des *ultrasons de puissance*. Dans ce cas, par contre, les applications sont destructives.

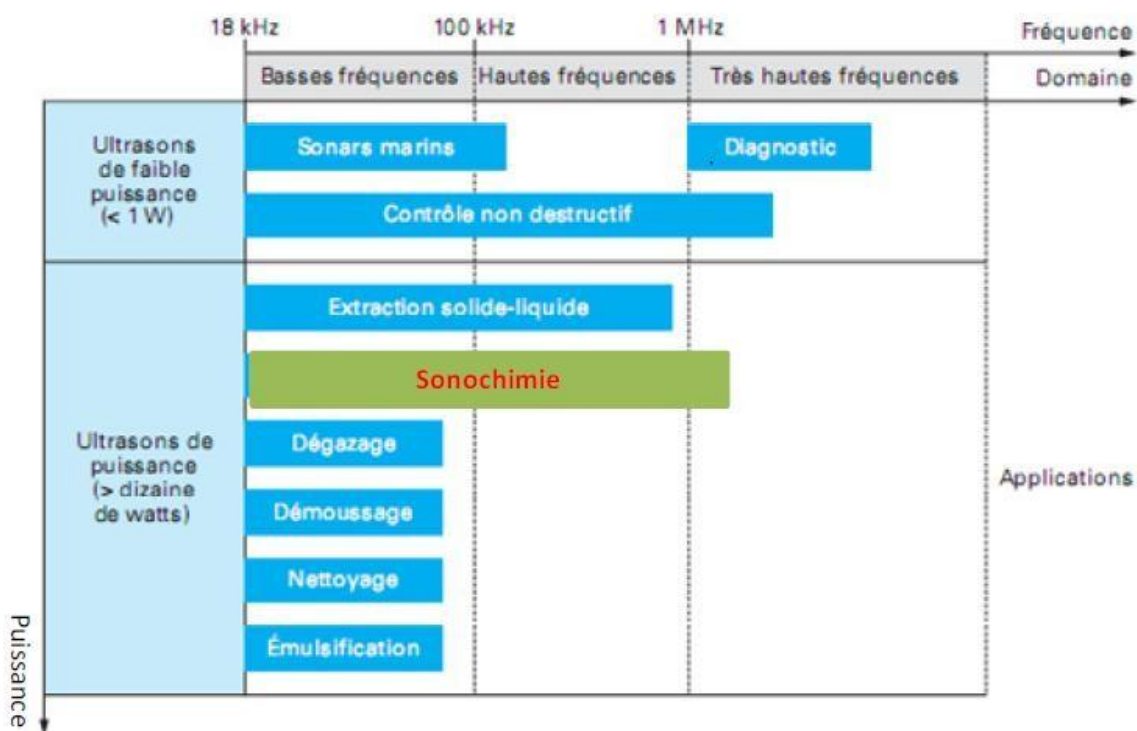


Figure II.2 : Classification et utilisations des ultrasons[76]

L'intérêt des ultrasons réside dans leur aspect non polluant et leur facilité d'automatisation. En milieu aqueux, les ultrasons peuvent agir suivant deux modes d'action, soit par action chimique (indirecte), ou encore par une action physique (directe).

**L'action indirecte**, souvent obtenue à haute fréquence, conduit à la génération de radicaux libres ( $\text{HO}^\bullet$ ,  $\text{HO}_2^\bullet$  et  $\text{O}^\bullet$ ) induite par rupture homolytique de la molécule d'eau ou d'oxygène [77] [78] [79].

L'action directe induite par les ultrasons est également intéressante pour le traitement d'effluents industriels. En effet, les ultrasons génèrent des bulles de cavitation, créant ainsi des micro-jets de liquide et des forces de cisaillement très puissants lors de leur implosion, lesquels sont favorables à une meilleure homogénéisation du milieu réactionnel.

Aussi, les ultrasons peuvent avoir dans l'eau des effets biocides induits par ces phénomènes de cavitation qui brisent les cellules bactériennes [80]. Lorsqu'une bulle de cavitation s'effondre (implosion), cela entraîne une élévation locale de température de plusieurs milliers de degrés (2 000 à 5 000 °C) et une pression de plusieurs centaines d'atmosphère (500 atm). Dans ces conditions extrêmes, des radicaux issus de la sonolyse de l'eau sont alors éjectés dans le milieu où ils vont réagir avec les composés en solution. Les bulles de cavitation agissent alors comme des microréacteurs. En effet, lors du phénomène de cavitation, la destruction/oxydation des polluants peut se faire de deux manières différentes, soit par attaque des radicaux libres, ou soit par pyrolyse. Les mécanismes contrôlant la destruction dépendent de la nature du polluant, mais aussi de l'intensité de la cavitation, soumise elle-même aux conditions opératoires du réacteur sonochimique. Le processus de cavitation utilisé en traitement des eaux est réalisé en utilisant des ondes sonores de fréquences variant entre 16 kHz et 3 MHz.

Dans cette étude, il sera donc question d'appliquer les ultrasons pour résoudre certains problèmes environnementaux notamment la contamination chimique des eaux. Ainsi, on aura recours à la sonochimie qui appartient au domaine des ultrasons de puissance. Pour mieux appréhender les phénomènes qui y prennent place, il convient de présenter en détail les principes de base de cette discipline.

## 2.2.Principes fondamentaux

Les ultrasons sont des ondes vibratoires de compression longitudinale dont la propagation induit à la fois une variation spatiale et temporelle de la pression. Les grandeurs physiques qui les caractérisent sont notamment la fréquence  $f$  (hertz ou cycle par seconde), la longueur d'onde ( $m$ ), la vitesse de propagation ou célérité  $c$  ( $m \cdot s^{-1}$ ), et la puissance  $P$  (W) qui permet de quantifier l'énergie ultrasonore transmise au milieu soumis aux ultrasons.

### 2.3. Production des ultrasons [76]

La génération des ultrasons nécessite un convertisseur d'énergie, d'une forme en une autre. Le transducteur est le système le plus indiqué pour transformer l'énergie électrique en ondes mécaniques de la gamme des ultrasons. Les applications des ultrasons étant très diverses, il n'est pas possible de décrire tous les procédés de génération pour chacune d'elle. Néanmoins, on citera les trois grands types de transducteurs couramment rencontrés, notamment le sifflet acoustique [81] les transducteurs magnétostrictifs et les transducteurs piézoélectriques.

#### 2.3.1. Transducteurs électromécaniques

Ce sont les plus répandus des transducteurs utilisés pour la production des ultrasons. Ils fonctionnent soit par magnétostriction soit par piézoélectricité. Découvert en 1847 par Joule [82], les transducteurs magnétostrictifs utilisent, des matériaux ferromagnétiques (fer, nickel et leurs oxydes ou autres alliages) qui ont la propriété de se déformer lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique externe. Un courant alternatif passant à travers un cylindre ferromagnétique entouré d'un solénoïde induit un champ magnétique qui provoque la contraction et la dilation du matériau. C'est ce qui crée la vibration mécanique à l'origine de l'onde acoustique. L'inconvénient majeur de cet équipement est qu'il ne permet pas de produire des ultrasons allant au-delà de 120 kHz.

#### 2.3.2. Réacteurs sonochimiques

Les principaux types de sonoréacteurs rencontrés à l'échelle du laboratoire utilisés pour la dégradation sonochimique des espèces polluantes sont conçus à base de deux principes différents : les bacs et les sondes.

##### 2.3.2.1. Les bacs

C'est le système le plus répandu car très simple de conception et généralement constitué d'une enveloppe sur les parois de laquelle sont fixés les transducteurs (**figure II.3**). Les diverses configurations de réacteurs basés sur ce concept se différencient essentiellement par leur géométrie.

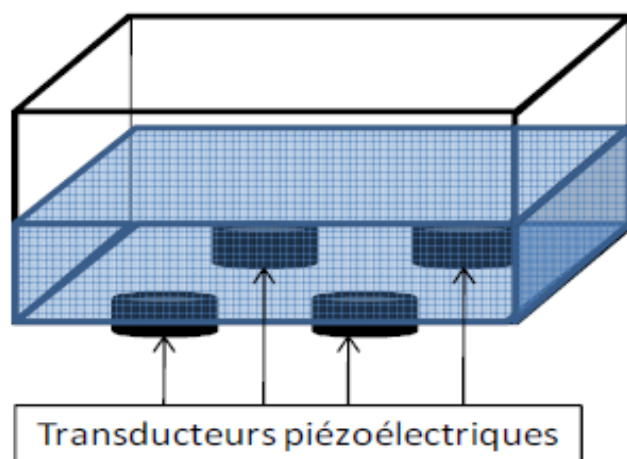


Figure II.3: Schéma d'un bac à ultrasons.

### 2.3.2.2. Les sondes

C'est le système le plus largement utilisé comme réacteur sonochimique, il consiste à immerger l'émetteur dans la solution à traiter. La vibration mécanique émise se propage le long de l'émetteur jusqu'à un embout interchangeable. En fonction de la façon dont l'émetteur est immergé (par-dessus ou par-dessous), le système prend respectivement le nom de sonde à ultrasons (sonotrode) et de cup-horn (**figure II.4**). Le contact est direct ou indirect comme précédemment pour le bac. Un système de double enveloppe pour assurer le contrôle de la température grâce à la circulation d'un fluide est envisageable.

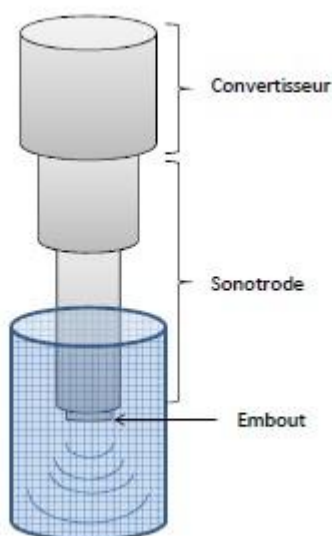
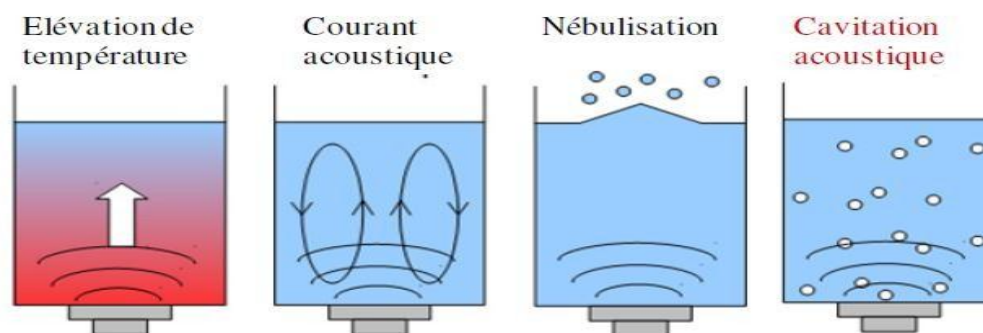


Figure II.4 : Montage d'une sonde ultrasonore

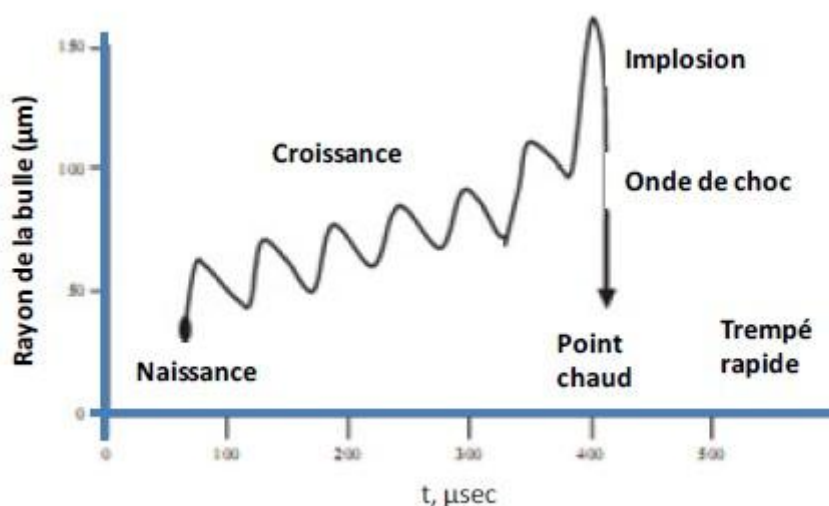
### 2.4.Cavitation acoustique

Des phénomènes physiques et chimiques peuvent être induits lorsque des ultrasons sont émis dans un milieu liquide, résumés par la **figure II.5**. A priori, la dissipation de l'énergie acoustique dans le liquide peut entraîner l'élévation de la température. En plus, cette dissipation crée un gradient de quantité de mouvement, provoquant un mouvement macroscopique du fluide, appelé courant acoustique. Ensuite le phénomène pouvant apparaître seulement à haute fréquence à la surface du liquide, est la fontaine acoustique. Dans ce cas, les ultrasons sont en effet couramment utilisés à des fins de nébulisation. Enfin le phénomène de cavitation acoustique peut aussi apparaître. Contrairement à la cavitation hydrodynamique, on ne cherche généralement pas à éviter ce phénomène dans la plupart des applications ultrasonores industrielles. Etant donné que nous recherchons dans ce travail les effets chimiques induits pour éliminer les polluants organiques, nous nous focaliserons uniquement sur le cas de la cavitation acoustique.



**Figure II.5** : Effets induits par ultrasons

Le phénomène de cavitation acoustique, consiste à trois différentes étapes successives : la naissance, la croissance et l'implosion lorsque la bulle atteint sa taille critique (Suslick, 1990) résumé dans la **figure II.5** suivante :



**Figure II.6 :** Evolution d'une bulle de cavitation

La dégradation des composés chimiques par cavitation acoustique se traduit par trois voies distinctes [83]:

- l'oxydation par radicaux hydroxyle.
- la décomposition pyrolytique.
- l'oxydation supercritique de l'eau.

### 3. Application des ultrasons au traitement d'effluents

Le processus de cavitation dépend de plusieurs paramètres tels que la fréquence ultrasonore, l'intensité, la composition de l'effluent et le type de réacteur. Le phénomène de cavitation repose sur deux composantes essentielles, le milieu liquide et la source de vibrations de haute énergie. Le milieu liquide est nécessaire car la sonochimie est dirigée par la cavitation acoustique se produisant uniquement dans un liquide. La fréquence et l'amplitude des ondes ultrasonores générées par l'émetteur (sonde ultrasonore) sont des paramètres déterminants pour l'efficacité de dégradation des polluants. Les valeurs optimales de fréquence et d'amplitude, afin d'avoir la meilleure efficacité de traitement, dépendent des caractéristiques de l'effluent à traiter (type de polluants, concentration, etc.) ainsi que des conditions opératoires (volume du réacteur, temps de traitement, etc.) [84].

L'objectif, dans le cas du traitement des eaux usées contenant des composés persistants, est de produire un maximum de radicaux libres  $\text{OH}^\circ$ . Des études [78] ont montré qu'à fréquence peu élevée (100 à 20 kHz), l'intensité de la cavitation augmente impliquant alors une plus grande formation de radicaux libres et donc une meilleure efficacité de dégradation des composés à l'intérieur de la bulle de cavitation. *A contrario*, la durée de vie des bulles de cavitation augmente et donc une certaine proportion des radicaux libres formés se recombinent pour former de l'eau et n'ont donc pas le temps d'être efficaces. [85] ont observé une meilleure efficacité des sondes ultrasoniques ayant une grande surface de contact car elles offrent une dissipation énergétique plus uniforme. Les propriétés physicochimiques de l'effluent (pression de vapeur, tension superficielle, viscosité, présence d'impuretés/gaz, etc.) affectent de manière importante les performances du processus sonochimique. En effet, la taille et le nombre des bulles de cavitation produites dépendent des propriétés du liquide. L'idéal est de minimiser la puissance nécessaire au déclenchement du phénomène de cavitation (en modifiant les propriétés physico-chimiques) pour que l'énergie nécessaire à la croissance et à l'effondrement des bulles de cavitation soit maximale, ce qui induirait une augmentation de la pression d'implosion [86] [87]. En outre, la dégradation sonochimique des polluants est plus efficace à faible concentration. Dans le cadre de traitement des eaux usées, s'il semble difficile de modifier leurs propriétés physicochimiques, il est cependant envisageable d'effectuer un traitement préalable afin d'en éliminer une partie. De nombreuses études ont montré l'efficacité des procédés d'oxydation sonochimique pour dégrader certains composés organiques présents dans les eaux usées. BERLAN *et al* [88] ont efficacement éliminé le phénol à la fréquence de 541 kHz en formant par oxydation des composés intermédiaires (hydroquinone et catéchol) puis en attaquant ceux-ci jusqu'à minéralisation complète. De même, [89] ont eu la même approche avec le 4-chlorophénol à 500 kHz conduisant à la formation de sous-produits caractéristiques de l'oxydation par les radicaux libre  $\text{OH}^\circ$  (ex : le 4-chlorocatéchol), suivie d'une dégradation finale ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  et  $\text{HCOOH}$ ).



Dans le but de minimiser cette dépense énergétique, les ultrasons sont très souvent utilisés en synergie avec d'autres procédés. Utilisés en combinaison avec des oxydants chimiques (procédés chimiques), ils contribuent efficacement à la désinfection avec des quantités plus faibles de réactifs et des temps plus courts [90] [91]. Ils permettent de casser certains agrégats et d'éliminer par la suite les microorganismes. Ils permettent de désolidariser les bactéries des solides ou des agglomérats bactériens, lesquels assurent leur protection [92]. Aussi, couplés avec des techniques électrochimiques (procédé sono-électrochimique), ils permettent d'activer la surface des électrodes et d'augmenter considérablement le transfert de matière à l'interface électrode-électrolyte. Aussi, ils permettent d'éliminer les bulles de gaz (notamment O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>) et les impuretés ou débris fixés à la surface des électrodes. Ceci a pour avantage, d'une part, d'éviter l'encombrement des électrodes et, d'autre part, de minimiser la chute ohmique, favorisant ainsi une baisse de la consommation énergétique [79].

# **Chapitre III**

**Procédés de séparation membranaires:**

## **Ultrafiltration**

Au cours de l'histoire du traitement de l'eau, les techniques de filtration ont évolué dans le sens de la mise au point des procédés permettant une filtration de plus en plus fine : de la filtration sur gravier des temps les plus anciens aux cartouches en céramique poreuse stérilisantes mises au point par Pasteur et Chamberland au siècle dernier puis réapparues sur le marché, après la seconde guerre mondiale, sous la forme de cartouches bobinées. La mise au point très récente des techniques séparatives mettant en jeu des membranes a curieusement commencé par les membranes les plus fines d'osmose inverse (OI). Ce n'est qu'au cours de la dernière décennie (à partir de 1970) que sont apparues des membranes moins fines d'ultrafiltration (UF), puis très récemment de nanofiltration (NF).

Ces procédés sont en général appréciés pour leur faible consommation énergétique et leur bonne sélectivité. Les conditions particulièrement douces de fonctionnement, en ce qui a trait aux contraintes de cisaillement, de température et d'absence de changement d'état font partie des avantages de ces procédés.

### **1. Les procédés de séparation membranaires [ 93]**

Les procédés membranaires sont utilisés pour séparer et surtout concentrer des molécules ou des espèces ioniques en solution et/ou pour séparer des particules ou des microorganismes en suspension dans un liquide.

Ces procédés sont basés sur la mise en œuvre des membranes permselectives qui sous l'effet d'une force agissante arrête ou laisse passer des substances entre les deux milieux qu'elle sépare.

La force agissante peut être :

- un gradient de pression : osmose inverse (OI), nanofiltration (NF) , Ultrafiltration (UF) et microfiltration (MF).
- Un gradient de potentiel électrique : Electrodialyse (ED).
- Un gradient de concentration : Dialyse.

Les critères de sélection d'un procédé dépendent des caractéristiques des substances à séparer, de celle de la membrane (dimension, forme, nature chimique, état physique, charge électrique...) et des conditions hydrodynamique.

## 2. Les procédés 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, Ils se distinguent par la taille et le type des espèces qu'ils peuvent retenir.

Parmi ces procédés on trouve:

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

Ces procédés membranaires 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 [94] [95].

Le choix se fait tout d'abord par rapport à la séparation réaliser. 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, température) et du domaine d'utilisation (stérilisation, agrément...) et que le coût soit compatible avec la valeur ajoutée du produit.

Le **tableau III.1** ci-dessous, 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.

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 ( $M \geq 300$ 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

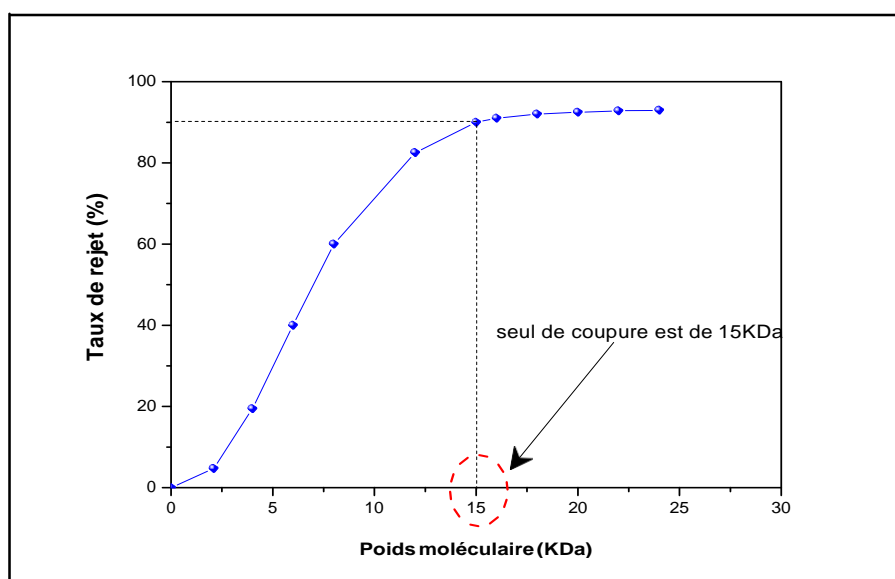
**Tableau III.1** : Comparaison des différentes techniques séparatives à membrane[94].

