

**ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE**



**Département du génie de l'environnement**  
**Laboratoire des Biotechnologies Environnementales et Génie des Procédés**  
**(BIOGEP)**

**MEMOIRE DE MAGISTER**

En Génie de l'Environnement  
Option : Biotechnologie

**Présenté par :**  
**Melle Soraya DEMIM**

**THEME**

Traitement de l'ultrafiltrat de margine par combinaison de  
l'électrocoagulation et de la boue activée

|                                |                           |                                  |
|--------------------------------|---------------------------|----------------------------------|
| <b>Président du jury :</b>     | <b>Mr N. MAMERI</b>       | <b>Pr. E. N. P.</b>              |
| <b>Directeurs de mémoire :</b> | <b>Mme N. ABDI</b>        | <b>MC. E. N. P.</b>              |
|                                | <b>Mr M.S. BENHABILES</b> | <b>CC. U. M. M. T. O.</b>        |
| <b>Examineurs :</b>            | <b>Mr H.LOUNICI</b>       | <b>MC. E. N. P. / U.M.M.T.O.</b> |
|                                | <b>Mr R.BOUARAB</b>       | <b>MC. E. N. P.</b>              |
|                                | <b>Mr R.MOUSSAOUI</b>     | <b>MC. U. M. M. T. O.</b>        |

## SOMMAIRE :

|  |     |
|--|-----|
| Avant propos .....   | I   |
| Liste des abréviations .....   | III |
| Listes des tableaux .....  | IV  |
| Liste des figures .....  | V   |
| Introduction .....   | 1   |
| <b>Etude bibliographique</b>   |     |
| CHAPITRE I : L'oléiculture et la production d'huile d'olive .....        | 3   |
| I.1. Introduction .....  | 3   |
| I.2. L'industrie oléicole en Algérie .....                               | 3   |
| I.2.1. Production d'huile d'olive .....                                  | 4   |
| I.3. Description générale du procédé d'extraction d'huile d'olive .....  | 6   |
| I.4. Analyses des fractions issues de l'extraction d'huile d'olive ..... | 7   |
| <br>   |     |
| CHAPITRE II : Les Margines .....   | 9   |
| II.1. Définition .....   | 9   |
| II.2. Composition chimique .....   | 9   |
| II.3. Caractéristiques des margines .....                                | 11  |
| II.4. Production .....   | 11  |
| II.5. Impact des margines sur l'environnement .....                      | 12  |
| II.5.1 Impact sur les réseaux d'assainissement .....                     | 12  |
| II.5.2 Impact sur les eaux de surface .....                              | 13  |
| II.5.3 Impact sur les sols .....   | 13  |
| II.6. Valorisation des margines .....                                    | 14  |
| II.6.1. En biotechnologie .....  | 14  |
| II.6.1.1. Production d'exoenzyme .....                                   | 14  |
| II.6.1.2 Production de biopolymères .....                                | 14  |
| II.6.2. En fertigation .....   | 15  |
| II.7. Traitement des margines .....                                      | 15  |
| II.7.1. Traitement physico-chimique .....                                | 16  |
| II.7.1.1 Procédés non dégradatifs .....                                  | 16  |
| II.7.1.1.1 Procédé d'adsorption sur charbon actif .....                  | 16  |
| II.7.1.1.2. Procédé membranaire : Ultrafiltration .....                  | 16  |
| II.7.1.1.3. Coagulation- Flocculation .....                              | 17  |