### 3. Définition d'une membrane

La membrane est définie comme une barrière séparant deux compartiments et permettant le passage préférentiel d'au moins une espèce parmi les autres sous l'action d'une force de transfert chimique (concentration ...) ou physique (pression). En général, les constituants qui sont plus petits que les pores de la membrane sont capables de passer à travers sous l'effet d'une pression appliquée tandis que les substances et les molécules de taille plus importante sont retenues. La technologie de la filtration sur membrane peut être appliquée pour la séparation

fluide / fluide ou particules / fluide en vue de récupérer les espèces valorisables (eau, lactose, sels minéraux...). Les membranes ont des structures poreuses ou denses permettant de laisser passer de manière sélective les composants d'une solution sous l'action d'une différence de pression entre l'amont et l'aval de la membrane. Deux fractions sont obtenues : le retentât, en amont de la membrane, qui contient les éléments retenus par la membrane, et le perméat, en aval, qui contient les éléments qui ont traversé la membrane. Les performances d'une membrane sont définies par sa sélectivité et sa perméabilité.

Les membranes utilisées dans les procédés de séparation membranaire sont caractérisées par le diamètre des particules ou la masse molaire d'une molécule qui est retenue par la membrane. 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 déterminé. Cette notion est spécifique à l'Ultrafiltration par rapport aux 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 III.1**.



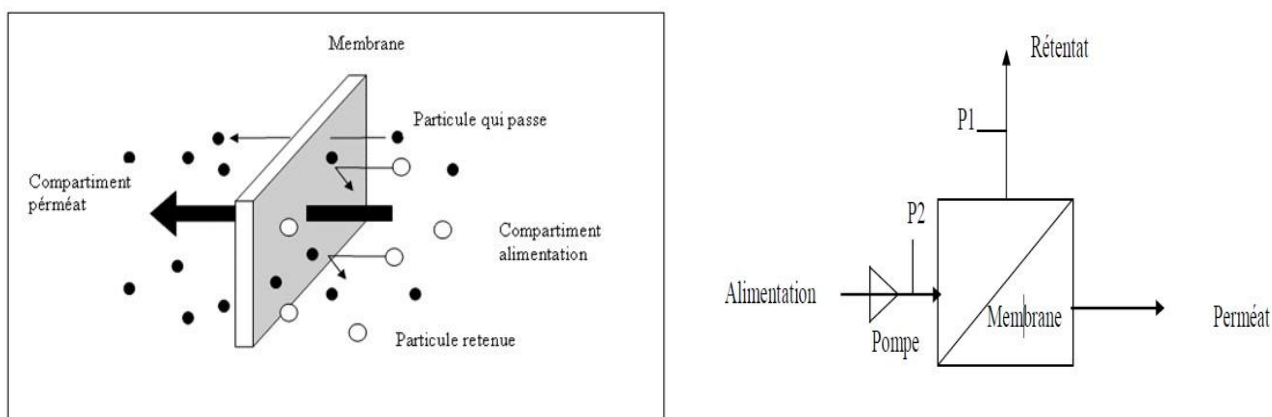
**Figure III.1** : Détermination du seuil de coupure d'une membrane M5[94].

Les composés ayant une masse molaire supérieure au seuil de coupure de la membrane sont retenus à plus de 90 % par la membrane. A l'inverse, les composés de masse molaire inférieure au seuil de coupure de la membrane sont retenus à moins de 90%.

Le SC (seuil de coupure) est relié principalement à la taille des pores de la membrane, mais il est aussi beaucoup influencé par la forme de la molécule à filtrer, par sa charge, par son degré d'hydratation, par le pH et la force ionique de la solution à filtrer, par la pression appliquée et le flux de perméation.

Le procédé de séparation membranaire est illustré schématiquement (**Figure III.2**). Le résultat d'une opération membranaire est la séparation du fluide à traiter en deux parties de concentrations différentes :

- Le Retentât qui contient les molécules ou particules retenues par la membrane,
- Le Perméat qui contient les molécules qui traversent la membrane.



**Figure III. 2** : Procédé de séparation membranaire tangential.

#### 4. Classification des membranes

Les membranes peuvent être classées selon trois paramètres

##### 4.1.Type de structure

Cette classification ne tient compte que de leur structure physique. On trouve des membranes isotropes ou de première génération, dont les propriétés structurelles restent constantes tout le long de leur épaisseur ; des membranes anisotropes ou de deuxième génération dont la structure varie de la surface vers l'intérieur et plus récemment des membranes de troisième génération constituées par une mince pellicule semi-perméable sur un support poreux.

## 4.2. Matériel de fabrication

Les membranes sont des matériaux poreux ou denses composés de matières minérales ou organiques ou hybrides, homogènes ou plus généralement composites. Il existe différents types de membranes :

### 4.2.1. Les membranes minérales (ou inorganique)

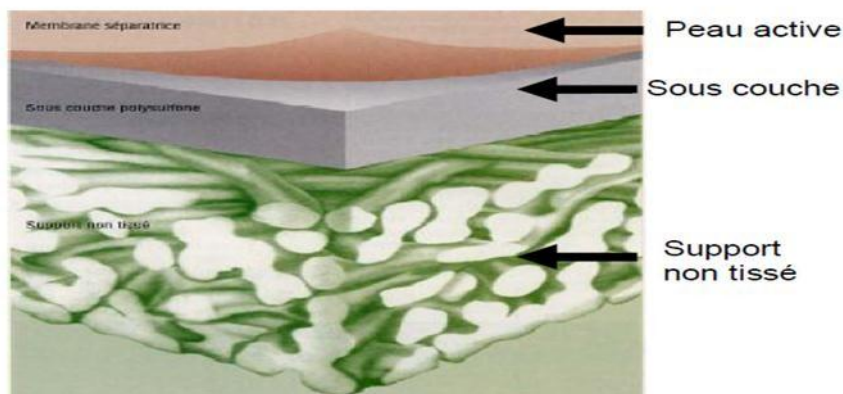
Ces membranes présentent une structure à la fois composite et asymétrique : elles sont composées d'un support macroporeux à base d'alumine ou de carbone sur lequel sont déposées un nombre variable de couches d'oxydes minéraux (aluminium,  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ...).

Le rôle de ces couches filtrantes de faible épaisseur est d'assurer la séparation des solutés grâce à un rayon de pore adapté, alors que le support assure la résistance mécanique. Ces membranes peuvent travailler dans des conditions plus sévères que les membranes organiques grâce à leur résistance mécanique, chimique et thermique (jusqu'à  $P=40$  bar,  $T=120^\circ C$  et  $pH=1-14$ ). Ceci justifie leur utilisation dans des applications mettant en jeu des milieux "agressifs" et/ou non aqueux. D'une manière générale les membranes minérales sont essentiellement sous forme tubulaire. Elles présentent l'avantage d'une bonne résistance chimique, mais l'inconvénient majeur d'une faible compacité (surface filtrante par rapport au volume occupé).

### 4.2.2. Les membranes organiques

Elles sont fabriquées à base d'acétate de cellulose ou à partir de polymères de synthèse. Parmi les polymères les plus utilisés, on rencontre entre autres, les polysulfones, les polyamides aromatiques, les polyimides, les polyethersulfones, les polycarbonates, ainsi que des polymères fluorés possédant principalement une structure asymétrique. Le plus souvent un premier polymère présentant une structure macroporeuse est utilisé comme support (polyester, ...) et un second polymère forme la couche active de la membrane (**Figure III.3**) La gamme de polymères disponibles permet d'avoir un éventail varié d'applications (on choisit un polymère selon ses propriétés pour répondre à un problème donné). Les membranes organiques sont les plus utilisées malgré leurs résistances thermiques et chimiques relativement limitées car elles sont nettement moins chères que les membranes minérales. Elles ont ainsi permis d'étendre la technologie de la filtration membranaire à différents secteurs industriels et par conséquent d'augmenter significativement le nombre des applications des procédés membranaires.





**Figure III.3 :** Schéma d'une membrane organique plane et asymétrique.

#### 4.2.3. Les membranes composites [95]

Apparues au début des années 1990, elles sont caractérisées par une structure asymétrique dont la peau est beaucoup plus fine que celle des membranes classiques non composites et par une superposition de plusieurs couches différenciées soit par leur nature chimique, soit par leur état physique. Elles peuvent être organiques (superposition de polymères organiques différents), organo-minérales ou minérales (association de carbone ou d'alumine comme support et de métaux tels le zircon, l'alumine et le titane).

#### 4.3. Diamètres des particules retenues

Selon le diamètre de leurs pores, et donc des particules retenues, on trouve des membranes de microfiltration (MF) qui retiennent des particules de diamètre compris entre  $1\mu\text{m}$  et  $0,1\mu\text{m}$  ; des membranes d'ultrafiltration (UF), de  $0,1\mu\text{m}$  à  $0,01\mu\text{m}$ , des membranes de nanofiltration (NF), de  $0,01\mu\text{m}$  à  $0,001\mu\text{m}$  et des membranes d'osmose inverse (OI) aux alentours de  $0,0001\mu\text{m}$

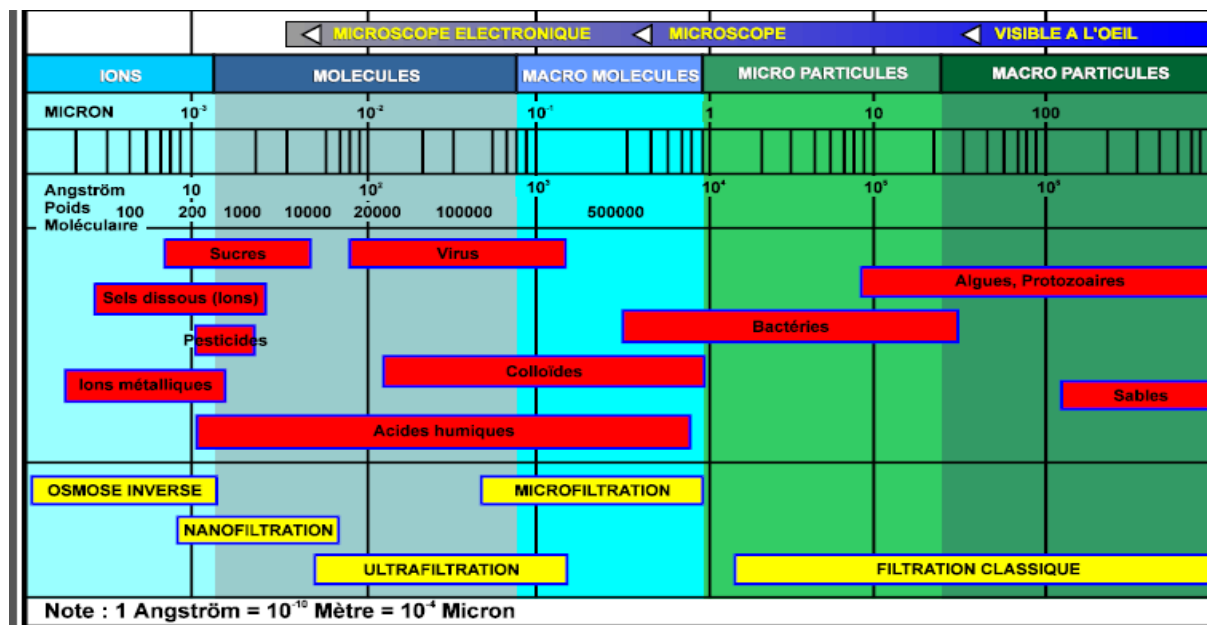


Figure III.4 : Les domaines d'application des procédés membranaires [96].

Les membranes peuvent être classées aussi selon :

- 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 sur l'efficacité de la membrane 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'avant pas affaire a une membrane poreuse.
- Le seuil de coupure (cut-off) : masse moléculaire des composés retenues à 90 % par la membrane dans des conditions opératoires données; il s'exprime en dalton (Da, équivalent à g/mol) et est utilisé pour l'UF et la NF. Il permet également d'estimer si les molécules visées vont être retenues ou non.
- La densité de flux de perméation membranaire: donne le flux volumique ou massique traversant la membrane pour 1m<sup>2</sup> 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: différence entre la pression coté alimentation (retentât) et celle du coté filtrat de la membrane [94] [97].

## 5. Caractéristiques des membranes [98]

Les membranes sont généralement caractérisées par leur taille des pores, leur seuil de coupure relatif à une masse moléculaire critique, leur sélectivité ainsi que leur perméabilité à l'eau pure dans des conditions standard.

### 5.1. Taille des pores

La taille des pores varie de quelques microns en microfiltration à un nanomètre en nanofiltration. La porosité d'une membrane n'est jamais parfaitement uniforme. La structure polymérique du matériau change en fonction des énergies d'activation, donc de la température. La sélectivité de ces membranes dépend de l'affinité chimique du matériau avec les différents composés qui traversent la membrane.

### 5.2. Seuil de coupure

Le seuil de coupure est défini comme étant la masse molaire critique pour laquelle 90 % des solutés sont retenus par la membrane. Celui-ci se mesure en g/mol ou en Dalton. Le seuil de coupure est une façon pratique de caractériser les membranes, mais pas tout à fait rigoureuse d'un point de vue scientifique, car il dépend aussi des autres caractéristiques du soluté ainsi que des conditions d'opération.

### 5.3. Sélectivité

La sélectivité est une caractéristique difficile à quantifier et pourtant essentielle. C'est une caractéristique de surface de la membrane, qui détermine quels composés de la solution la traversent. Cette caractéristique est liée à la nature même de la membrane, physique et chimique.

### 5.4. Perméabilité

La perméabilité est un paramètre qui caractérise l'aisance avec laquelle l'eau traverse la membrane. La perméabilité dépend principalement de la taille des pores ainsi que de l'épaisseur de la membrane pour les membranes poreuses. Elle dépend aussi des propriétés chimiques pour les membranes denses.

## 6. Configuration des modules et mise en forme des membranes

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 : [99]

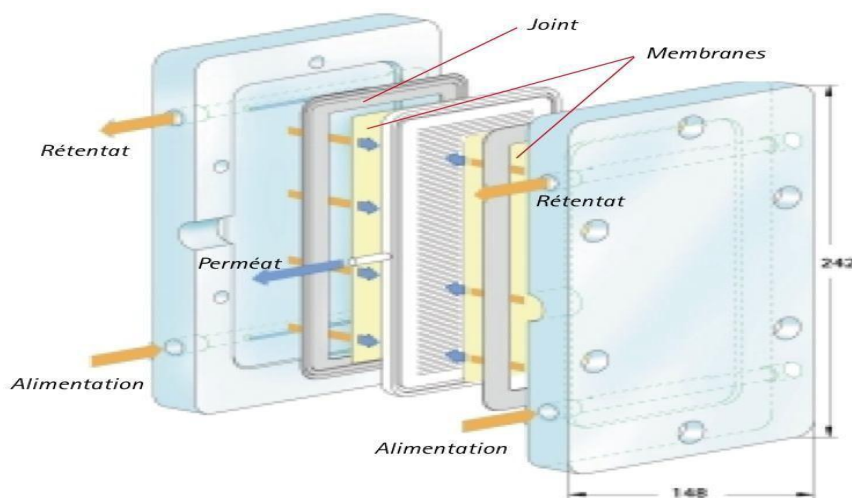
- mécanique : étanchéité et résistance à la pression.
- hydrodynamique : minimiser les pertes de charge et les volumes morts.
- économique : compacité élevée et investissement minimal et facilité d'entretien.

Afin d'être utilisées à l'échelle industrielle ou au laboratoire, différentes géométries de modules ont été commercialisées: modules spiralés, plans, fibres creuses, tubulaires. Leur utilisation est fonction de leur application, de leur facilité de montage et de nettoyage et de la maintenance.

### 6.1. Module plan

Cette configuration dérivée des filtres presses est constituée d'un empilement de membranes sous forme de feuilles. Les membranes sont disposées parallèlement les unes aux autres et sont séparées par des grilles ou support. Le module plan est un assemblage de type filtre-presse.

Dans le cas du module Ray-Flow la membrane est disposée à plat sur un support permettant l'écoulement et la collecte du perméat. L'écoulement de l'alimentation est tangentiel à la membrane et l'épaisseur de la veine liquide est assurée par l'épaisseur du joint qui rend étanche le montage (**Figure III.5**). Ce type de module est peu compact, mais facilement démontable pour le changement d'une ou plusieurs membranes.



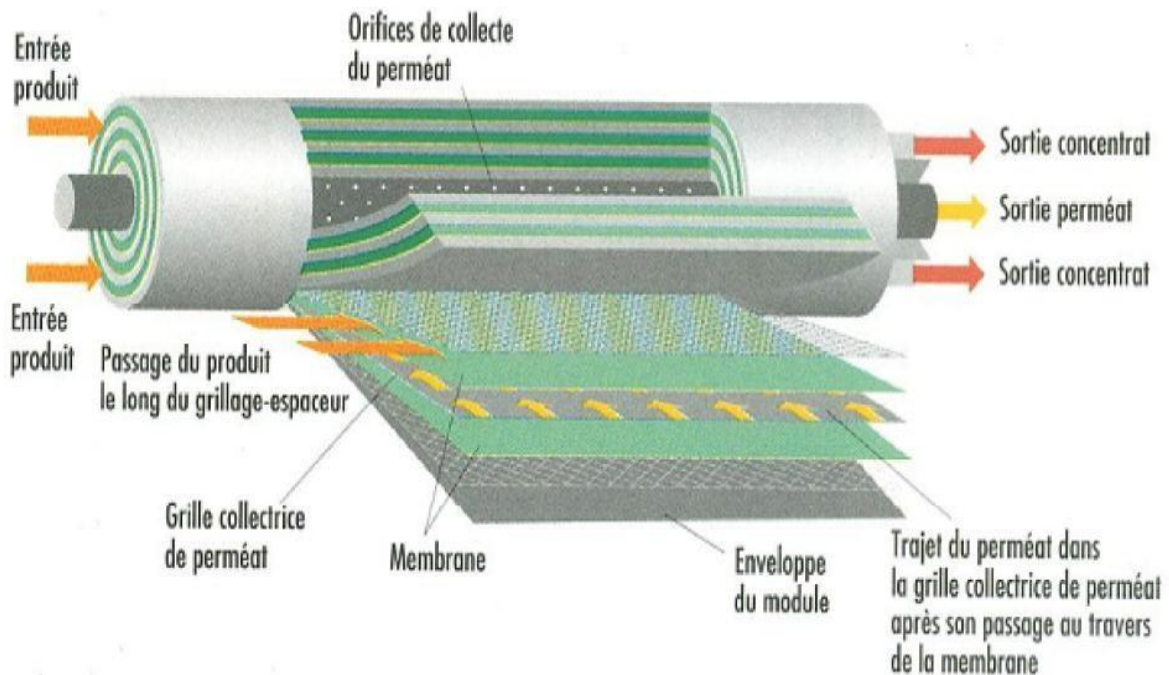
**Figure III.5:** schéma du module plan Ray-Flow X 100 (Orelis).

## 6.2. Module spiral

C'est un module particulier de membranes planes qui sont enroulées autour d'un axe creux collecteur de perméat. L'ensemble est introduit dans une enveloppe cylindrique dont les sections donnent accès à l'entrée de l'alimentation et à la sortie du retentât. Le module spiral est composé de membranes planes collées dos à dos renfermant un espaceur perméat assurant l'écoulement du perméat dans le tube collecteur qui constitue l'axe central de la membrane.

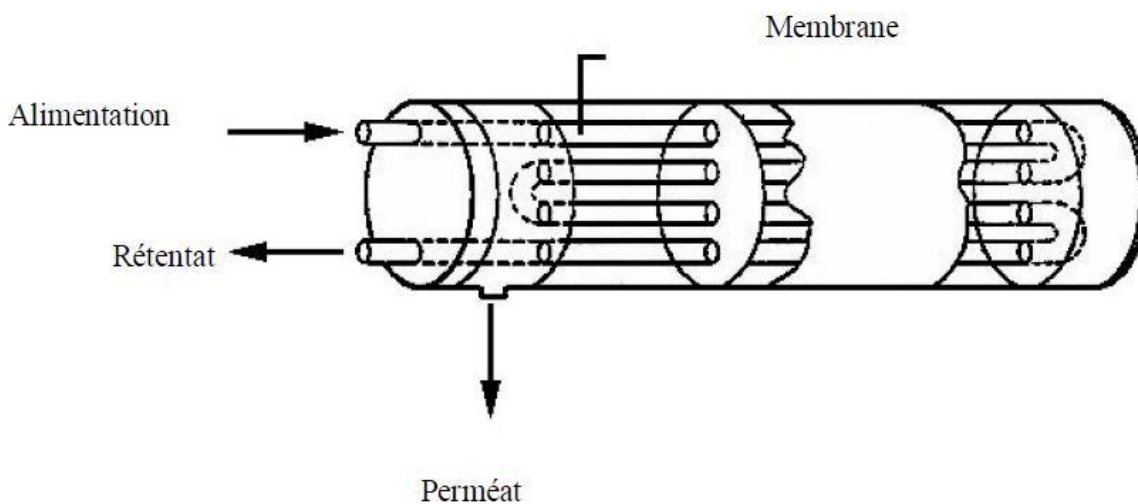
Du côté retentât, les membranes sont séparées par des espaceurs qui jouent le rôle de promoteur de turbulence et sont enroulées autour du tube collecteur. Un grillage extérieur maintient l'ensemble enroulé. Le nombre de membranes collées dos à dos varie suivant les tailles des modules et des fabricants. Un module spiral est beaucoup plus compact qu'un module plan.

**Figure III.6 :** Schéma du module spiral.



### 6.3. Modules tubulaires

Ils sont constitués d'une ou plusieurs membranes inorganiques ou organiques de forme tubulaire, ayant des diamètres internes entre 4 et 25 mm. Plusieurs tubes individuels peuvent être placés dans un module. Le module multicanaux fait d'assemblage de tubes parallèles dans une même matrice représente la forme optimisée actuelle.



**Figure III.7:** Module tubulaire.

### 6.4. Modules fibres creuses

Ils contiennent plusieurs milliers de fibres dont le diamètre est de l'ordre de 1 mm. Les faisceaux ainsi obtenus sont encollés aux extrémités de façon à assurer l'étanchéité entre le compartiment (perméat) et l'alimentation. L'alimentation peut se faire à l'intérieur (interne-externe) ou à l'extérieur (externe-interne) des fibres creuses, selon que la peau active est à l'intérieur ou à l'extérieur de la fibre creuse. Les membranes sont composées de différentes couches : un support et une sous-couche poreuse qui assurent la résistance mécanique de la membrane, et à la surface une peau active qui détermine les propriétés de la membrane (flux, sélectivité). La composition de la sous-couche et la composition de la peau active peuvent être différentes (**Figure III.8**).