|  |    |
|--|----|
| II.7.1.2. Procédés dégradatifs .....   | 17 |
| II.7.1.2.1 Procédé basé sur l'utilisation du peroxyde d'hydrogène .....      | 17 |
| II.7.1.2.2. Procédé basé sur la photocatalyse hétérogène .....               | 18 |
| II.7. 1.2.3. Procédé d'électrocoagulation .....                              | 19 |
| II.7.2. Traitement biologique .....  | 19 |
| II.7.2.1. Traitement anaérobie .....   | 20 |
| II.7.2.2. Traitement aérobie .....   | 21 |
| <br>   |    |
| CHAPITRE III : Electrocoagulation .....                                      | 24 |
| III. 1. Définition .....   | 24 |
| III.2. Principe .....  | 24 |
| III.3. Domaine d'application .....   | 26 |
| III.4. Technologie d'électrocoagulation .....                                | 26 |
| III.5 Mécanisme d'électrocoagulation vis-à-vis de la matière organique ..... | 29 |
| III.5.1 Phénomène chimique .....   | 29 |
| III.5.2. Processus électrolytique .....                                      | 30 |
| III.5.2.1. Oxydation directe .....   | 30 |
| III.5.2.2 Oxydation indirecte .....  | 31 |
| III.6. Paramètres influençant le procédé d'électrocoagulation .....          | 31 |
| III.6.1. La nature des électrodes .....                                      | 31 |
| III.6.2. La surface active .....   | 32 |
| III.6.3. La température du milieu .....                                      | 32 |
| III.6.4. La densité du courant .....   | 32 |
| III.7. Principales lois régissant l'électrocoagulation .....                 | 33 |
| III.8. Avantages et inconvénients de l'électrocoagulation .....              | 34 |
| III.8.1. Les avantages de l'électrocoagulation .....                         | 34 |
| III.8.2. Les inconvénients de l'électrocoagulation .....                     | 35 |
| <br>   |    |
| <b>Etude expérimentale</b>   |    |
| CHAPITRE IV : Matériel & méthodes.....                                       | 36 |
| IV.1. Matière première .....   | 36 |
| IV.2. Analyse physico-chimiques .....  | 36 |
| IV. 2.1. Mesure du pH et de la conductivité .....                            | 36 |
| IV. 2.2 Détermination de la demande chimique en oxygène (DCO) .....          | 36 |

|  |    |
|--|----|
| IV. 2.3. Dosage de l'azote par la méthode Kjeldahl .....                     | 37 |
| IV. 2.4. Dosages des phosphates .....  | 37 |
| IV. 2.5. Dosage des polyphénols totaux .....                                 | 37 |
| IV. 2.6. Dosage des MES .....  | 38 |
| IV. 3. Traitement des margines .....   | 38 |
| IV. 3. 1. Traitement par ultrafiltration .....                               | 38 |
| IV.3.1.1. Description du pilote .....  | 38 |
| IV.3.1.2. Description de la membrane .....                                   | 40 |
| IV.3.1.3. Mode de fonctionnement .....                                       | 41 |
| IV. 2. 2. Traitement par électrocoagulation .....                            | 41 |
| IV. 2. 2.1. Description du pilote d'électrocoagulation .....                 | 42 |
| IV. 2. 2.2. Mode de fonctionnement .....                                     | 43 |
| IV.2.3. Traitement biologique par boues activée .....                        | 43 |
| <br>   |    |
| CHAPITRE V : Résultat et discussion .....                                    | 44 |
| V.1. Caractérisation des margines .....                                      | 44 |
| V. 2. Traitement des margines par ultrafiltration .....                      | 47 |
| V.2.1 Etat de la membrane .....  | 48 |
| V. 3. Traitement du perméat par électrocoagulation .....                     | 50 |
| V.3. 1. Choix de l'électrode .....   | 50 |
| V.3.2. Effet du pH .....   | 53 |
| V.3.3. Influence de la salinité .....  | 57 |
| V. 3.4. Influence de l'intensité de courant .....                            | 61 |
| V 3.5. Influence de la surface spécifique .....                              | 64 |
| V.4. Traitement biologique de la solution d'électrocoagulation.....          | 68 |
| V.4.1. Influence de la composition du milieu sur la biodégradation .....     | 70 |
| V.4.1.1. Influence d'une source additionnelle de carbone .....               | 70 |
| V.4.1.2. Influence d'une source additionnelle en Azote et en phosphore ..... | 73 |
| <br>   |    |
| Conclusion .....   | 77 |
| Références bibliographiques .....  | 79 |
| Annexes .....  | 88 |

## AVANT-PROPOS

*Je tiens à remercier, pour leur accueil, Monsieur Hakim LOUNICI, Directeur du Laboratoire de biotechnologie et génie des procédés BIOGEP Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, et Monsieur Nabil MAMERI, Professeur au Laboratoire de biotechnologie et génie des procédés BIOGEP Ecole Nationale Polytechnique d'Alger.*

*Ce travail a été réalisé sous la direction de Madame Nadia ABDI, Maître de conférence, à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger et Monsieur Mohamed Saleh BENHABILES, Chargé de cours à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou. Je tiens à leur exprimer toute ma gratitude pour l'intérêt et la confiance qu'ils m'ont témoigné.*