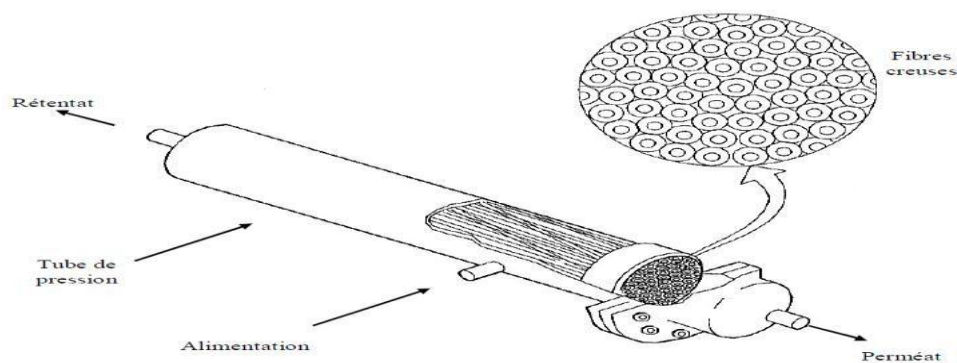


Figure III.8 : Module fibres creuses.

## 7. Mise en œuvre des membranes

Il existe deux grands types de mise en œuvre des membranes : l'écoulement frontal et l'écoulement tangentiel.

### 7.1.Écoulement frontal

Ce mode de filtration consiste à amener la solution à filtrer perpendiculairement à la membrane (Figure III.9). Les molécules retenues se concentrent au niveau de la surface membranaire ce qui provoque une diminution du flux. La filtration frontale est néanmoins utilisée dans des procédés de type filtres presses (principalement utilisés dans l'industrie pour éliminer les métaux lourds par précipitations des cations métalliques sous forme de boues d'hydroxydes) ainsi que dans les bioréacteurs à membranes immergées.

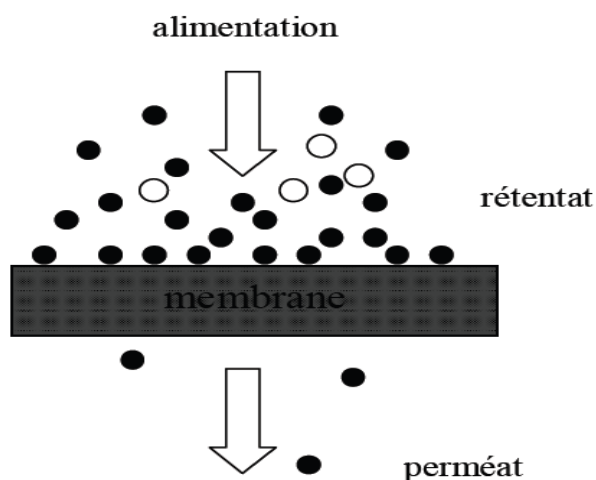
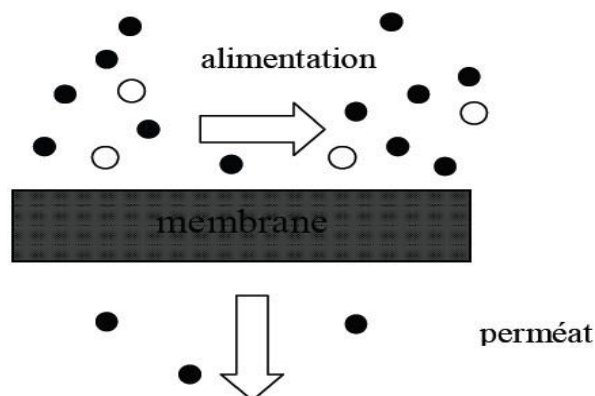


Figure III.9 : écoulement frontal

### 7.2.Écoulement tangentiel

Dans ce cas, la solution à filtrer circule parallèlement à la membrane (**Figure III.10**). Le fonctionnement du système de filtration s'effectue en continu : l'accumulation à la paroi des espèces retenues à la surface de la membrane est moins importante qu'en filtration frontale. La plupart des procédés de filtration mis en œuvre actuellement dans l'industrie utilise le mode tangentiel et l'essentiel de notre étude expérimentale concernera ce mode de filtration. Bien que plus coûteuse en énergie, la filtration tangentielle présente l'avantage de limiter la formation de dépôt sur la membrane grâce au cisaillement créé par l'écoulement tangentiel du fluide sur la surface de la membrane.



*Figure I-6 : Schéma de la filtration tangentielle*

**Figure III.10** : Ecoulement tangentiel.

### 8. L'ultrafiltration

L'ultrafiltration est un procédé permettant de concentrer des solutions de macromolécules par passage du solvant et des solutés de petite taille à travers une membrane sous l'action de la pression.

Deux techniques sont généralement utilisées :

- en discontinue : la solution à concentrer est introduite dans une cellule munie d'une pompe de recirculation jouant le rôle d'un agitateur.
- en continu : une partie de la solution passant sur la membrane est recyclé à l'aide d'une



pompe de recirculation. Les différents débits (perméat, recirculation, alimentation) et les concentrations restent indépendantes du temps.

## 9. Lois de transfert dans l'ultrafiltration [100]

Plusieurs théories ont été avancées pour décrire le transfert de la matière à travers une membrane semi-perméable tout en expliquant le phénomène de sélectivité. Dans le cas de l'ultrafiltration c'est le model qui est basé sur la notion capillaire , qui est en fonction des dimensions des pores , est le plus adapté.

### 9.1. La Pression transmembranaire PTM

La PTM est la force motrice qui permet le transfert à travers une membrane. Elle peut être définie par la différence de pression selon l'Equation (1) suivante :

$$PTM = (P_{\text{rétentat}} - P_{\text{perméat}}) \dots \dots (1)$$

En Ultrafiltration le compartiment perméat est ouvert à l'air et donc à la pression à la pression atmosphérique ( $P_{\text{perméat}}=0$ ) l'équation (1) se réduit à l'équation (2) :

$$PTM = P_{\text{rétentat}} \dots \dots (2)$$

### 9.2. Le flux de solvant

En régime laminaire, les membranes sont considérées comme un milieu poreux constitué d'une multitude de capillaires ; dans ce cas, le taux de rejet et la perméabilité peuvent être déterminées à partir du diamètre de pore, du nombre de pores et de leur courbe de distribution.

Le flux de solvant à travers une telle membrane peut être déterminé par la loi de Poiseuille:

$$Jv = \frac{N r^4 \Delta P}{8 \mu l} \dots (3)$$

Cette équation montre que le flux de solvant est inversement proportionnel à la viscosité, qui est elle-même fonction de la température, et à l'épaisseur de la partie utile de la membrane. Mais il varie linéairement avec la pression transmembranaire et au rayon du pore intervenant à la puissance quatre.

Du point de vue macroscopique, le solvant, en absence de soluté, suit la loi de DARCY qui son usage est plus commode car elle ne nécessite pas d'hypothèse sur la géométrie des pores :

$$J_v = L_p \Delta P = \frac{\Delta P}{R_m} \dots (4)$$

Avec :

**J<sub>v</sub>**: débit volumique de solvant par unité de surface de membrane ( m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>).

**r**: rayon des pores (m).

**μ** : viscosité dynamique du solvant (Pa.s).

**ΔP**: différence de pression (Pa).

**l**: épaisseur effective de la membrane (m).

**N** : nombre de pores par unité de surface de membrane (m<sup>-2</sup>).

**R<sub>m</sub>** : résistance hydraulique de la membrane .

**L<sub>p</sub>** : perméabilité hydraulique de la membrane.

Le nombre de pores par unité de surface peut être relié à la porosité par la relation :

$$N = \frac{4\xi}{\pi d^2 \tau} \dots (4)$$

**ξ** = porosité de la membrane (rapport du volume total des pores de la membrane à son volume apparent).

**τ** = facteur de tortuosité (rapport de la longueur moyenne d'un pore à l'épaisseur de la membrane)

**d** : diamètre des pores (m).

Le rayon moyen des pore peut être calculé par la loi de **SARBOLOVSKI** [101]:

$$r = 0.5279 * M^{0.3915} \dots (5)$$

### 9.3.Sélectivité ou taux de rejet de la membrane

Le taux de rejet des membranes microporeuses, telles que celles d'ultrafiltration et de microfiltration, résulte d'un « effet tamis », c'est-à-dire d'une discrimination en fonction de la taille de l'espèce à retenir. Les molécules ou particules plus petites que les pores ne sont pas retenues : leur taux de rétention est nul.

Puisque la sélectivité est déterminée uniquement par les dimensions moléculaires du soluté et les dimensions de pore de la membrane, le taux de rejet devrait être indépendant de la pression appliquée, ce qui caractérise les membranes du type capillaire et les différencie des membranes du type diffusionnel.

Le taux de rejet relie les concentrations  $C_0$  dans la solution à celle du perméat  $C_p$  d'après la

relation suivante :  $R = 1 - \frac{CP}{C_0} \dots(6)$

### 10. Phénomène de polarisation

Les membranes utilisées pour effectuer des séparations à l'échelle moléculaire ou particulaire, auront une accumulation progressive des espèces (molécules ou particules) arrêtées à la surface de la membrane. C'est le phénomène de polarisation de concentration.

Si l'on appelle  $C_m$  la concentration du soluté arrêté près de la membrane et  $C_0$  la concentration moyenne du soluté dans la solution, le facteur de polarisation est défini par la relation:

$$\gamma = C_m / C_0 \dots(7)$$

La polarisation est un phénomène réversible qui disparaît si le gradient de transfert est annulé. Le phénomène de polarisation a pour conséquences:

- Une diminution du flux de perméat, due à la résistance supplémentaire à la filtration provenant des dépôts résultant d'une augmentation de la concentration.
- Une variation de la sélectivité.
- Une augmentation de la concentration près de la membrane peut se traduire soit par une augmentation de la concentration dans le perméat, soit par une diminution lorsqu'il y'a dépôt et que celui-ci joue le rôle d'une deuxième membrane.
- Un colmatage dû à des formations de gel.

Des phénomènes secondaires peuvent se produire lorsque la concentration  $C_m$  atteint certaines valeurs. Dans le cas de l'ultrafiltration, la concentration en macromolécules à la surface de la membrane peut atteindre la concentration de gel  $C_g$  à partir de laquelle le soluté est sous forme quasi solide [102].

### 11. Phénomènes du colmatage

C'est l'ensemble des phénomènes qui interviennent dans la modification des propriétés filtrantes d'une membrane, excepté la compaction et la modification chimique. Ce sont des phénomènes physiques, chimiques, biologiques, se produisant à l'interface membrane-solution ou dans le volume poreux, dont la conséquence est une obstruction des pores entraînant à la fois des variations de perméabilité et de sélectivité.

En l'absence de colmatage, pour une solution dépourvue de soluté susceptible d'être retenu par la membrane, le débit volumique de perméat  $J_v$  ( $m^3.s^{-1}.m^{-2}$ ) peut se mettre sous la forme:

$$J_v = (\Delta P - \Delta \Pi) / \mu R_m \dots (8)$$

Avec :  $\Delta P$  (Pa) différence de pression de part et d'autre de la membrane.

$\Delta \Pi$  (Pa) différence de pression osmotique de part et d'autre de la membrane.

$\mu$  (Pa.s) viscosité dynamique du perméat.

$R_m$  ( $m^{-1}$ ) résistance hydraulique de la membrane.

Lorsque la membrane se colmate, une résistance supplémentaire  $R_s$  s'ajoute à la résistance de la membrane  $R_m$  :

$$J_v = (\Delta P - \Delta \Pi) / \mu (R_m + R_s) \dots (9)$$

Le terme  $R_s$  inclut les résistances dues à l'adsorption  $R_a$ , au dépôt irréversible ou réversible  $R_d$ , à la couche limite de polarisation  $R_{lim}$  :  $R_s = R_a + R_d + R_{lim} \dots (10)$

## 12. Avantages et inconvénients

En pratique, les techniques à membranes se trouvent souvent en concurrence avec des procédés plus conventionnels. Les avantages et inconvénients des techniques à membranes sont :

- **Pour les avantages**, elles opèrent à température ambiante en général. C'est une séparation physique et non chimique, sans changement de phase, ce qui permet d'être moins polluant et relativement plus économe en énergie. Elles peuvent fonctionner en continu et sont automatisables.
- **Pour les inconvénients**, elles subissent le colmatage qui nécessite des nettoyages périodiques. La sélectivité imparfaite des membranes. La durée de vie limitée des membranes. Circulation tangentielle du liquide à filtrer à des vitesses relativement élevées, ce qui augmente la consommation d'énergie.

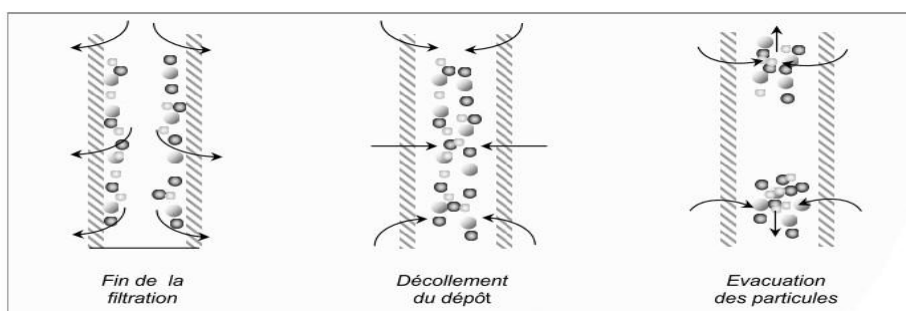
### 13. Les opérations de nettoyage des membranes

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 [103].

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

#### 13.1. 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 le dépôt et des particules participant au blocage de pores.



**Figure III.11** : représentation schématique de la procédure de rétro lavage.

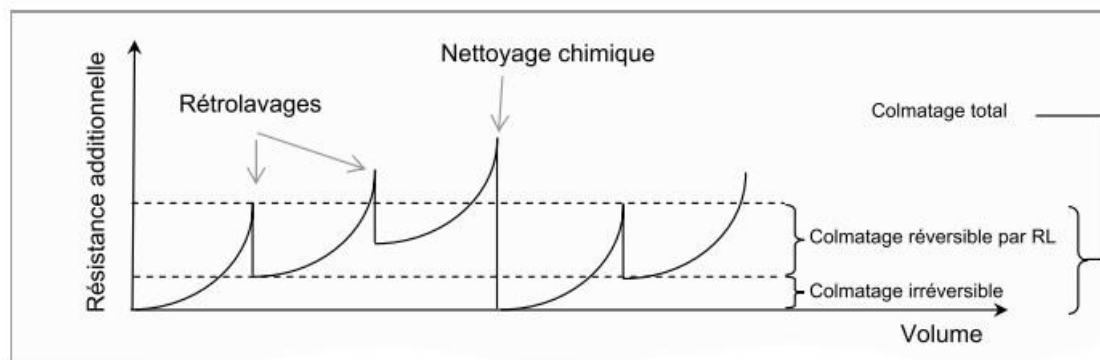
Des études proposent également d'ajouter une circulation tangentielle de façon à évacuer plus rapidement les particules du module.

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.

#### 13.2. Les nettoyages chimiques [94]

La plus part des colmatages ne pouvant être récupérée par un rétro-lavage sont qualifiés de totalement 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 III.12**).



**Figure III.12 :** Efficacité comparée des rétro lavages et du nettoyage chimique.

Les produits utilisés lors de nettoyages chimiques sont présentés dans le tableau **III .2** suivant [94] :

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 Éliment 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.

**Tableau III.2 :** les produits utilisés lors du nettoyage chimique des membranes.

# **Partie**

# **Expérimentale**



# **Chapitre IV**

## **Matériels et Méthodes**

Dans le premier volet du travail , on a déterminé la composition organique et minérale des rejets des eaux végétales d'une huilerie d'olives moderne collectées à partir de l'usine de production de l'huile d'olive de Tala Bouzrou située à une centaine de kilomètres à l'est d'Alger.

Le second volet de ce travail permet d'étudier l'efficacité de l'opération de traitement par un procédé d'oxydation avancée et un procédé de séparation membranaire des margines selon les normes des eaux de rejets destinées à une utilisation agricole.

La première partie consiste au traitement des margines par les ultrasons sous diverses conditions expérimentales de fréquence et de puissance.

La deuxième partie consiste au traitement des margines par ultrafiltration. La membrane utilisée est de type organique et l'effet de la pression transmembranaire  $\Delta P$  et de la vitesse de recirculation  $U$  sur la performance de cette dernière a été mesuré.

La margine a été traitée par ultrafiltration sous des conditions optimales des paramètres hydrodynamiques ( $\Delta P$  et  $U$ ). Une étude économique du procédé a été aussi effectuée.

Dans le dernier volet, un couplage d'ultrafiltration et des ultrasons a été utilisé pour traiter ces margines. L'ultrafiltration a été utilisée comme traitement primaire et les ultrasons comme traitement d'affinage.

## 1. Caractérisation des margines

### 1.1. Provenance, prélèvement et conditions de stockage des margines

Les margines utilisées ont été récupérées d'une huilerie moderne fonctionnant en continu dans la région de Tala Bouzrou, wilaya de Tizi-Ouzou au nord d'Algérie à 112km d'Alger. Cette unité a une capacité de transformation de 8 quintaux d'olives par heure et elle travaille pendant 8 heures durant la saison de récolte.

Ces margines ont été prélevées en Février 2017, elles sont homogénéisées puis stockées dans des récipients en plastique à 4°C jusqu'à leurs utilisation. Avant tout traitement, elles sont décantées et filtrées. Pour toute l'étude, les produits chimiques utilisés sont de qualité analytique.

### 1.2. Appareillage et Méthodes d'analyse des margines

#### 1.2.1. Appareillage

- ❖ pH- mètre (HANNA PH211).
- ❖ Conductimètre (HANNA HI 8733).
- ❖ Spectrophotomètre (UV mini 1240).
- ❖ DBO<sub>5</sub> mètre (BSB = Biochemischer Sauerstoffbedarf).
- ❖ DCO mètre (WTW CR 3200).
- ❖ Photomètre à flamme (JENWAY PFP7).

#### 1.2.2. Méthodes

Le choix des paramètres de pollution à étudier est imposé par la destination du rejet et les objectifs assignés de cette étude.

Les paramètres d'analyses sont subdivisés en deux :

- ❖ Les paramètres organoleptiques : la couleur et l'odeur.
- ❖ Les paramètres physico-chimiques : le pH, la conductivité électrique, les matières en suspension (MES), matière sèche (MS), , demande chimique en oxygène (DCO), demande biologique en oxygène (DBO<sub>5</sub>), composés phénoliques, les polyphénols totaux, les sucres réducteurs , les nitrates , les nitrites , les protéines , l'azote ammoniacale, les éléments minéraux ,les orthophosphates, la matière décantable, la matière flottante , les chlorures , les éléments minéraux et la densité.

### a) Détermination du pH

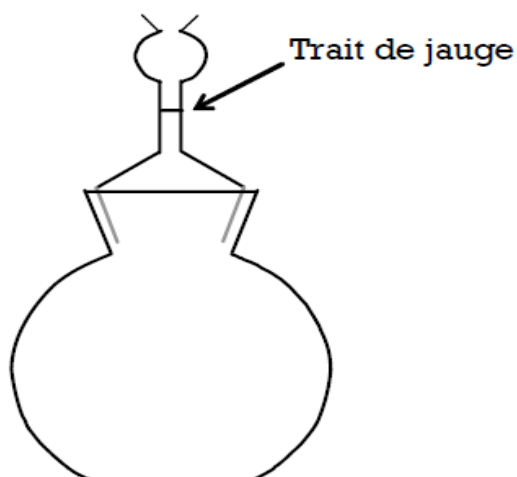
La mesure du pH est faite pour des échantillons de margines non diluées. Après l'étalonnage du pH-mètre (HANNA PH211), on plonge l'électrode de mesure dans un bêcher contenant un volume de 20 à 30 ml de margine et on note le pH après stabilisation.

### b) Détermination de la conductivité électrique

La conductivité électrique est mesurée pour deux échantillons de margines brutes. Après le rinçage de la sonde du conductimètre (HANNA HI 8733) on la plonge dans un bêcher contenant 20 à 30 ml de margine à analyser, en prenant soin à ce que les électrodes soient complètement immergées. On agite la margine afin que la concentration ionique entre les électrodes soit identique à celle du liquide ambiant, et aussi pour éliminer les bulles d'air des électrodes. On lit la valeur de la conductivité en prenant compte de la température de mesure.

### c) La densité

La Mesure de la densité a été effectuée par la méthode du flacon. Le flacon utilisé s'appelle un pycnomètre. Il est constitué d'un petit ballon (d'environ 50 cm<sup>3</sup>) sur lequel vient s'adapter un bouchon rôdé creux surmonté d'un tube capillaire et d'une ampoule de garde. Sur une balance adaptée, on réalise les trois pesées suivantes :



- Pycnomètre rempli de liquide jusqu'au trait de jauge :  $M_l$
- Pycnomètre rempli d'eau jusqu'au trait de jauge :  $M_e$
- Pycnomètre vide et sec :  $M_v$

La masse de liquide contenu dans le pycnomètre se déduit par différence :  $m_l = M_l - M_v$

De même, nous pouvons exprimer la masse d'eau contenue dans le pycnomètre :  $m_e = M_e - M_v$

“Schema du pycnomètre”

L'expression de la densité du liquide est donc :  $d = \frac{m_l}{m} = \frac{M_l - M_v}{M_e - M_v}$

**d) Dosage des nitrates**

Le dosage des nitrates a été effectué suivant la norme NF T90-012 présentée en annexe A.

**e) Dosages des nitrites**

Le dosage des nitrites a été effectué suivant la norme NF T90-013 présentée en annexe B.

**f) Dosages de l'Azote Ammoniacal**

Le dosage des ions ammonium a été effectué suivant la norme NF T90-015 et présentée en annexe C.

**d) Dosage des chlorures**

Le dosage des chlorures est effectué par la méthode volumétrique (argentimétrie). Les échantillons de margine sont filtrés et dilués 1000 fois. On introduit 100 ml de margine diluée dans une fiole conique. On ajoute 1 ml de chromate de potassium à 50g/l. Après on titre par une solution de nitrate d'argent (4.791 g dans un litre d'eau) jusqu'à virage de la coloration jaune à une très faible teinte brunâtre.

Chaque millilitre de la solution de nitrate d'argent verse correspond à 1 mg de chlore.

Le volume de nitrate d'argent nécessaire pour produire la teinte des virages est déterminé au préalable par un essai à blanc.

$$[\text{Cl}^-](\text{mg/l}) = \frac{C_{\text{Ag}}(V_b + V_e)}{E} * 35,5$$

Avec :  $V_b$  : le volume de l'essai à blanc.

$V_e$  : le volume des nitrates d'argent versées.

$C_{\text{Ag}}$  : concentration des nitrates d'argent versées.

$E$  : volume de la prise d'essai (fixé à 100 ml).

**e) Dosage des orthophosphate ( $\text{PO}_4^-$ )**

L'orthophosphate ( $\text{PO}_4^-$ ) est déterminé selon la méthode colorimétrique (AFNOR T 90-023) présentée en annexe E.