*J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur Nabil MAMERI, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, tout d'abord pour l'honneur qu'il me fait de présider le jury, et ensuite pour les conseils qu'il m'avait prodigué.*

*J'assure ma profonde gratitude à Monsieur Hakim LOUNICI, Maître de conférence à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger et à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou, à Monsieur Rabah BOUARAB, Maître de conférence à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger et à Monsieur Ramdane MOUSSAOUI, Maître de conférence à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou, pour m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail.*

*Mes remerciements vont également :*

*Au personnel de l'ADE, de l'INRA, de l'ANRH, de l'INA.*

*A Madame Lydia Adour de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou.*

*A Madame Rabéa GACEB de l'Université des Sciences et des Technologies Houari Boumediene.*

*A Madame AIT KACI de l'Université de Boumerdes (U.M.B.B).*

*A Monsieur AHMED ZAID de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger.*

*A Monsieur Nadjib DROUICHE du Centre de Haut Commissariat de Recherche d'Alger.*

*Je tiens à remercier Wassila et Rachida et toutes les personnes qui m'ont apporté une aide efficace tout au long de ces années.*

*Mes remerciements sont adressés plus particulièrement à mes parents, mon frère et mon oncle qui ont su me soutenir, m'encourager, m'aider et me supporter tout au long de ces longues années d'étude.*

*Enfin, je remercie tous ceux ou celles qui ont agi dans l'ombre et participé discrètement à l'accomplissement de ce mémoire.*

*Ma pensée, pieuse, va également à Madame Djamila BELHOUCINE-MAMMERI.*

*A la mémoire de mes grands parents Hacène Demim, Mohamed Said Ait-Hammou et Fetha Ould-Hammou.*

## LISTE DES ABREVIATIONS :

|                       |  |
|-----------------------|--|
| t .....               | Tonne  |
| Ha .....              | Hectare  |
| Q .....               | Quintaux   |
| Hl .....              | Hectolitre                                       |
| Kg .....              | Kilogramme                                       |
| Tm .....              | Tonne métrique                                   |
| g .....               | Gramme   |
| l .....               | Litre  |
| m <sup>3</sup> .....  | Mètre cube                                       |
| COT .....             | Carbone organique total                          |
| A .....               | Ampère   |
| N <sub>e</sub> .....  | Nombres d'électrodes                             |
| D <sub>i</sub> .....  | Distance interélectrode                          |
| T .....               | Température                                      |
| I .....               | Intensité  |
| mS .....              | Milli Siemens                                    |
| KHP .....             | Phtalate de potassium                            |
| VP1 .....             | Vanne d'alimentation                             |
| VP2 .....             | Vanne de vidange de la cuve                      |
| PA .....              | Pompe d'alimentation                             |
| VM2 .....             | Vanne de purge de la pompe d'alimentation        |
| PT1-PT2 .....         | Capteur de pression d'entrée et de sortie module |
| PC .....              | Pompe de circulation                             |
| VM3 .....             | Vanne de purge de la pompe de circulation        |
| VM6 .....             | Vanne de purge d'air de la boucle                |
| M .....               | Module porte membrane                            |
| VP3 .....             | Vanne d'ouverture de boucle                      |
| FIT .....             | Débitmètre électromagnétique de boucle           |
| TT1 .....             | Sonde de température Pt 100 DIN                  |
| TI <sub>1</sub> ..... | Indicateur numérique de température              |
| Ech .....             | Echangeur de chaleur                             |
| EV3 .....             | Electrovanne                                     |
| VM4 .....             | Vanne de réglage de pression                     |
| VM7 .....             | Vanne de vidange perméat                         |
| EV2 .....             | Electrovanne                                     |

## **LISTE DES TABLEAUX :**

|  |    |
|--|----|
| Tableau 1 : Estimation de la production d'huile d'olive par pays en 2005/2006 .....                              | 3  |
| Tableau 2 : Différentes données de surface, de production et de rendement d'huile d'olive entre 2000 -2006 ..... | 4  |
| Tableau 3 : Le nombre d'huilerie dans trois willayas .....   | 5  |
| Tableau 4 : Les principaux composés constituant la margine .....   | 10 |
| Tableau 5 : volume généré de margine lors de la production d'huile d'olive .....                                 | 12 |
| Tableau 6 : Caractéristique du pilote de laboratoire Microlab 130S de la firme Gamma filtration .....            | 40 |
| Tableau 7 : Caractéristique de la membrane CERAVÉR <sup>®</sup> .....  | 41 |
| Tableau 8 : Caractéristiques physico-chimiques des margines .....  | 45 |
| Tableau 9 : Valeur limite de rejet d'effluent industriel .....   | 46 |
| Tableau 10 : Caractéristiques physico-chimiques de perméat de margine .....                                      | 47 |
| Tableau 11 : Caractéristiques physico-chimiques de la solution d'électrocoagulation...                           | 68 |
| Tableau 12 : Résultats obtenus pour les différents traitements.....  | 77 |



## **LISTE DES FIGURES :**

|   |    |
|---|----|
| Figure 1 : production d'huile d'olive entre 2000 et 2006.....   | 5  |
| Figure 2 : Schéma général de fabrication d'huile d'olive .....  | 6  |
| Figure 3 : Schéma des mécanismes réactionnels dans un réacteur d'électrocoagulation ...                 | 24 |
| Figure 4 : Réacteur d'électrocoagulation avec des électrodes monopolaires connectées en série .....     | 27 |
| Figure 5 : Réacteur d'électrocoagulation avec des électrodes monopolaires connectées en parallèle ..... | 28 |
| Figure 6 : Réacteur d'électrocoagulation avec des électrodes bipolaires connectées en parallèle .....   | 29 |
| Figure 7 : Unité de microfiltration Microlab 130 S .....  | 39 |
| Figure 8 : Réacteur pilote d'électrocoagulation .....   | 42 |
| Figure 9 : Evolution du flux d'ultrafiltration en fonction de la pression .....                         | 48 |
| Figure 10 : Evolution de la DCO en fonction du temps .....  | 50 |
| Figure 11 : Evolution de la concentration des polyphénols en fonction du temps .....                    | 51 |
| Figure 12 : Evolution de la DCO en fonction du temps .....  | 53 |
| Figure 13 : Rendement d'élimination de la DCO en fonction du pH .....                                   | 54 |
| Figure 14 : Evolution de la concentration des polyphénols en fonction du temps.....                     | 55 |
| Figure 15 : Rendement d'élimination des polyphénols en fonction du pH .....                             | 56 |
| Figure 16 : Evolution du pH final en fonction du pH initial .....                                       | 56 |
| Figure 17 : Evolution de la DCO en fonction du temps .....  | 58 |
| Figure 18 : Rendement d'élimination de la DCO en fonction de la concentration en NaCl .....             | 59 |
| Figure 19 : Evolution de la concentration des polyphénols en fonction du temps.....                     | 59 |
| Figure 20 : Rendement d'élimination des polyphénols en fonction de la concentration en NaCl .....       | 60 |
| Figure 21 : Evolution de la DCO en fonction du temps .....  | 61 |
| Figure 22 : Rendement d'élimination de la DCO en fonction de la densité de courant ..                   | 62 |
| Figure 23 : Evolution de la concentration des polyphénols en fonction du temps.....                     | 63 |
| Figure 24 : Rendement d'élimination des polyphénols en fonction de la densité de courant .....          | 64 |

|  |    |
|--|----|
| Figure 25 : Evolution de la DCO en fonction du temps .....   | 65 |
| Figure 26 : Rendement d'élimination de la DCO en fonction du nombre de plaque .....                  | 66 |
| Figure 27 : Evolution de la concentration des polyphénols en fonction du temps .....                 | 66 |
| Figure 28 : Rendement d'élimination des polyphénols en fonction de nombre de plaque .....            | 67 |
| Figure 29 : Evolution de la concentration des polyphénols et de la DCO en fonction du temps .....    | 69 |
| Figure 30 : Evolution de la DCO en fonction du temps .....   | 70 |
| Figure 31 : Rendement d'élimination de la DCO en fonction de la concentration en glucose .....       | 71 |
| Figure 32 : Evolution des polyphénols en fonction du temps .....                                     | 72 |
| Figure 33 : Rendement d'élimination des polyphénols en fonction de la concentration en glucose ..... | 73 |
| Figure 34 : Evolution de la DCO en fonction du temps .....   | 74 |
| Figure 35 : Rendement d'élimination de la DCO en fonction de la concentration en glucose .....       | 74 |
| Figure