**f) Dosages des phénols**

Le dosage des phénols a été effectué selon la norme NF T90-204 . les échantillons de margines sont filtrés et dilués. pour une prise d'essai de 50 ml , on introduit 0.3 de solution d'amino-4-

antipyrine à 20 g/l . On mélange le tout et on ajoute 1 ml de ferricyanure de potassium à 20g/l et mélanger le tout à nouveau. On laisse reposer pendant 3 à 5 minutes pour permettre le développement de la coloration.

L'absorbance de la solution est déterminé à 510 nm au spectrophotomètre après avoir réglé l'appareil au zéro d'absorbance par rapport à l'essai à blanc.

#### **g) Dosages des polyphénols**

Le dosage des polyphénols a été effectué par le réactif de Folin-Ciocalteu présenté en annexe F.

#### **h) Dosage des protéines**

La mesure de la teneur en protéines a été effectuée selon la méthode de BRADFORD présenté en Annexe G.

#### **i) Dosages des sucres réducteurs**

Le dosage des sucres totaux est réalisé selon la technique de Dubois présentée en annexe H.

#### **j) La demande chimique en oxygène (DCO)**

La DCO représente la quantité d'oxygène consommée par les matières réductrices contenues dans un échantillon de margine. L'oxydant utilisé est le bichromate de potassium en milieu sulfurique à ébullition pendant deux heures. Elle évalue la teneur en matières organiques totales, biodégradables ou non et s'exprime en mg O<sub>2</sub> /l.

La détermination de la DCO a été effectuée suivant la méthode de reflux en système fermé suivi d'un dosage par colorimétrie avec le bichromate de potassium MA. 315 – DCO 1.1 (méthode à haut niveau) présentée en annexe I.

#### **k) La demande biologique en oxygène (DBO<sub>5</sub>)**

La DBO représente la quantité d'oxygène consommée lors de l'oxydation des composés du carbone par voie biologique à la température de 20 °C dans l'obscurité. Par convention, les mesures de DBO sont limitées durant les cinq premiers jours. Elle évalue la teneur en matières organiques biodégradables, exprimée en mg O<sub>2</sub>/l.

**l) Les matières en suspension « MES »**

Les MES sont déterminées par centrifugation d'un volume de 20 ml de margines à 8000 tours/mn pendant 20 minutes. Le culot est mis dans une coupelle en porcelaine préalablement pesée puis séchée à l'étuve à 105°C pendant 24 heures. La différence entre le poids de l'échantillon séché et celui de la coupelle détermine le taux de MES. Il est exprimé en mg/l.

**m) La matière sèche MS**

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

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

**MS**: matière sèche en g/l.

**m<sub>1</sub>**: masse de la capsule avec margines séchées à 105°C en g.

**m<sub>0</sub>**: masse de la capsule vide en g.

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

**n) Détermination des matières décantables**

La quantité des matières décantables est déterminée par volumétrie. Un volume de 1000ml de margine brute est versé dans un cône maintenu vertical. On effectue la lecture après 1 h de sédimentation. Le volume noté correspond à la quantité des matières décantables, exprimée en millilitres par 1000 ml de margine (V/V).

**o) Détermination de matières flottantes**

On peut aussi déterminer la quantité des matières flottantes. Après 2 h de décantation, on prend le volume des matières qui flottent sur la surface de la margine. Les résultats sont exprimés en millilitres de matières flottantes par 500 ml de margine (V/V).

### p) Détermination des sels minéraux

Le sodium ( $\text{Na}^+$ ) et le calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ) ont été dosés par spectrométrie à flamme (appareil type Jenway PFP7) et les méthodes sont déterminées en annexe K.

## 2. Méthodes de traitement

### 2.1. Prétraitement de la margines par filtration

Avant de traiter les margines une filtration primaire pour éliminer les grosses molécules et les matières flottables a été effectué.

On a fait passer les margines sur une série de filtres, le premier est à une dimension de 0.09 mm le deuxième à une dimension de 0.053mm et enfin sur un papier filtre N°5 (d'un diamètre de pore de 2.5  $\mu\text{m}$  à un débit lent eu une vitesse de 1420 sec / 100 ml).

Cette filtration a permis de réduire la DCO de 93 %, elle est passée de 234 000 mg d' $\text{O}_2/\text{l}$  à 160 000 mg d' $\text{O}_2/\text{l}$ .

### 2.2. Traitement de la margine par les Ultrasons

Dans cette partie, les ultrasons ont été employés comme méthode d'oxydation de radicaux hydroxyles. Les essais ont été faits dans une cellule à double enveloppe d'ultrasons , équipée d'une sonde et relié à un processus d'ultrasons (JY92-IIN), fonctionnant à une fréquence de 25 kHz avec une puissance électrique de 1000 W et un rapport temps de fonctionnement par rapport au temps de repos de 6.

Un prélèvement est effectué toutes les une heure pendant 10 heures pour déterminer la DCO des margines traitées. Toutes les expériences ont été faites au moins deux fois.

Le dispositif utilisé pour le traitement de ce rejet est illustré dans la **figure IV.1** suivante:





Figure IV: Dispositif d'Ultrasons utilisé

## 23. Traitement de la margine par Ultrafiltration

### 23.1. Etudes antérieures

**F. VIGO et all [104]**, ont effectué un ensemble d'expériences pour vérifier la possibilité d'utilisation de la technique d'ultrafiltration dans le cas des eaux de végétations (margines) en utilisant une membrane d'ultrafiltration fabriquée par le TECNEB-Spa en collaboration avec l'institut de Chimie Industrielle de G2nova.

L'ensemble de leurs expériences (Résultats droits de le TECNEB-Spa) ont été en faveur du procédé à membrane pour le traitement de ces rejets.

**M. RAMPICHINI [105]**, a choisi de développer une combinaison de traitement, base sur les procédés d'ultrafiltration et d'osmose inverse. Cette combinaison a été améliorée pour pouvoir traiter un débit de margines de l'ordre de  $10 \text{ m}^3/\text{j}$ , quantité équivalente à la production d'un

petite huilerie.

Après traitement, la DCO a chute de l'ordre de 99% , le perméat est utilisé dans l'irrigation alors que le retentât est valorisé comme nutriment pour bétail.

**P. CAPENA et all [106]**, ont mis au point une station de traitement des margines à quatre sections. la première section consiste en un stockage des margines qui faciliterait la décantation (flottation) et le dimensionnement de la station. La deuxième section est l'ultrafiltration dont l'objectif est d'éliminer les MES et les colloïdes , l'abattement de la DCO est de l'ordre de 50 à 75%. La troisième section est l'adsorption sur résine spécifique du perméat afin de récupérer les polyphénols. La quatrième section est l'osmose inverse qui donnera un perméat limpide dont la DCO est de l'ordre de 1200 ppm.

**P. CAPENA et all [107]**, proposèrent la vérification de la combinaison ultrafiltration – adsorption – osmose inverse en utilisant des membranes en polysulphone pour l'ultrafiltration, des polymères synthétiques comme adsorbant et les membranes de polypyrrolidone acides pour l'osmose inverse. ils ont obtenu une DCO de l'ordre de 9000ppm soit 99% d'abattement .

**G. SERAFIN et all [108]**, utilisa une membrane minérale à géométrie multicanale et tubulaire de nanofiltration en combinaison avec l'osmose inverse. L'utilisation du nettoyage par retour du perméat (Backflushing), lui a permis d'éliminer le problème de colmatage rapide des membranes et d'obtenir un abattement de la DCO de 99%.

**Yahiaoui et al [57]**, ont étudié la combinaison du processus d'ultrafiltration et du réacteur bipolaire pour le traitement des margines.

L'ultrafiltration a été utilisée comme prétraitement et le réacteur électrochimique bipolaire à électrodes en fer comme procédé d'affinage. Une optimisation des conditions opératoires en mode discontinu tels que la densité de courant électrique, le pH, la salinité et le ratio S/V de la surface des électrodes sur le volume du réacteur a permis d'atteindre un taux de réduction de la DCO de l'ordre de 92%.

**F. HALET [109]** lors de ses travaux de thèse a montré que l'utilisation d'une membrane organique ( avec un seuil de coupure de 20 000 daltons) pour le procédé d'ultrafiltration a permet de réduire la DCO initiale de l'effluent de marge de 90%.

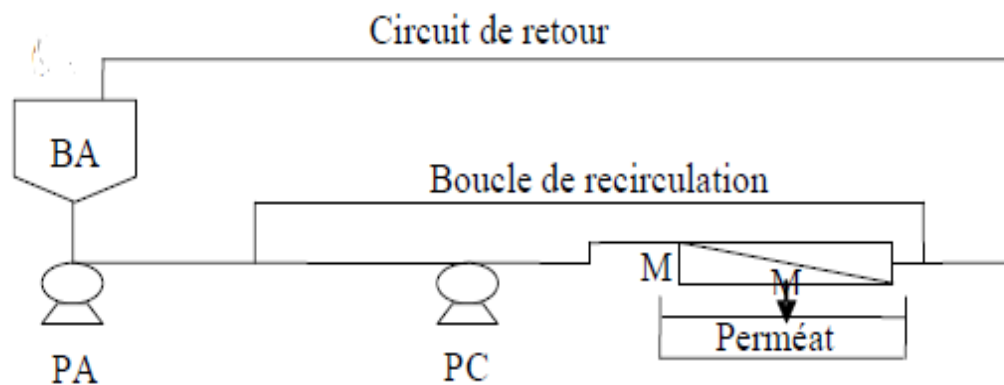
**M. DROUCHE et al** [55], ont décrit le traitement des eaux usées d'olives (OMW) en combinant une technique d'ultrafiltration (UF) et un procédé d'oxydation avancé (AOP) utilisant UV / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ils démontrent la faisabilité technique de ce processus compact et stable pour éliminer une grande partie des solides totaux et du carbone organique. En effet, UF réduit les polluants contenus dans l'OMW avec un coefficient de rejet apparent dans la fourchette de 94%. Le processus d'oxydation UV / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> peut être facilement utilisé, en association avec l'UF, pour finir le traitement du perméat. Les résultats obtenus en mode discontinu et continu ont montré que cette technique offrait une solution traitée conforme aux exigences légales. Une concentration finale de 17 mg<sub>toc</sub>/l a été obtenue, ce qui correspond à une DCO finale de 52 mg d'O<sub>2</sub>/l, tandis que l'exigence légale est de 125 mg d'O<sub>2</sub>/l. En outre, l'effluent final est complètement décoloré.

### 2.3.2. Mode opératoire

Les essais d'ultrafiltration ont été réalisés avec un dispositif mis en œuvre au laboratoire. Il est équipé d'une membrane organique plane de marque Alpha Laval Ultrafiltration (GR81PP) avec un seuil de coupure de masse moléculaire de 10 000 daltons. Les membranes sont basées sur une construction de matériaux support en polypropylène (PP). Ces membranes sont appliquées au traitement des effluents industriels alimentaires et pharmaceutiques (bouillons de culture, enzymes, antibiotiques, protéines alimentaires, colorants, huiles, agents tensioactifs, polysaccharides,...). Ces membranes planes sont disponibles en feuilles standards (taille 20 × 20 cm). Les limites de fonctionnement recommandées pour la membrane plane Alfa Laval Ultrafiltration GR81PP est une plage de pH (1-13), de température (0-75 °C) et de pressions (1-10 bars).

Le mode de traitement de membrane par ultrafiltration utilisé dans cette étude (figure I.1) est l'ultrafiltration de l'effluent brute sans recyclage du perméat. Ces essais ont été effectués à partir d'un bac d'alimentation d'une capacité de 1.5 litres. La température était de 20°C sous

une pression transmembranaire moyenne comprise entre 0.4 et 2.5 bars. Tous les essais ont été reproduits, et l'erreur expérimental ne dépassant pas 8%.



**Figure IV.2:** procédé d'ultrafiltration sans recyclage du perméat

**M :** membrane d'UF **BA:** Bassin d'Alimentation **PA:** pompe d'alimentation

**PC:** pompe de recirculation

# **Chapitre V**

## **Résultats et Discussions**

### 1. Caractéristiques physico-chimiques des eaux d'huilerie d'olive (les margines)

Les principales caractéristiques de ces eaux sont reportées au **tableau V.1**. Dès Le premier aperçu de ces margines, on a constaté qu'elles représentent une coloration brune à brune rougeâtre, qui devient de plus en plus sombre au cours de leurs stockages, avec un aspect trouble et une odeur forte qui rappelle celle d'huile d'olive. Dans ce travail, chaque analyse est répétée deux fois.

Paramètres	Valeurs
<b>pH</b>	4.78
<b>Conductivité</b>	4.53 ms/cm
<b>Densité</b>	1.02
<b>Nitrates</b>	767.3 mg/l
<b>Nitrites</b>	34.4 mg/l
<b>Azote ammoniacal</b>	915.8 mg/l
<b>Chlorures</b>	3 550 mg/l
<b>Orthophosphates</b>	295.1 mg/l
<b>Phénols</b>	1.32 mg/l
<b>Polyphénols</b>	987 mg/l
<b>Protéines</b>	89.7 mg/l
<b>Sucres réducteurs</b>	87.8 mg/l
<b>DCO</b>	234 000 mg/l
<b>DBO<sub>5</sub></b>	2 925 mg/l
<b>DBO<sub>5</sub>/DCO</b>	0.0125
<b>MES</b>	2 355.5 mg/l
<b>MS</b>	17 235 mg/l
<b>Matières flottables</b>	25 ml/500 ml
<b>Matières décantables</b>	2 ml/1000 ml
<b>Na<sup>+</sup></b>	240 mg/l
<b>Ca<sup>++</sup></b>	110 mg/l

**Tableau V.1** : Caractérisation des margines brutes.

L'analyse de ces résultats (**Tableau V.2**) montre que:

- L'effluent est acide et son pH est de 4.78. Cette valeur faible de pH est due à la richesse des margines en acides organiques (acides phénoliques, acide gras, etc...). Cette faible valeur rend le traitement biologique des margines brutes très difficile vu les conditions de développement des micro-organismes.
- La composition minérale des margines étudiées montre que ces eaux présentent une forte charge saline due particulièrement aux chlorures de sodium, liée probablement au salage pratiqué pour conserver les olives jusqu'à leur trituration tel que la teneur en ions chlorures qui est de l'ordre de 3.55 g/l, à la richesse naturelle des olives en sels minéraux ( $\text{Ca}^{++} = 110 \text{ mg/l}$  et  $\text{Na}^+ = 240 \text{ mg/l}$ ) et leur forte teneur en orthophosphates (295.1 mg/l). Ceci pourra expliquer la valeur élevée de la conductivité électrique (4.53 mS/cm).
- La teneur **en composés phénoliques** dans les margines est comprise entre 3g/l et peut atteindre jusqu'à 9g/l. Notre échantillon représente une valeur inférieure à celles rapportés par la majorité des auteurs 1 g/l. Ceci est également dû à la nature des margines. Ces dernières ne sont pas des margines fraîches, elles proviennent des bassins de stockage après le processus de la trituration. Les composés phénoliques ont subi des dégradations au cours de leurs stockage et par conséquent la diminution de leur teneur ce qui explique notre résultat. La composition phénolique des margines 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. La présence de ces composés phénoliques sont responsables de la couleur noire, et ont un effet antibactérien inhibiteur lors du traitement biologique.
- Une charge importante de matières organiques, comme tous les rejets liquides issues des activités agro-alimentaires. Cette charge est donnée par une DCO élevée de **234 g** d'O<sub>2</sub>/l caractérisant la pollution oxydable totale, et une DBO<sub>5</sub> de 3 g d'O<sub>2</sub>/l.
- Une teneur élevée de matières non dissoutes dans les margines brutes sans aucun

prétraitement (MES = 2.4 g/l et MS =17.3 g/l) est notable. Celle-ci est due principalement, aux particules non retenues de l'étape de séparation liquide-solide de l'huile d'olive. Ces MES sont essentiellement de nature organique (environ 90%), caractérisées par une DCO et une DBO, qui diminuent en éliminant les MES. Ces MES sont responsables de la turbidité et de l'envasement du milieu récepteur et s'opposent à la pénétration de la lumière.

- Une teneur élevée de sucres réducteurs 87.8 mg/l représentés essentiellement par la cellulose et les pectines. Ces résultats sont similaires à ceux de nombreux travaux ont montré que les margines sont très riches en sucres simples [2].
- Une teneur élevée de la fraction azotée représentée dans les protéines (89.7 mg/l) et l'azote ammoniacal (915.8 mg/l). Tous les acides aminés ont été identifiés dans les margines [3].
- Une teneur élevée de nitrates et de nitrites.

Moyennement, les valeurs de ces paramètres sont plus au moins proches à celles trouvées dans plusieurs travaux, ayant fait l'objet de traitement des margines issues des huileries modernes [4], [5], [6], [7],[8].

La différence entre nos résultats et ceux des travaux antérieurs, peut être expliquée par le changement de la zone géographique de la récolte, la variété et le degré de maturation des olives et la durée de stockage des olives avant la trituration.



Selon les normes de rejets d'effluents liquides (**journal officiel de la république Algérienne N° 26, 24 Rabie el Aœul 1427, 23 Avril 2006 [113] et journal officiel de la république Algérienne N° 30, 30 Rajab 1434 Correspondant au 9 juin 2013 [114]**), on peut conclure que : ces margines sont des effluents liquides acides extrêmement polluants à cause de leur teneur élevée en DCO, DBO5 et MES dont les valeurs sont supérieures aux normes. Ils sont difficilement traitables en raison de leur composition complexe, la présence de polyphénols et leur faible degré de biodégradabilité. Le rapport DBO5/DCO est égale à **0,0125**, tel qu'il est très faible par rapport à la valeur acceptable (**DBO5/DCO = 0,5**) pour un traitement biologique.

## 2. Traitement des eaux de rejets d'huilerie d'olive par les ultrasons

L'utilisation de la technique basée sur les US sans aucune combinaison avec d'autres techniques nous permettra d'évaluer la capacité de ce procédé à traiter cette solution charge.

Le traitement s'est effectué avec une puissance de **1000 watt**, une fréquence fixe de **20 KHz**, un temps de travail (**working time**) de 60 secondes et un temps de repos (**GAP**) de 10 secondes. Le diamètre de la sonde a été choisi à **3 mm** pour que toute la sonde contribue au traitement au fait de la forte charge polluante de la margine.

Les résultats obtenus sur la **figure V.1**, nous permettent de constater une chute drastique de la DCO Durant les deux premières heures du traitement.

En effet, nous avons réduit la DCO de **16 000 mg d'O<sub>2</sub>/l** à **10 000 mg d'O<sub>2</sub>/l** en un temps de traitement avoisinant les deux heures. Au-delà des 2 heures jusqu'à 6h nous constatons que le procédé US est moins efficace au vu de la faible décroissance de la DCO obtenue.

Toutefois à 10 heures de traitement une réduction de la DCO a été constaté et on atteint une valeur de **8 200 mg d'O<sub>2</sub>/l** équivalent à un abattement de **48 %** par rapport aux margines filtrées et de **96.4 %** par rapport à l'effluent de margine brute.

Une réduction des polyphénols a été également constaté on est passé de **1 g/l** à **0.55 g/l** ce qui correspond à un abattement de **44%**.

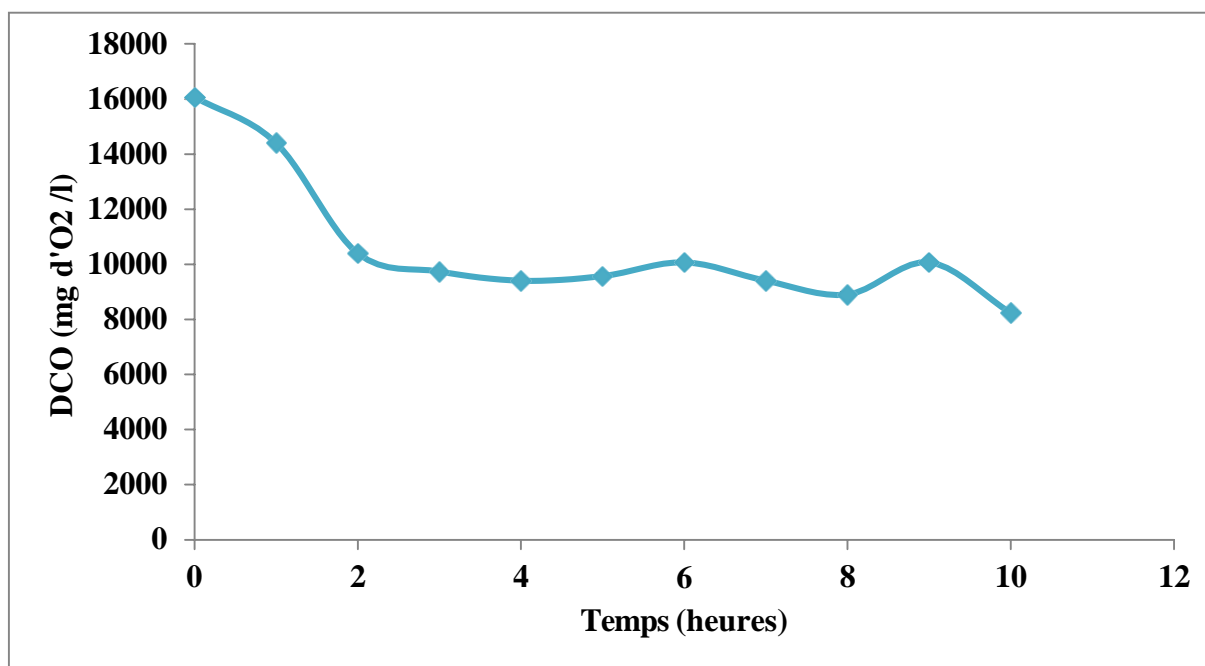


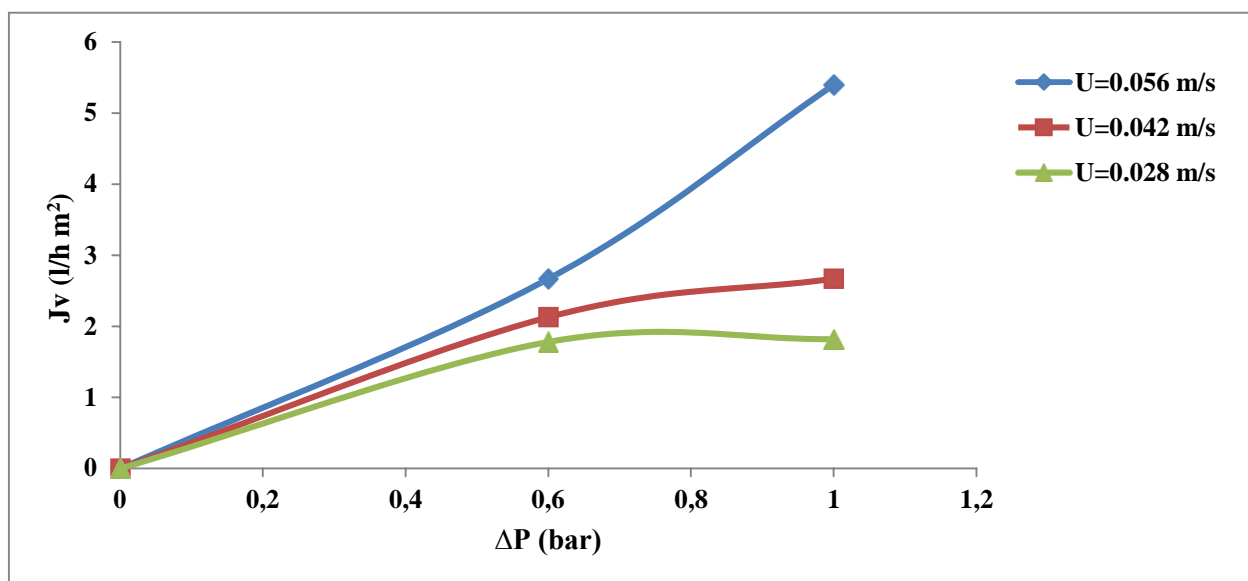
Figure V.1 : Evolution de la DCO des margines traitées par les US

### 3. Traitement des eaux de rejets d'huilerie d'olive par l'Ultrafiltration

Le rejet, de couleur brunâtre, visqueux, est riche en protéines et autres substances. Ces dernières peuvent influencer négativement sur la cellule d'UF en colmatant la membrane organique d'où la nécessité d'un prétraitement en premier lieu puis en second lieu, une ultrafiltration pour concentrer les protéines, les polyphénols et autres substances.

#### 3.1. Influence des paramètres hydrodynamiques sur le flux de perméat sans recirculation du perméat

L'influence de la pression transmembranaire et la vitesse de recirculation sur le flux du perméat a été étudié sans recirculation de ce dernier (**figure V.1**). Les résultats obtenus sont représentés sur la **figure V.2**:

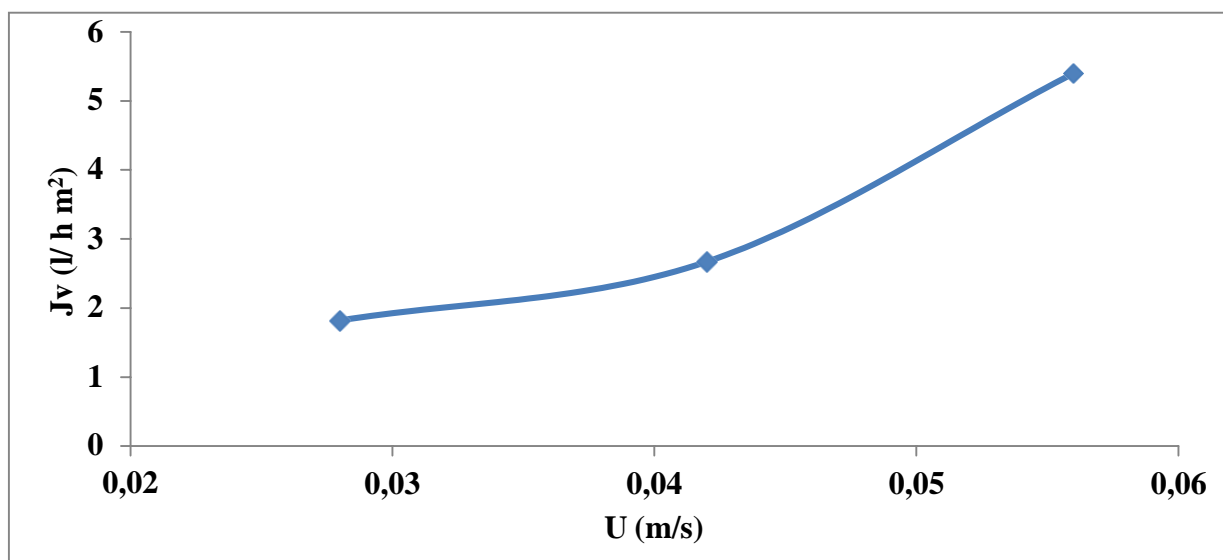


**Figure V.2 :** Evolution du flux d'ultrafiltration en fonction de la pression pour différentes vitesses de recirculation.

Nous remarquons que les résultats obtenus sont pratiquement similaires pour les vitesses allant de **0.028 m/s** à **0.042 m/s**. en effet dans cet intervalle, l'accroissement du flux de perméat est faible (**figure V.3**). Par contre au-delà de **0.056 m/s** on constate qu'à partir d'une pression de 0.6 bar, l'augmentation du flux est plus importante (le passage de  $U=0.042 \text{ m/s}$  à  $U=0.056 \text{ m/s}$  a permis une augmentation du flux de perméat de **2.1** à **5.4 l/h m<sup>2</sup>** à une pression de **1 bar**).

Ceci peut être expliqué par le phénomène de polarisation qui conduit à la formation d'une couche limite au voisinage de la surface de la membrane qui freine le débit du perméat pour des vitesses inférieures ou égales à **0.042 m/s** tandis que pour des vitesses supérieures à celle-ci (augmentation de la turbulence) cette couche devient moins importante (le matériel déposé sur la membrane est délogé, réduction de la couche de polarisation) puisque les forces de cisaillement sont élevées.

L'augmentation de la vitesse tangentielle à  $\Delta P$  donné entraîne un accroissement des débits d'ultrafiltration mais diminue la rétention en protéines et la résistance hydraulique.



**Figure V.3 :** Effet de la vitesse tangentielle sur le flux de perméat.

### 3.2. Bilan économique de la cellule UF

L'application de tout 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.

Selon **Shen et Probstein, 1979 [115]**, l'estimation du coût de l'opération d'ultrafiltration, tenant compte la consommation de l'énergie électrique, le prix et la durée de vie des membranes est donnée par la relation suivante :

$$K = K_c A + K_p Q_v \Delta P_f + K_p Q_w \Delta P$$

Où:

$K_c A$  = prix de l'investissement, proportionnel à la surface de la membrane (A)

$K_p Q_v \Delta P_f$  = prix de l'énergie due à la variation de pression pour un débit tangentiel ( $Q_v$ ).

$K_p Q_w \Delta P$  = prix de l'énergie relié au débit de perméat ( $Q_w$ ) pour une pression transmembranaire moyenne ( $\Delta P$ ).

Le coefficient  $K_c$  dépend du prix et de la durée de vie de la membrane :

$K_{c1} = 0,086 \times 10^{-4} \text{ \$ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  pour une membrane PCI (membrane organique) d'une durée de vie de deux ans.

$K_{c2} = 0,146 \times 10^{-4} \text{ \$ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  pour une membrane Ceraver (membrane minérale) d'une durée de vie de cinq ans.

Les coefficients  $K_{c1}$  et  $K_{c2}$  ont été obtenus pour différentes durée de vie de membranes pour différents prix de membrane (150 \$ m<sup>-2</sup> et 630 \$ m<sup>-2</sup> pour les membranes PCI et Ceraver, respectivement). Les prix des membranes sont bien connus mais leur durée de vie est plus difficile à déterminer car elle dépend de leurs utilisations et de leurs nettoyages. La membrane organique peut être remplacée après deux ans. Les membranes céramiques ont une durée de vie de l'ordre de 5 ans (**Porter, 1979 [115]; Bariou et al., 1989 [116]**).

Le coefficient  $K_p$  dépend du prix de l'électricité :  $K_p = 3,74 \times 10^{-9}$  \$ J<sup>-1</sup> pour les deux membranes.

Le débit de perméat est relié au flux de perméat par l'équation :  $Q_w = J_v A$

D'où, en combinant les équations, on obtient :

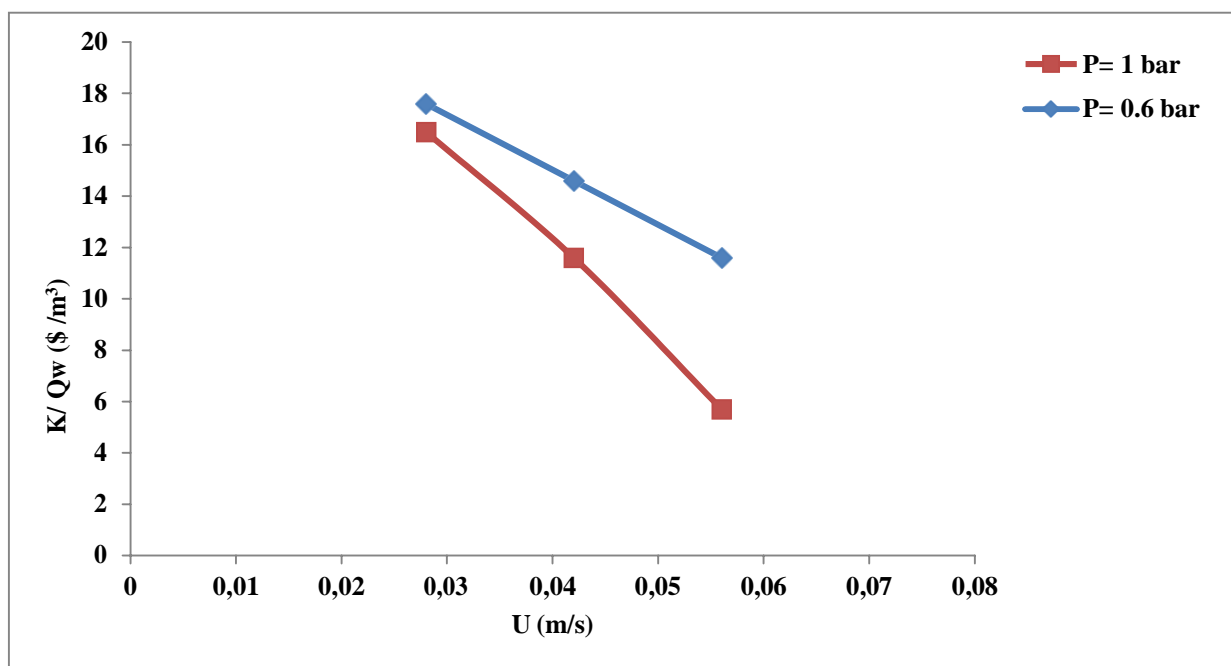
$$K/Q_w = K_p \Delta P + (1 + K_p Q_v \Delta P_f / K_c A) K_c / J_v$$

Où :  $K/Q_w$  est le prix global par m<sup>3</sup> (\$/m<sup>3</sup>).

Pour une surface de la membrane  $A$  et pour une concentration  $C_0$  de la solution à traiter, on variera le débit de recirculation  $Q_v$  et la pression transmembranaire  $\Delta P$ . autrement dit, on étudiera l'influence de la pression appliquée  $\Delta P$  et la vitesse de recirculation  $U$  sur le cout opératoire d'ultrafiltration.

Les courbes des variations de  $K/Q_w$  avec la vitesse  $U$  pour différentes pressions  $\Delta P$  permettent de trouver les conditions optimales pour la vitesse  $U$  et la pression  $\Delta P$  (**Bariou et al., 1989 [116]**).

La figure donnant l'évolution du cout  $K/Q_w$  en fonction de la vitesse de recirculation sont représentées sur la **figure V.4** suivante :



**Figure V.4:** variation du cout global de l'opération de l'ultrafiltration en fonction de la vitesse de recirculation pour différentes pressions opératoires.

On remarque d'après cette figure que la courbe  $\Delta P = 1 \text{ bar}$  se situe en dessous de la courbe de  $\Delta P = 0.6 \text{ bar}$  c'est-à-dire les couts pour la pression **1 bar** est plus important que celui à la pression de **0.6 bar**.

Nous constatons que pour l'ensemble des pressions transmembranaires utilisées, le cout total de l'opération d'ultrafiltration diminue au fur et à mesure que la vitesse de recirculation  $U$  augmente.

La courbe donnant les meilleures performances économiques correspond à la pression optimale de fonctionnement qui est de  $\Delta P = 1 \text{ bar}$  ainsi le minimum de cette courbe correspond à la vitesse optimale qui est de  $U = 0.056 \text{ m/s}$ .

Le cout opératoire optimum est évalué à **5.7 \$/m³** correspondant à un flux de perméat de **5.4 l/h.m²**.

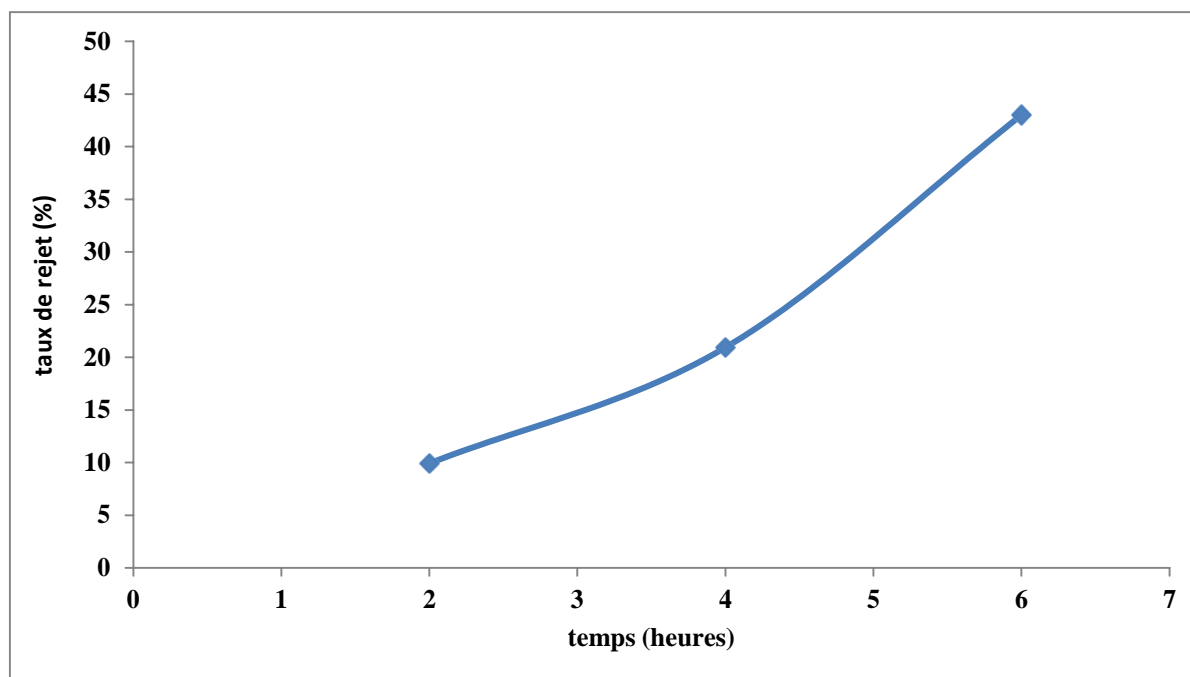
### 3.3. Essai de concentration du rejet

Une fois les conditions opératoires optimales déduites du bilan économique, nous nous sommes intéressés à l'essai de concentration.

L'essai de concentration se fait sans recirculation du perméat sous les conditions optimales de pression et de vitesse de recirculation suivantes :  $\Delta P = 1$  bar et  $U = 0.056$  m/s.

Pendant l'expérience, on a constaté que le flux du perméat diminue en fonction du temps.

L'ultrafiltration de ce rejet a permis de concentrer la margine et extraire un perméat avec un abaissement de la DCO de **45%** par rapport à la margine filtré et **96.2 %** par rapport à la margine brute, en régime permanent pendant six heures (**Figure V.5**).



**Figure V.5 :** Evolution du taux de rejet observé en fonction du temps.

Si on notera qu'à des pressions supérieures à **2 bars** la membrane n'arrive pas à assurer un débit de perméat suite à l'entassement des pores. Ce phénomène est souvent rencontré avec les membranes organique ce qui n'est pas le cas pour les membranes minérales [10], [11].

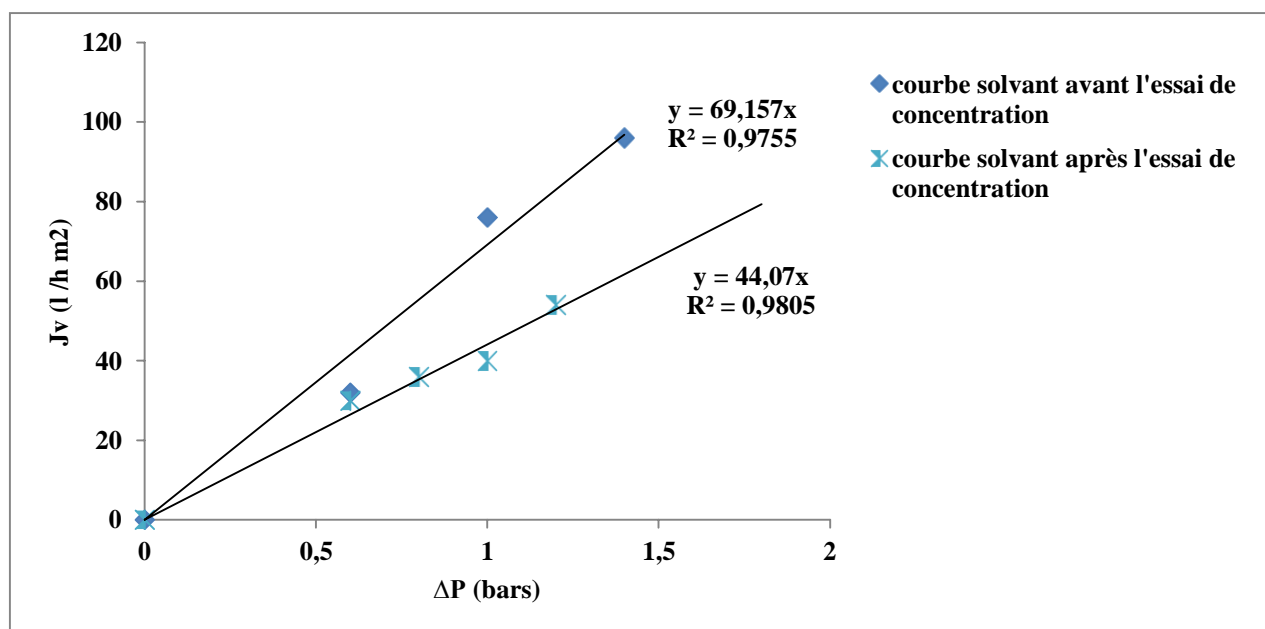
### 3.4.Régénération de la membrane

Pour mieux voir l'effet du colmatage sur le processus, nous avons déterminé la perméabilité de la membrane organique avant et après l'essai de concentration.

La perméabilité hydraulique  $L_p$  s'obtient en mesurant le flux de perméat  $J_v$  en fonction de la pression transmembranaire  $\Delta P$  lors de filtration du solvant (eau de robinet) en utilisation la relation suivante :

$$J_v = L_p \Delta P$$

Le tracé de l'évolution du flux du perméat en fonction de la pression transmembranaire avant et après ultrafiltration des margines est donné sur la **figure V.6**.



**Figure V.6** : évolution du flux de perméat en fonction de la pression transmembranaire avant et après ultrafiltration des margines.

Nous constatons que l'ultrafiltration des margines a permis une réduction de la perméabilité due aux phénomènes de l'adsorption au niveau des pores de la membrane et/ ou colmatage.

D'après la figure on a une diminution de perméabilité de : **36%**.



### 3.5. Détermination de la réduction du diamètre des pores de la membrane

A l'aide de la relation de Poiseuille et celle de **Sarbolovski**, on peut déterminer la réduction du diamètre des pores.

En utilisant la relation de **Sarbolovski** nous pouvons déterminer le rayon moyen des pores tel

que :  $r = 0.5279 * M^{0.3915}$

Avec :  $M = 10\ 000$  daltons

Donc :  $r_{po} \approx 19.4$  daltons.

En utilisant la relation de Poiseuille pour la membrane avant et après ultrafiltration des margines on obtient les relations suivantes :

$$L_{po} = \frac{r^4}{8 \mu l} \dots (1) \quad \text{et} \quad L_{p1} = \frac{N r^4}{8 \mu l} \dots (2)$$

En combinaison les deux relations (1) et (2) on obtient la relation (3) :

$$\frac{L_{po}}{L_{p1}} = \frac{r^4}{r^4_{p1}} \dots (3) \quad \text{donc :} \quad r_{p1} = \left( \frac{L_{po} r^4}{L_{p1}} \right)^{1/4} \dots (4)$$

Donc :  $r_{p1} \approx 17.3$  daltons.

De ces résultats on constate une réduction de rayon des pores moyen de  $r_{po} = 19.4$  à  $r_{p1} = 17.3$  daltons, d'où une réduction de 11%.

### 3.6. Caractérisation des margines après ultrafiltration

Les résultats de la caractérisation des rejets d'huileries d'olives sont présentés dans le **tableau II.2** :

Paramètres	Valeurs	Abattement par rapport à l'effluent de margine brute (%)
Nitrates	3.3 mg/l	99.5
Nitrites	1.9 mg/l	95
Azote ammoniacal	67 mg/l	93
Polyphénols	204 mg/l	63.8
Protéines	21.1 mg/l	76.5
Sucres réducteurs	2.4 mg/l	97
DCO	9 100 mg/l	96.2

**Tableau V.2** : caractérisation des margines après ultrafiltration.

L'analyse de ces résultats montre une réduction considérable de tous les éléments présents dans notre effluent.

A titre d'exemple l'UF des margines a réduit la teneur en nitrates de **99.5 %**, celle des nitrites de **95 %** et celle de l'azote ammoniacal de **93%**.

On remarque que la teneur en protéines a été réduite de **76.5 %** ce qui confirme que la membrane utilisées est efficace pour la rétention de ces dernières.

#### 4. Traitement des margines par UF et US

Aux conditions optimales de l'UF, nous avons obtenu un perméat que nous avons traité par la technique des US. Les résultats obtenus sont présentés sur le **tableau V.3** :

Paramètres	Margines brutes	Après UF+US	Abattement par rapport aux margines brutes (%)	Normes de rejet
Nitrates	767.3 mg/l	3.6 mg/l	99.5	50 mg/l [114]
Nitrites	34.4 mg/l	2.9 mg/l	91.6	0.1 mg/l [114]
Azote ammoniacal	915.8 mg/l	97.7 mg/l	89.3	-----
Orthophosphates	295.1 mg/l	5.5 mg/l	98.1	-----
Polyphénols	987 mg/l	640 mg/l	35.2	0.3 mg/l [114]
Protéines	89.7 mg/l	25.5 mg/l	71.6	-----
Sucres réducteurs	87.8 mg/l	2.5 mg/l	97.2	-----
DCO	234 000 mg/l	7000 mg/l	97	130 mg/l [113]
DBO <sub>5</sub>	2 925 mg/l	700 mg/l	76	35 mg/l [113]
DBO <sub>5</sub> /DCO	0.0125	0.1	-----	-----
Na <sup>+</sup>	240 mg/l	8 mg/l	96.7	300 [114]
Ca <sup>++</sup>	110 mg/l	7 mg/l	93.6	500 [114]

**Tableau II.3** : caractérisation des margines après traitement avec Ultrafiltration et Ultrasons.

L'augmentation de la concentration de  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  et de  $\text{NH}_4^+$  a été constatée. En effet la concentration des nitrites, des nitrates et de l'Azote ammoniacal a augmenté successivement de **1.9** à **2.9** mg/l, de **3.3** à **3.6** mg/l et de **67** à **97.7** mg/l.

Cette croissance des nitrites, des nitrates et de l'Azote ammoniacal est probablement due à la dégradation des macromolécules contenues dans les margines a permis la libération de ces éléments à l'irradiation par ultrasons. Ces résultats ont été déjà reportés par **Hoffman et al** [13].

Pour **les protéines** nous constatons un abattement intéressant de l'ordre de **72 %**.

Par contre pour **les polyphénols** le taux d'abattement est relativement assez faible de l'ordre de **35%**. Toutefois, ce taux est dû à l'augmentation des polyphénols lors du traitement du perméat. En effet nous avons enregistré une augmentation de **204 mg/l** dans le perméat à **640 mg/l** après traitement par US. Une explication probable à cette importante augmentation serait que l'irradiation des molécules complexes conduirait à la formation des nouvelles molécules de polyphénols.

# **Conclusion Générale**

## Conclusion Générale

---

L'objectif de ce travail est d'étudier le traitement des rejets liquides d'huilerie d'olives par Ultrafiltration en utilisant une membrane organique, par Ultrasons en utilisant une sonde sonochimique et par le couplage de ces deux techniques.

L'étude bibliographique a montré que les margines présentent un caractère polluant caractérisé par une DCO élevée, une minéralisation importante un pH acide et un effet inhibiteur des germes qui rends l'utilisation de traitement conventionnels inappropriés.

L'alternative d'utilisation de l'Ultrafiltration et des Ultrasons dans le traitement de ces rejets est intéressante sous réserve que l'on filtre notre effluent pour éliminer les grosses molécules.

Pour atteindre cet objectif, nous avons étudié les performances de ces procédés pour traiter ces margines.

Les analyses des rejets liquides d'huilerie, ont été effectuées par le suivi de plusieurs paramètres physico-chimiques et chimiques telles que: pH, conductivité, DCO, DBO<sub>5</sub>, etc.

Il s'en est suivi les essais de traitement par la technique des Ultrasons seule de ces rejets, qui a été mené à une fréquence fixe de **20 kHz**, une puissance de **1000 Watt** et un diamètre de la sonde de 3 mm. Ce traitement a permis une réduction de la DCO et des polyphénols respectivement de **95.8 %** et de **44%** par rapport à celle de l'effluent de margine brute.

Il s'en est suivi les essais de traitement par ultrafiltration de ces rejets, qui a été mené en mode continu pour choisir les paramètres hydrodynamiques optimaux (pression transmembranaire et vitesse de circulation). Puis le traitement de ces rejets à ces conditions optimales afin de les amener en normes de rejets des effluents industriels et plus particulièrement les effluents agroalimentaires en vigueur.

L'Ultrafiltration apparaît efficace pour la réduction de la DCO et de la matière organique présentes dans les margines à une pression transmembranaire de 1 bar et une vitesse de recirculation  $U = 0.056 \text{ m/s}$ . Une réduction de **96.2 %** a été observée après 6h de traitement.

En parallèle, une estimation économique du procédé de traitement par ultrafiltration de ces margines, a montré un prix de **5.7 \$** par **m<sup>3</sup>**.

## **Conclusion Générale**

---

Pour améliorer l'efficacité du traitement un couplage de ces deux techniques a été effectué, l'ultrafiltration comme traitement primaire et les Ultrasons comme traitement d'affinage. Des taux d'abatteurs intéressants ont été déterminés, une réduction de 97 % de la DCO, 99% des nitrates, 92% des nitrites, 76% de la DBO<sub>5</sub> etc.

Les travaux de recherche menés au cours de cette étude ont permis de mettre en évidence la capacité du procédé à membrane, à savoir l'ultrafiltration, et des procédés d'oxydation avancées, à savoir les Ultrasons, à traiter efficacement les rejets liquides d'huilerie d'olives.

# **Références bibliographiques**



- [1] **H. El Hajjouji et al.**, “Optimisation of biodegradation conditions for the treatment of olive mill wastewater,” vol. 99, pp. 5505–5510, 2008.
- [2] **F. Des**, S. Dhar, and E. L. Mehraz, “Etude de la biodégradation des effluents des huileries (margines) et leur valorisation par production de l’enzyme tannase,” 2003.
- [3] **S. Vitolo**, L. Petarca, and B. Bresci, “bIOI BOUI C TCCfllIOI . OGY Treatment of olive oil industry wastes,” vol. 67, pp. 129–137, 1999.
- [4] **R. Harakat**, A. Lazrak, D. Chafiki, and A. R. Soutenu, “Impact des margines sur les eaux souterraines de la nappe phréatique de la vallée de Ghmat au sud de Marrakech ( Maroc ),” pp. 2010–2011, 2011.
- [5] **U. M. H. Bougara-boumerdes**, “Traitement des effluents des huileries d’olive par oxydation au H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.”
- [6] **J. A. Morillo**, “Bioremediation and biovalorisation of olive-mill wastes,” pp. 25–39, 2009.
- [7] **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
- [8] **Nefzaoui A, 1991.** Contribution à la rentabilité de l'oléiculture par une valorisation optimale des sous-produits. Options méditerranéens 153-173.
- [9] **N. Benyahia** and K. Zein, “Analyse des problèmes de l’industrie de l’huile d’olive et solutions récemment développées,” 2003.
- [10] **S. Khoufi**, F. Aloui, and S. Sayadi, “Treatment of olive oil mill wastewater by combined process electro-Fenton reaction and anaerobic digestion,” *Water Res.*, vol. 40, no. 10, pp. 2007–2016, 2006.
- [11] **K. Fadil**, A. Chahlaoui, A. Ouahbi, A. Zaid, and R. Borja, “Aerobic biodegradation and detoxification of wastewaters from the olive oil industry,” vol. 51, pp. 37–41, 2003.
- [12] **J. A. F. R. De Ursinos** and R. B. Padilla, “Use and treatment of olive mill wastewater: Current situation and prospects in Spain,” vol. 43, pp. 101–106, 1992.
- [13] **Asses N**, Ayed L, Bouallagui H, Sayadi S, Hamdi M., Biodegradation of different molecular-mass polyphenols derived from olive mill wastewaters by *Geotrichum candidum*. *Int. Biodeter. Biodegr.* 63, 2009, 407- 413
- [14] **Ranalli A.** L’effluent des huiles d’olives : propositions en vue de son utilisation et son épuration. Références aux normes italiennes en la matière. *Olivae.* 39,1991, 18-34.
- [15] **I. Biodeterioration** and B. June, “Biodegradation of different molecular-mass polyphenols derived from olive mill wastewaters by *Geotrichum candidum*,” *Int. Biodeterior. Biodegradation*, vol. 63, no. 4, pp. 407–413, 2016.
- [16] **S. Sayadi**, N. Allouche, M. Jaoua, and F. Aloui, “Detrimental effects of high molecular-mass polyphenols on olive mill wastewater biotreatment,” vol. 35, pp. 725–735, 2000.
- [17] **M. S. Fountoulakis**, S. N. Dokianakis, M. E. Kornaros, G. G. Aggelis, and G. Lyberatos, “Removal of phenolics in olive mill wastewaters using the white-rot fungus *Pleurotus ostreatus*,” vol. 36, pp. 4735–4744, 2002.

- [18] **K. Al-malah**, M. O. J. Azzam, and N. I. Abu-lail, "Olive mills effluent ( OME ) wastewater post-treatment using activated clay," vol. 20, pp. 225–234, 2000.
- [19] **B. Fezzani** and R. Ben Cheikh, "Extension of the anaerobic digestion model No . 1 ( ADM1 ) to include phenolic compounds biodegradation processes for the simulation of anaerobic co-digestion of olive mill wastes at thermophilic temperature," vol. 162, no. 1, pp. 1563–1570, 2009.
- [20] **C. S. Parinos**, C. D. Stalikas, T. S. Giannopoulos, and G. A. Pilidis, "Chemical and physicochemical profile of wastewaters produced from the different stages of Spanish-style green olives processing," vol. 145, pp. 339–343, 2007.
- [21] **A. Jail**, F. Boukhoubza, A. Nejmeddine, S. Sayadi, and L. Hassani, "Co-treatment of olive-mill and urban wastewaters by experimental stabilization ponds," vol. 176, pp. 893–900, 2010.
- [22] **C. I. L. Justino**, R. Pereira, and A. C. F. T. A. P. Rocha-santos, "Olive oil mill wastewaters before and after treatment : a critical review from the ecotoxicological point of view," pp. 615–629, 2012.
- [23] **H. Aissam** and Æ. M. J. Penninckx, "Reduction of phenolics content and COD in olive oil mill wastewaters by indigenous yeasts and fungi," pp. 1203–1208, 2007.
- [24] **M. Ahmadi**, F. Vahabzadeh, B. Bonakdarpour, and M. Mehranian, "Empirical modeling of olive oil mill wastewater treatment using loofa-immobilized *Phanerochaete chrysosporium*," vol. 41, pp. 1148–1154, 2006.
- [25] **G. Aggelis**, "Phenolic removal in a model olive oil mill wastewater using *Pleurotus ostreatus* in bioreactor cultures and biological ... Phenolic removal in a model olive oil mill wastewater using evaluation of the process," no. May 2017, 2003.
- [26] **F. Kachouri** and M. Hamdi, "Enhancement of polyphenols in olive oil by contact with fermented olive mill wastewater by *Lactobacillus plantarum*," vol. 39, pp. 841–845, 2004.
- [27] **L. Lesage-meessen**, D. Navarro, S. Maunier, J. Sigoillot, and J. Lorquin, "Simple phenolic content in olive oil residues as a function of extraction systems," vol. 75, pp. 501–507, 2001.
- [28] **U. Bali**, "Performance comparison of Fenton process , ferric coagulation and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / pyridine / Cu ( II ) system for decolorization of Remazol Turquoise Blue G-133," vol. 74, 2007.
- [29] **N. I. Kuznetsova**, N. V Kirillova, L. I. Kuznetsova, M. Y. Smirnova, and V. A. Likholobov, "Hydrogen peroxide and oxygen – hydrogen oxidation of aromatic compounds in catalytic systems containing heteropoly compounds," vol. 146, pp. 569–576, 2007.
- [30] **L. Nassima**, " La valorisation nutritionnelle des margines et de leur impact sur la réduction de la méthanogénèse ruminale chez l'ovine," pp. 2010–2011, 2011.
- [31] **H. Dhaouadi** and B. Marrot, "Olive mill wastewater treatment in a membrane bioreactor: Process feasibility and performances," *Chem. Eng. J.*, vol. 145, no. 2, pp. 225–231, 2008.

- [32] “**Procédés de séparation par membranes – transport, techniques membranaires, applications** (Livre, 1989) [WorldCat.” .
- [33] **Ranalli A.** (1991a) The effluent from olive mills : Proposals for re-use and purification with reference to Italian legislation. *Olivae*, 37, 30-39
- [34] **P. L. Buldini**, A. Mevoli, and A. Quirini, “On-line microdialysis – ion chromatographic determination of inorganic anions in olive-oil mill wastewater,” vol. 882, pp. 321–328, 2000.
- [35] **Castillo-Rivera L.A.** (1999) Etude d’effluent difficilement biodégradable: Caractérisation et traitement par procédés d’oxydation avancée (POA). Thèse de Doctorat. Université Aix-Marseille I, Marseille, France, 35-54.
- [36] **M. Achak**, N. Ouazzani, A. Yaacoubi, and L. Mandi, “Caractérisation des margines issues d’une huilerie moderne et essais de leur traitement par coagulation-floculation par la chaux et le sulfate d’aluminium.,” *Rev. des Sci. l’eau*, vol. 21, no. 1, p. 53, 2008.
- [37] **E. Diamadopoulos**, P. Samaras, and G. P. Sakellaropoulos, “The effect of activated carbon properties on the adsorption of toxic substances,” *Water Sci. Technol.*, vol. 25, no. 1, pp. 153–160, 1992.
- [38] **M. Beccari**, M. Majone, C. Riccardi, F. Savarese, and L. Torrisi, “Integrated treatment of olive oil mill effluents: Effect of chemical and physical pretreatment on anaerobic treatability,” *Water Sci. Technol.*, vol. 40, no. 1, pp. 347–355, 1999.
- [39] D. El Mehraz and D. El Mehraz, “Ann. Chim.,” vol. 26, no. 2, 2001.
- [40] **M. Lecomte**, “Les sites pollués : traitement des sols et des eaux souterraines.” p. 204, 1998.
- [41] **A. Yaakoubi**, A. Chahlaoui, M. Rahmani, and M. E. Y. Oulhote, “Effet De La Margine Sur La Microflore Du Sol,” *Agrosolutions*, vol. 20, no. 1, pp. 35–43, 2009.
- [42] **A. Roig**, M. L. Cayuela, and M. A. Sánchez-Monedero, “An overview on olive mill wastes and their valorisation methods,” *Waste Manag.*, vol. 26, no. 9, pp. 960–969, 2006.
- [43] **D. Mantzavinos** and N. Kalogerakis, “Treatment of olive mill effluents: Part I. Organic matter degradation by chemical and biological processes - An overview,” *Environ. Int.*, vol. 31, no. 2, pp. 289–295, 2005.
- [44] **A. Martin**, R. Borja, I. Garcia, and J. A. Fiestas, “Kinetics of methane production from olive mill wastewater,” *Process Biochem.*, vol. 26, no. 2, pp. 101–107, 1991.
- [45] **G. Lettinga**, A. F. M. van Velsen, S. W. Hobma, W. de Zeeuw, and A. Klapwijk, “Use of the upflow sludge blanket (USB) reactor concept for biological wastewater treatment, especially for anaerobic treatment,” *Biotechnol. Bioeng.*, vol. 22, no. 4, pp. 699–734, 1980.
- [46] **M. Hamdi**, “Future prospects and constraints of olive mill wastewaters use and treatment: A review,” *Bioprocess Eng.*, vol. 8, no. 5–6, pp. 209–214, 1993.
- [47] **G. Boari**, A. Brunetti, R. Passinot, A. Rozzi, and V. De Blasio, “Anaerobic Digestion of Olive Oil Mill Wastewaters Pgas,” *Agric. Wastes*, vol. 10, pp. 161–175, 1984.
- [48] **R. Andreatti**, V. Caprio, A. Insola, and R. Marotta, “Advanced oxidation processes ( AOP ) for water purification and recovery,” vol. 53, pp. 51–59, 1999.

- [49] **A. Giannis**, M. Kalaitzakis, and E. Diamadopoulou, "Electrochemical treatment of olive mill wastewater," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 82, no. 7, pp. 663–671, 2007.
- [50] **C. Israilides**, A. Vlyssides, V. Mourafeti, and G. Karvouni, "Olive oil wastewater treatment with the use of an electrolysis system," *Bioresour. Technol.*, vol. 61, no. 2, pp. 163–170, 1997.
- [51] **N. Adhoum** and L. Monser, "Decolourization and removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by electrocoagulation," *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 43, no. 10, pp. 1281–1287, 2004.
- [52] **M. Panizza** and G. Cerisola, "Olive mill wastewater treatment by anodic oxidation with parallel plate electrodes," *Water Res.*, vol. 40, no. 6, pp. 1179–1184, 2006.
- [53] **P. Cañizares**, J. Lobato, R. Paz, M. A. Rodrigo, and C. Sáez, "Advanced oxidation processes for the treatment of olive-oil mills wastewater," *Chemosphere*, vol. 67, no. 4, pp. 832–838, 2007.
- [54] **F. J. Rivas**, F. J. Beltra, O. Gimeno, and J. Frades, "Treatment of Olive Oil Mill Wastewater by Fenton ' s Reagent," pp. 1873–1880, 2001.
- [55] **M. Drouiche et al.**, "A compact process for the treatment of olive mill wastewater by combining UF and UV / H2O2 techniques," vol. 169, pp. 81–88, 2004.
- [56] **A. Tsioulpas**, D. Dimou, D. Iconomou, and G. Aggelis, "Phenolic removal in olive oil mill wastewater by strains of *Pleurotus* spp . in respect to their phenol oxidase ( laccase ) activity," vol. 84, pp. 251–257, 2002.
- [57] **O. Yahiaoui**, H. Lounici, A. Pauss, and N. Mameri, "Traitement Des Margines Par Un Procédé Couplant L'Ultrafiltration Et Un Réacteur Bipolaire à Electrodes En Fer Planes.," pp. 1–14.
- [58] **T. Yonar** and N. Azbar, "Feasibility of physico-chemical treatment and Advanced Oxidation Processes ( AOPs ) as a means of pretreatment of olive mill effluent ( OME )," vol. 40, pp. 2409–2416, 2005.
- [59] **E. Gu** and G. N. Demirel, "Anaerobic treatment of olive mill wastes in batch reactors," vol. 36, pp. 243–248, 2000.
- [60] **A. Nefzaoui**, "Contribution " à la rentabilité de l'oléiculture par une valorisation optimale des sous-produits," vol. 173, pp. 153–173, 1988.
- [61] "Effets environnementaux causés par les eaux usées d'Olive Mill\_ comparaison de la toxicité des composants de phénol à faible poids moléculaire."
- [62] **A. Mokriani** and D. Oussi, "Uv Radiation / Ozone / Hydrogen Peroxide," pp. 1–11.
- [63] **M. I. Badawy**, M. Y. Ghaly, and T. A. Gad-Allah, "Advanced oxidation processes for the removal of organophosphorus pesticides from wastewater," *Desalination*, vol. 194, no. 1–3, pp. 166–175, 2006.
- [64] **S. Esplugas**, J. Gimenez, S. Contreras, E. Pascual, and M. Rodriguez, "Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation," *Water Res.*, vol. 36, no. 4, pp. 1034–1042, 2002.

- [65] **S. Chen**, D. Sun, and J. S. Chung, "Treatment of pesticide wastewater by moving-bed biofilm reactor combined with Fenton-coagulation pretreatment," *J. Hazard. Mater.*, vol. 144, no. 1–2, pp. 577–584, 2007.
- [66] **I. a Balcioglu**, I. Arslan, and M. T. Sacan, "Homogenous and Heterogenous Advanced Oxidation of Two Commercial Reactive Dyes," *Environ. Technol.*, vol. 22, no. 7, pp. 813–822, 2001.
- [67] **M. Bhowmick** and M. J. Semmens, "Ultraviolet photooxidation for the destruction of vocs in air," *Water Res.*, vol. 28, no. 11, pp. 2407–2415, 1994.
- [68] **H. Hsing**, P. Chiang, E. Chang, and M. Chen, "The decolorization and mineralization of Acid Orange 6 azo dye in aqueous solution by advanced oxidation processes: A comparative study," vol. 141, pp. 8–16, 2007.
- [69] **C. Wu** and C. Chang, "Decolorization of Reactive Red 2 by advanced oxidation processes: Comparative studies of homogeneous and heterogeneous systems," vol. 128, pp. 265–272, 2006.
- [70] **P. Taylor et al.**, "Ozone: Science & Engineering: The Journal of the International Ozone Association Degradation of Aqueous Pharmaceuticals by Ozonation and Advanced Oxidation Processes: A Review Degradation of Aqueous Pharmaceuticals by Ozonation and Advanced Oxidation P," no. September 2012, pp. 37–41, 2007.
- [71] **C. A. Marti** and S. Ferro, "Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes { {," pp. 1324–1340, 2006.
- [72] **F. S. Reagent** and C. Delteil, "Contaminated By Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Use of," no. September 2002, pp. 353–376, 2003.
- [73] **P. Drogui**, J. Blais, and G. Mercier, "Review of Electrochemical Technologies for Environmental Applications," pp. 257–272, 2007.
- [74] **M. Panizza**, M. Zolezzi, and C. Nicolella, "Biological and electrochemical oxidation of naphthalenesulfonates," vol. 232, no. April 2005, pp. 225–232, 2006.
- [75] **L. Szpyrkowicz**, S. N. Kaul, and R. A. O. N. Neti, "Tannery wastewater treatment by electro-oxidation coupled with a biological process," pp. 381–390, 2005.
- [76] **S. DALHATOU**, "Application des techniques d'oxydation avancée pour la dépollution des effluents organiques dans les eaux de rejets industriels: Cas des savonneries," 2014.
- [77] **B. J. P. Lorimer** and T. J. Mason, "Part 1-The Physical Aspects \*," vol. 3, no. 3, pp. 239–274, 1987.
- [78] **P. Riesz**, D. Berdahi, and C. L. Christman, "Free Radical Generation by Ultrasound in Aqueous and Nonaqueous Solutions," vol. 64, pp. 233–252, 1985.
- [79] O. O. F. Phenol, "OXIDATION OF PHENOL IN W A S T E W A T E R B Y S O N O E L E C T R O C H E M I S T R Y," vol. 51, no. 10, pp. 1857–1865, 1996.
- [80] **I. Hua** and M. R. Hoffmann, "Optimization of Ultrasonic Irradiation as an Advanced Oxidation Technology," vol. 31, no. 8, pp. 2237–2243, 1997.
- [81] **Mason, T.J.**, Lorimer, J.P.; Sonochemistry: theory, applications and uses of ultrasound in chemistry. (1988) Ellis Horwood.

- [82] **Briquard P.**, Les Ultrasons, Presses Universitaires de France, Paris, 1983
- [83] **M. R. Hoffmann**, I. Hua, and R. Hchemer, “Application of ultrasonic irradiation for the degradation of chemical contaminants in water,” vol. 3, 1996.
- [84] **P. R. Gogate** and A. B. Pandit, “A review of imperative technologies for wastewater treatment II: Hybrid methods,” *Adv. Environ. Res.*, vol. 8, no. 3–4, pp. 553–597, 2004.
- [85] **P. R. Gogate**, S. Mujumdar, and A. B. Pandit, “Large-scale sonochemical reactors for process intensification : design and experimental validation,” vol. 693, no. April 2002, pp. 685–693, 2003.
- [86] “A Survey of Commercially Available Sources of Ultrasound Suitable for Sonochemistry,” no. June, 2015.
- [87] **P. R. Gogate** and A. B. Pandit, “Engineering design method for cavitational reactors: I. Sonochemical reactors,” *AIChE J.*, vol. 46, no. 2, pp. 372–379, 2000.
- [88] **J. Berlant**, F. Trabelsit, H. Delmast, A. M. Wilhelmt, and J. F. Pettrignani, “Oxidative degradation of phenol in aqueous media using ultrasound,” vol. 1, no. 2, pp. 97–102, 1994.
- [89] **PETRIER C.**, Y. JIANG, A. FRANCONY et M.F. LAMY (1999). Aromatics and chloroaromatics sonochemical degradation. Yields and byproducts. Ham. Ber. Siedlungswasserwirtschaft (Ultrasound in Environmental Engineering), 25, 23-37
- [90] **BERGER J.A.** et A.G. MARR (1960). Sonic disruption of spores of *Bacillus cereus*. *J. Gen. Microbiol.*, 221, 147-157. [91] A. H. Meitzler, “No Title,” pp. 2238–2239, 2014.
- [92] **DUGUET J.P.** et L. CARPENTIER (1989). Technique de désinfection alternative. Lyonnaise des Eaux, Veille Technologique, Novembre, 19 p.
- [93] **C. Causserand**, “Filtration membranaire (OI, NF, UF): Caractérisation des membranes,” *Techniques de l’ingénieur*, vol. 33, no. 0. pp. 0–16, 2014.
- [94] **P. Aimar**, P. Bacchin, and A. Maurel, “Filtration membranaire (OI, NF, UF, MFT) Aspects théoriques : perméabilité et sélectivité,” *J*, vol. 2, no. 0. pp. 790–2, 2010.
- [95] **J.-M. Berland** and C. Juery, “Les procédés membranaires pour le traitement de l’eau,” *Dir. L’esp. Rural la Forêt*, pp. 1–71, 2002.
- [96] **D. Cl**, “Retour d’expérience de l’utilisation des procédés membranaires pour la potabilisation des eaux au sein de Véolia Water,” 2004.
- [97] **C. Cabassud**, S. Laborie, L. Durand-Bourlier, and J. M. Lainé, “Air sparging in ultrafiltration hollow fibers: Relationship between flux enhancement, cake characteristics and hydrodynamic parameters,” *J. Memb. Sci.*, vol. 181, no. 1, pp. 57–69, 2001.
- [98] **R. Lainesse**, “PROCÉDÉS DE SÉPARATION MEMBRANAIRE ET LEUR APPLICATION DANS L’INDUSTRIE ALIMENTAIRE,” no. 819, pp. 1–56, 2008.
- [99] **Zeman L.L.**, Zydney A.L., microfiltration and ultrafiltration ,principles and applications, marcel dekker inc.(1996).
- [100] **A. MAUREL**, osmose inverse et ultrafiltration Considération théoriques, *Technique de l’ingénieur*, 2015, J2790.

- [101] **N.MAMERI**, “Les différentes modélisations pour la caractérisation des membranes d’ultrafiltration,” no. November, 2016.
- [102] **M. Alain**, “Techniques séparatives à membranes Considérations théoriques,” *Techniques de l’ingénieur*. pp. 1–23, 1993.
- [103] **Y. Bessiere**, “Filtration frontale sur membrane : mise en évidence du volume filtré critique pour l’anticipation et le contrôle Yolaine Bessiere,” 2005.
- [104] **F.VIGO, M.GIOARDANI et G.CAPANNELLI**, ultrafiltrazione di acque di vegetazione da frantoi di olive. *La rivista delle sostanze grasse* vol. LVII Febbraio (1981).
- [105] **M.RAMPICHINI**, New application of ultrafiltration effluent from synthetic fibers and olive oil production. *Chimicaogie- Avril* (1987).
- [106] **F. CAPENA, U.ROGNONI et S. CALGARI**, Considerazione tecnico economiche per la realizzazione di un impianto di trattamento delle acque di vegetazione delle olive con processi integrati a membrana. *La Rivista Italiana delle Sostanze grasse* vol. LXII (1988).
- [107] **P. CAPENA, N.MARGIGNETTI e CALGARDI**, trattamento delle acque di vegetazione mediante processi a membrana. *Ricerca* 890, (1988) 73-77.
- [108] **G.SERAFIN, F.CAMURATI et E.FEDEL**, tecnologie avanzate di trattamento di effluenti industriali nel settore oleario. *La rivista Italiana delle Sostanze grasse* 175 GENAVIO (1988).
- [109] **HALET.Farid**, "traitement des rejets liquides d'huilerie d'olive par procédé à membrane", ENP, 1998.
- [110] **A. Esmail et al.**, “Étude physico-chimique et microbiologique des margines de trois régions du Maroc (ouazzane, fès boulman et beni mellal) [physico-chemical and microbiological study of oil mill wastewater (OMW) from three different regions of Morocco (ouazzane, fès boulman,” *J. Mater. Environ. Sci.*, vol. 5, no. 1, pp. 121–126, 2014.
- [111] T. Electrochimique, D. E. S. Margines, G. Sbai, and M. Loukli, “Et Identification Des Composés Avant Et Après Traitement Par Chromatographie En Phase,” no. June, pp. 139–152, 2015.
- [112] **S. Khoufi**, F. Feki, and S. Sayadi, “Detoxification of olive mill wastewater by electrocoagulation and sedimentation processes,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 142, no. 1–2, pp. 58–67, 2007.
- [113] D. Rabie, E. Aouel, C. E. T. Annonces, and T. Française, “Journal officiel,” 2006.
- [114] C. E. T. Annonces and T. Française, “Journal officiel,” pp. 0–2, 2013.
- [115] P. A. Schweitzer, “Handbook of separation techniques for chemical engineers.” 1997.
- [116] **S. Popović** and M. Wessling, “Turbulence Promoters in Membrane Processes,” *J. Membr. Sci.*, 2010.

# **Annexes**



## Annexe A : Dosage des nitrates

### a) Principe :

En présence de salicylate de sodium, les nitrates donnent du paranitrosionate de sodium coloré en jaune et susceptible d'un dosage colorimétrique.

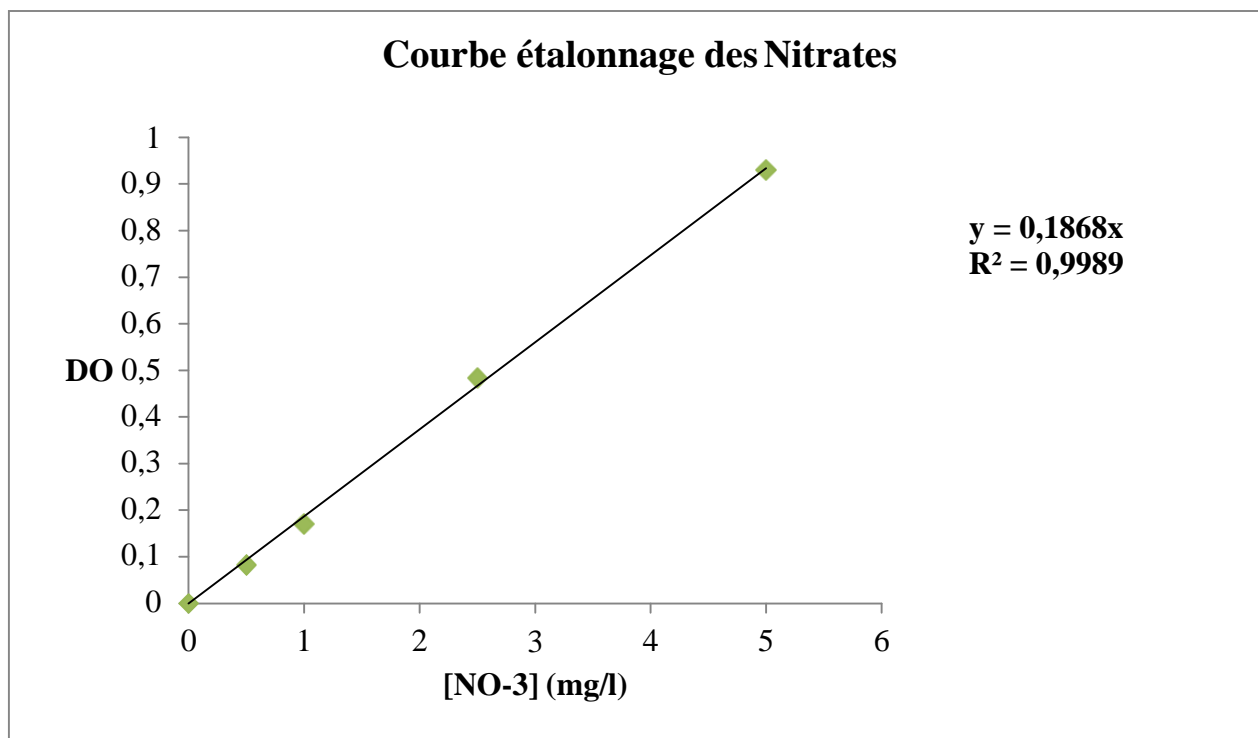
### b) Réactifs :

- ❖ Solution de salicylate de sodium à 0.5 % .
- ❖ Solution d'hydroxyde de sodium 30 %.
- ❖ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré.
- ❖ Tartrate double de sodium et de potassium.
- ❖ Hydroxyde de sodium NaOH .

### c) Mode opératoire :

- ❖ Prendre 10 ml de l'échantillon à analyser.
- ❖ Ajouter 2 à 3 gouttes de NaOH à 30 %.
- ❖ Ajouter 1 ml de salicylate de sodium.
- ❖ Evaporer à sec au bain marie ou à l'étuve 75 - 88° C.
- ❖ Ne pas surcharger ni surchauffer très longtemps, laisser refroidir.
- ❖ Reprendre le résidu avec 2 ml. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> laisser reposer 10 mn.
- ❖ Ajouter 15 ml d'eau distillée.
- ❖ Ajouter 15 ml de tartrate double de sodium et de potassium puis passer au spectro au 415 nm.

d) La courbe d'étalonnage :

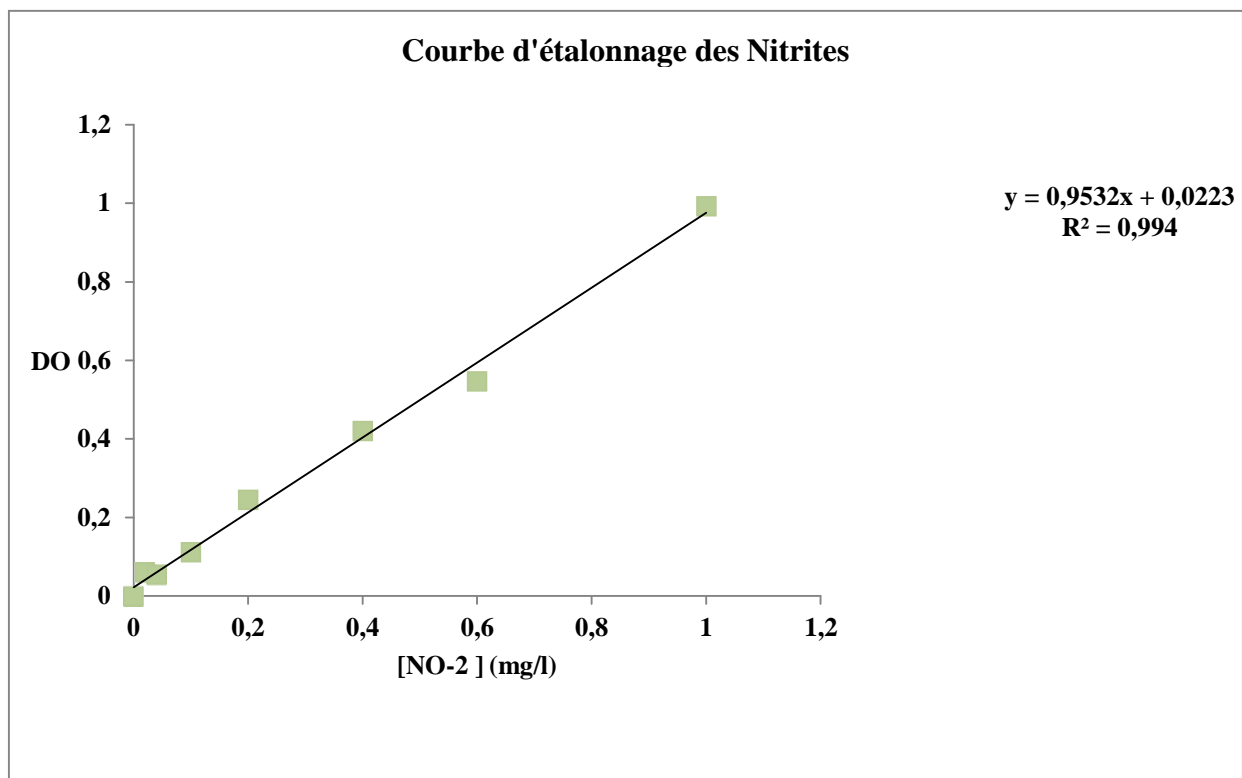


## Annexe B : Dosage des nitrites

### a) Mode opératoire :

Dans une fiole de 50 ml verser 50 ml de l'échantillon de margine, ajouter 1 ml du réactif de diazotation et homogénéiser. Attendre 10 minutes et effectuer la mesure photométrique à une longueur d'onde de 537nm.

### b) La courbe d'étalonnage :



## Annexe C : dosages de l'Azote ammoniacal par la méthode spectrophotométrie au réactif de NESSLER

### a) Réactifs :

- Réactif de NESSLER (commercialisé ou préparé).
- Tartrate double de potassium et de sodium : Dissoudre 500 mg de tartrate double de potassium et de sodium dans 1000 ml d'eau chaude.

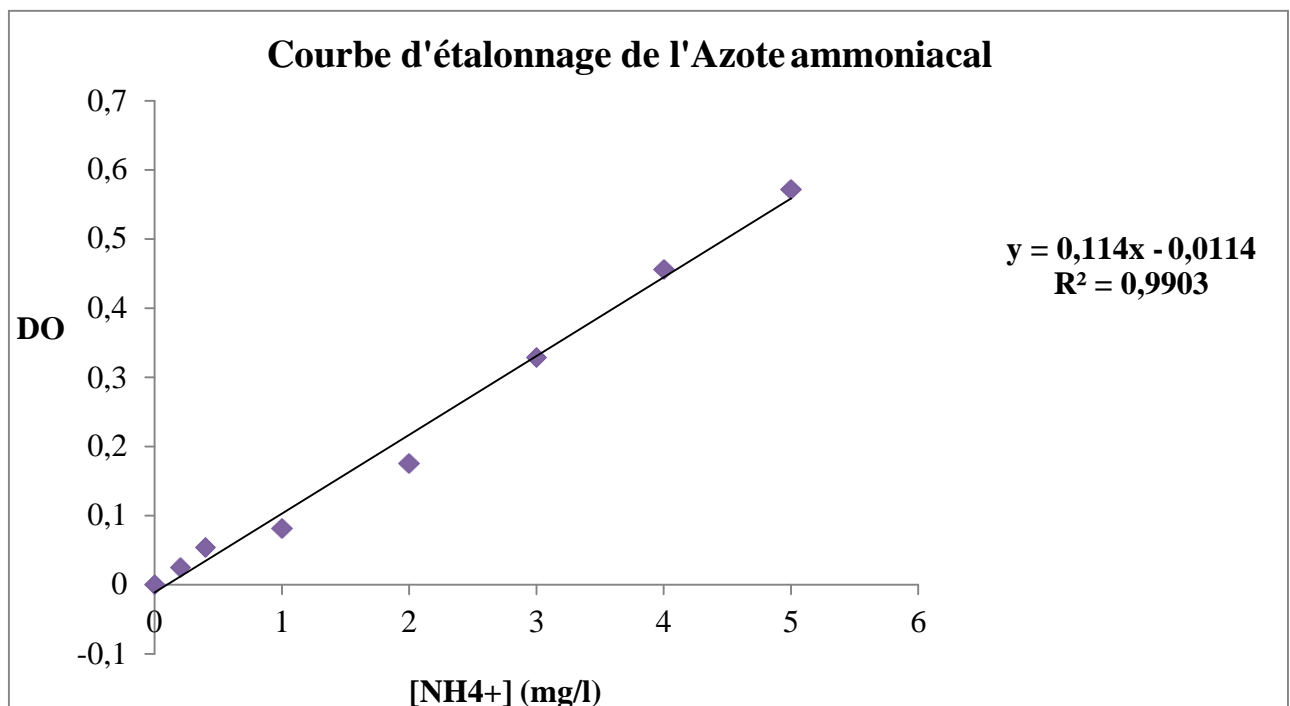
Après refroidissement, ajouter 50 ml du réactif de Nessler , laisser reposer deux jours puis filtrer.

### b) Mode opératoire :

Verser 5 ml d'échantillon à analyser (déjà diluée) , 2ml de la solution de tartrate double de potassium et de sodium, mélanger puis ajouter 2ml de réactif de Nessler.

Attendre 10 minutes puis effectuer les mesures spectrophotométriques a une longueur d'onde de 420nm.

### c) La courbe d'étalonnage :



**Annexe D : Détermination de la concentration des chlorures.**

**a) Principe :**

Le dosage des chlorures par le nitrate d'argent en présence de chromate de potassium comme indicateur.

**b) Réactifs :**

- ❖ Solution de nitrates d'argent : Dissolution de 4.791g de nitrate d'argent dans un litre d'eau.
- ❖ Chromate de potassium : solution à 50g au litre.

**c) Mode opératoire :**

Prenez un volume de prise d'essai de 100ml , ajouter 1 ml de chromate de potassium. Doser avec le nitrate d'argent jusqu'à virage de la coloration jaune à une faible teinte brunâtre.

## Annexe E : Dosage des orthophosphates

### a) Principe :

L'orthophosphate ( $\text{PO}_4$ ) est déterminé selon la méthode colorimétrique, par la formation en milieu acide d'un complexe phosphomolybdique, qui se réduit par l'acide ascorbique en un complexe de coloration bleue dont l'intensité est déterminée par spectrophotométrie à une longueur d'onde de 880 nm.

### b) Réactifs:

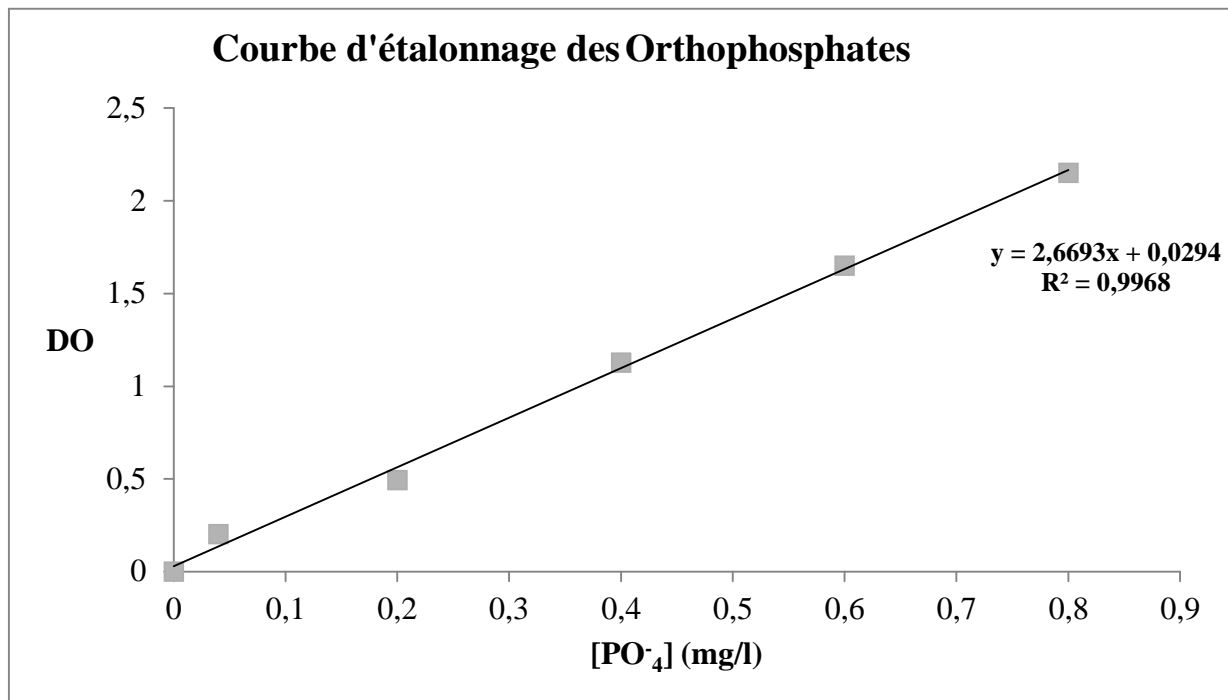
- Solution d'acide sulfurique 15 %.
- Solution de molybdate d'ammonium 40 g/l.
- Solution d'acide ascorbique 20g/l.
- Solution de tartrate double d'Antimoine et Potassium 2.8g/l.
- Réactif combiné :
  - 50 ml de la solution d'acide sulfurique 15 %.
  - 5 ml de la solution de tartrate double de d'Antimoine et Potassium 2.8 g/l.
  - 15 ml de la solution de molybdate 40g/l.
  - 100 ml d'eau distillée.

### c) Mode opératoire :

Dans une fiole jaugée de 25 ml, introduire 20 ml d'échantillon.

Ajoute 1 ml d'acide ascorbique, agité légèrement. Ajouter 4ml du réactif combiné, attendre 30 minutes le développement de la coloration bleue, puis effectuer la mesure spectrophotométrique à une longueur d'onde de 880 nm.

d) La courbe d'étalonnage :



## Annexe F : dosage des polyphénols

### a) Principe :

Le réactif de Folin Ciocalteu est un acide de couleur jaune constitué par un mélange d'acide phosphotungstique ( $H_3PW_{12}O_{40}$ ) et d'acide phosphomolybdique ( $H_3PMo_{12}O_{40}$ ). Il est réduit, lors de l'oxydation des phénols, en un mélange d'oxydes bleus de tungstène et de molybdène. La coloration produite, dont l'absorption maximum à 760 nm, est proportionnelle à la quantité de polyphénols présents dans les margines.

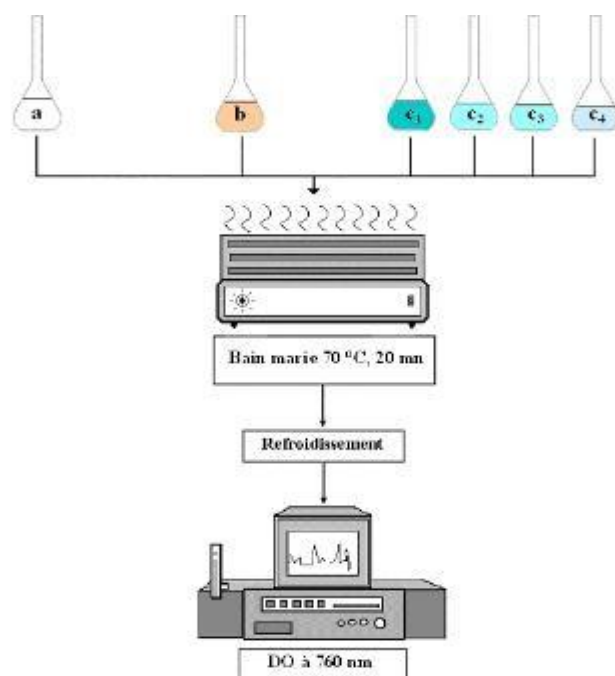
### b) Mode opératoire :

Dans une fiole Jaugée de 20 ml, on introduit :

- La solution de margines (0,2 ml)
- Réactif de Folin Ciocalteu (1 ml)
- Le bicarbonate ( $CO_3Na_2$ ) à 4,25% (quantité suffisante pour 20 ml).

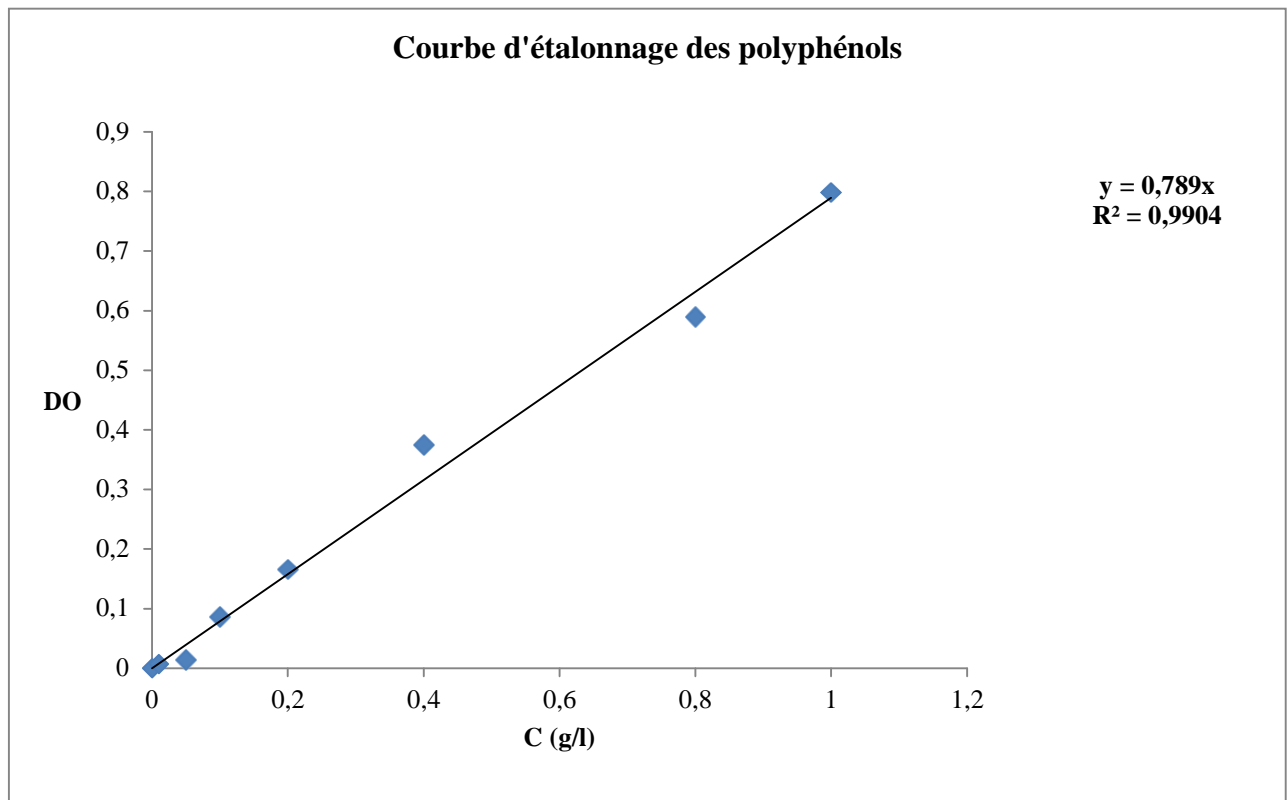
On prépare dans les mêmes conditions un témoin avec de l'eau distillée à la place de la solution de margines puis on porte au bain-marie à 70°C pendant 20 minutes.

Après refroidissement on détermine la densité optique à 760 nm par rapport au témoin .





c) La courbe d'étalonnage :



**Annexe G : détermination de la teneur en protéines avec la méthode de  
BRADFORD**

**a) Réactifs :**

- 100 mg de bleu de comassie G250.
- 100 ml d'acide phosphorique à 85%.
- 50 ml d'éthanol à 95%.

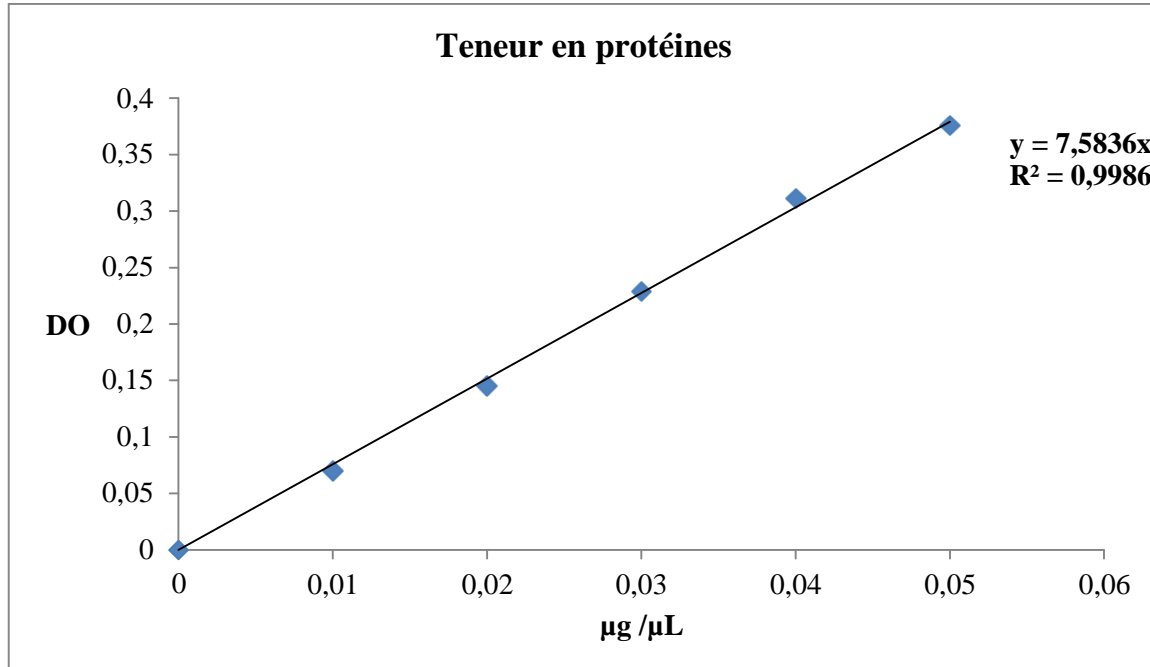
Cette méthode est dissoute dans 1L d'eau distillée ensuite filtré dans un flacon sombre.

**b) Mode opératoire :**

Verser à 1ml d'échantillon à doser (convenablement dilué), 5 ml de réactif de BRADFORD , le mélange est ensuite homogénéisé au vortex et laisser au repos à l'obscurité pendant 5 minutes, l'absorbance de chaque tube est lue à 595 nm.

Enfin, déduire de la courbe d'étalonnage la teneur en protéines présente de l'échantillon.

**c) Courbe d'étalonnage :**

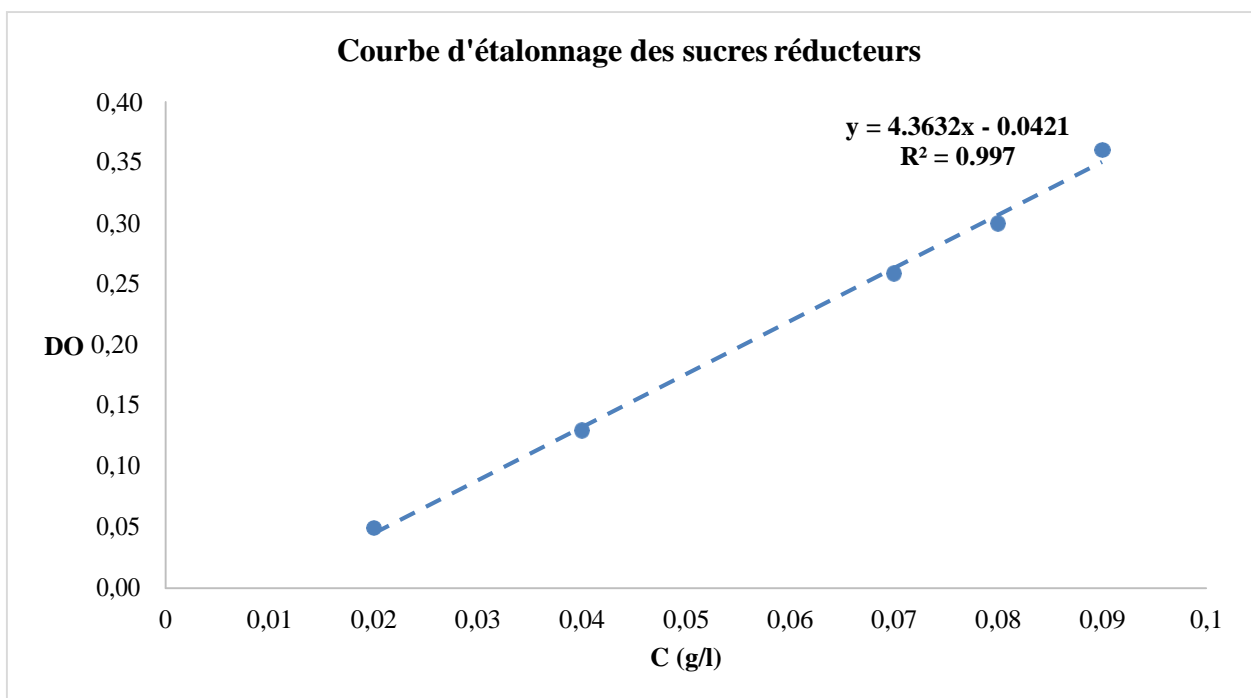


**Annexe H : Dosage des sucres totaux par la méthode du Dubois**

**a) Mode opératoire :**

Le mélange réactionnel est composé de 1 ml de margine, 1 ml d'une solution de phénol (5%, P/V dans l'eau) et 5 ml d'acide sulfurique (97%). Les tubes sont agités vigoureusement au vortex puis incubés pendant 30 min à 30°C. L'absorbance est mesurée à 490 nm. Les concentrations en sucres totaux sont déduites à partir d'une courbe d'étalonnage de glucose.

**b) La courbe d'étalonnage :**



## **Annexe I : Détermination de la Demande Chimique en Oxygène « DCO » à haut niveau**

### **a) Principe et théorie :**

La matière oxydable contenue dans un échantillon est oxydée par chauffage à reflux en milieu fortement acide avec une quantité connue de bichromate de potassium dans une éprouvette fermée.

La matière oxydable dans l'échantillon qui réagit avec le bichromate de potassium provoque un changement de couleur dont l'absorbance est proportionnelle à la quantité de bichromate de potassium réduit et se mesure en équivalent d'oxygène.

### **b) Réactifs :**

#### **❖ Solution de digestion :**

Peser exactement environ 10,20 g de  $K_2Cr_2O_7$ , préalablement séché à 105 °C pendant 2 heures, et dissoudre dans environ 500 ml d'eau. Ajouter doucement 167 ml de  $H_2SO_4$  et 33,30 g de  $HgSO_4$ . Agiter jusqu'à dissolution complète, laisser refroidir et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

#### **❖ Réactif acide :**

Verser 5,50 g d' $Ag_2SO_4$  par kg d'acide sulfurique. Par exemple, pour une bouteille contenant 2,5 litres ou 4,6 kg d'acide sulfurique, un poids de 25,23 g d' $Ag_2SO_4$  est alors ajouté. Laisser reposer 1 à 2 jours pour que l' $Ag_2SO_4$  soit complètement dissous.

#### **❖ Solution d'acide sulfurique 9 N :**

Diluer 250 ml de  $H_2SO_4$  dans environ 600 ml d'eau. Laisser refroidir et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

#### **❖ Solution mère de 10 000 mg/l $O_2$ (solution étalon) :**

Sécher le biphthalate de potassium au four à 120 °C pendant 2 heures et laisser refroidir au dessiccateur. Peser exactement environ 2,125 g de biphthalate de potassium et dissoudre dans environ 200 ml d'eau. Compléter à 250 ml avec de l'eau. Cette solution se conserve 2 ans à environ 4 °C.

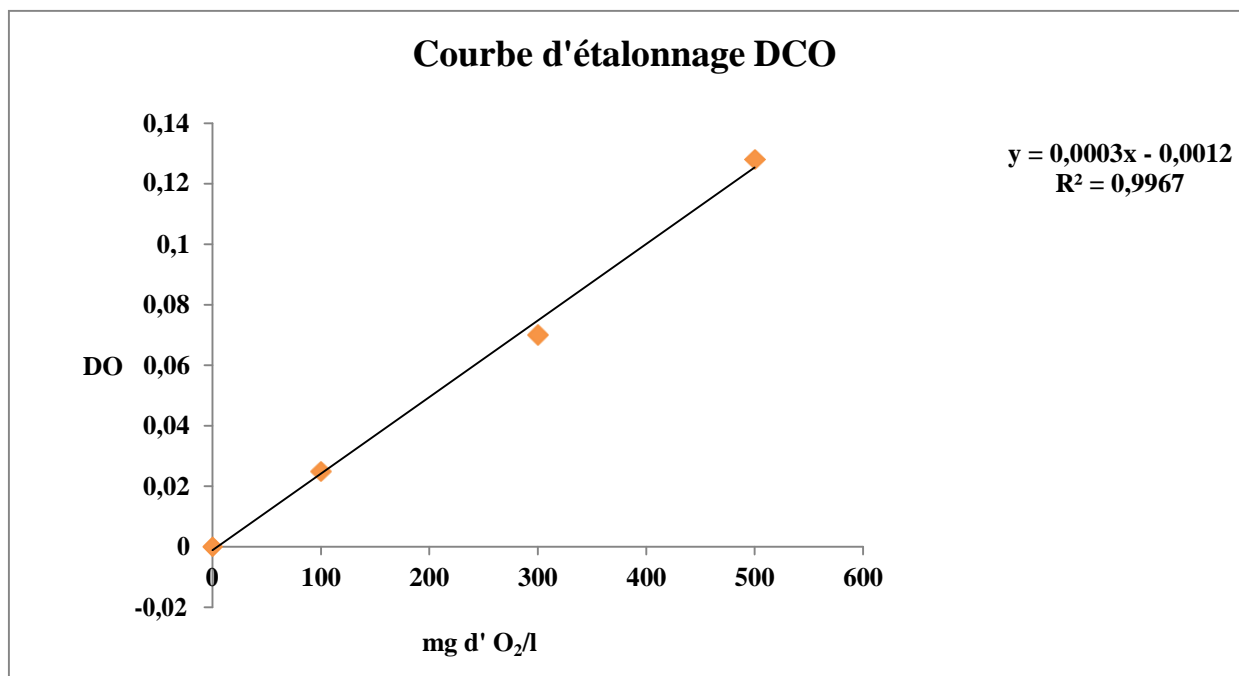
### ❖ Solutions étalons :

Préparer des solutions de 0, 100, 300, 500 et 800 mg/l O<sub>2</sub> dans une série de fioles jaugées de 100 ml, introduire à l'aide de pipettes 0, 1, 3, 5, 8 et 15 ml de la solution mère de 10 000 mg/l O<sub>2</sub> dans environ 80 ml d'eau. Ajouter 0,5 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 9N et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

### c) Mode opératoire :

- ❖ A l'aide d'une pipette prélever 2.5 ml de l'échantillon et l'introduire dans une éprouvette.
- ❖ Ajouter 1.5 ml de la solution de digestion.
- ❖ Ajouter 3.5 ml du réactif acide.
- ❖ Mélanger à l'aide du vortex et porter à reflux dans un bloc chauffant à une température de 150 °C ± 2 °C pendant une période de 2 heures.
- ❖ Laisser refroidir et lire la DO avec le spectrophotomètre à 600nm.

### d) La courbe d'étalonnage :

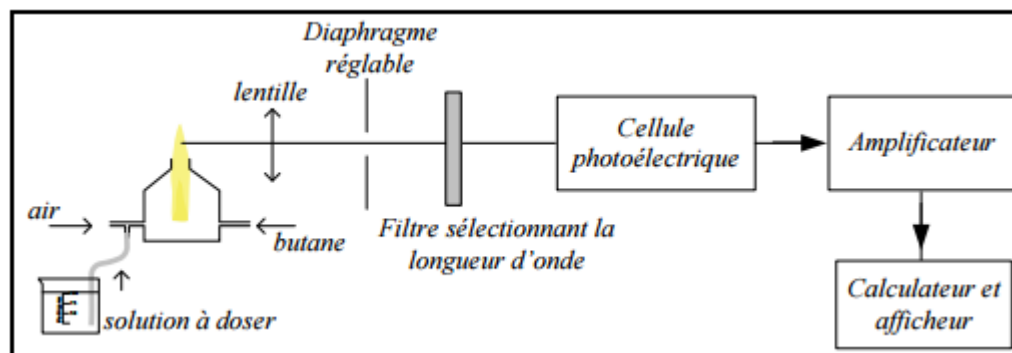


## Annexe k : dosage des sels minéraux par photomètre à flamme

### a) Principe :

Dans un atome, ou un cation métallique, les électrons ont des niveaux énergétiques quantifiés. Toute variation d'énergie correspond au passage d'un électron d'un niveau énergétique à un autre. L'absorption d'énergie correspond à une transition électronique d'un état stationnaire à un autre de plus forte énergie : c'est l'état excité instable. L'émission énergétique, et en particulier l'émission de radiations électromagnétiques, correspond à la transition inverse : de l'état excité à l'état fondamental de plus basse énergie. Certains atomes ou cations métalliques sont susceptibles d'être excités par une flamme. Des électrons sont amenés à un niveau d'énergie supérieur par chauffage dans la flamme d'un brûleur à gaz, et, lors du retour à l'état fondamental, il y a émission d'énergie lumineuse, sous forme de photons. Pour un métal donné, il y a émission, dans ces conditions, d'un spectre de radiations simples, chacune d'elles correspond à une transition électronique possible. La photométrie de flamme permet le dosage des cations alcalins  $\text{Ca}^+$ ,  $\text{Na}^+$ .

### b) Le photomètre :

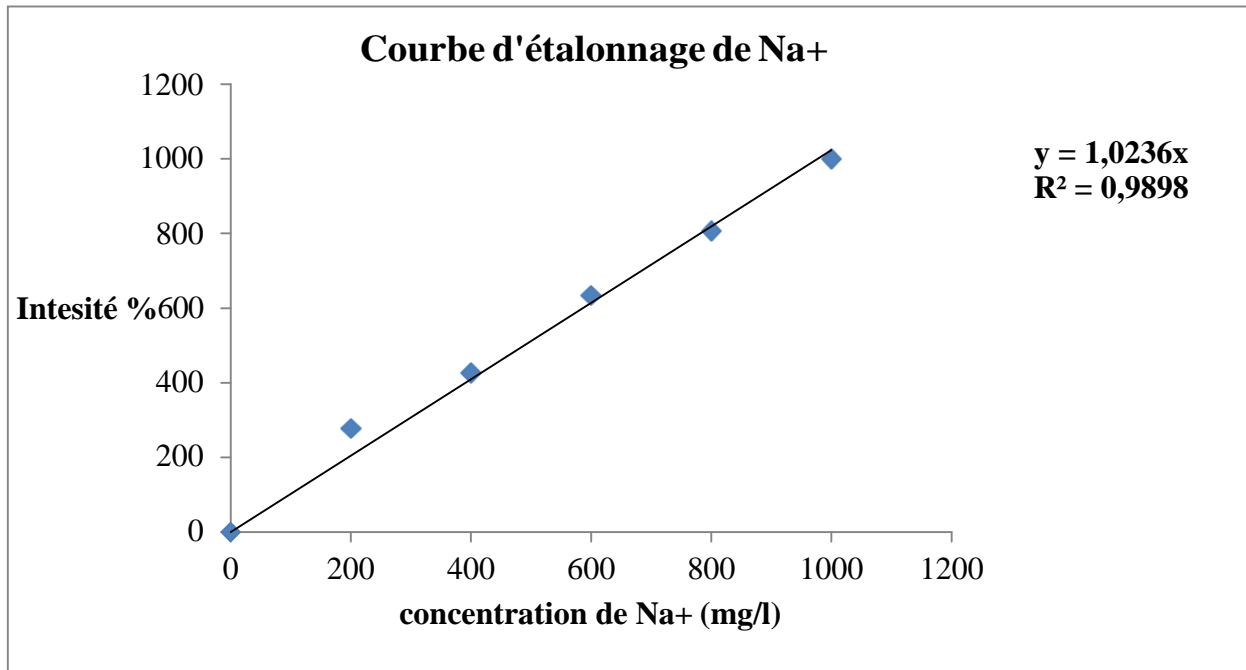


### c) Mode opératoire :

- Placer le filtre sur Na ou Ca selon le dosage.
- Faire passer la solution étalon fille la plus concentrée et afficher 100 à l'aide des deux potentiomètres « sensitivity fine et coarse ».
- Faire passer ensuite les autres solutions étalons filles, noter l'indication correspondante à chaque solution.
- Faire passer la solution à doser (eau minérale diluée si nécessaire), noter la graduation.

Entre chaque mesure, rincer le dispositif de pulvérisation à l'eau distillée

d) Courbe étalonnage du sodium Na:



e) Courbe d'étalonnage du calcium Ca<sup>2+</sup>:

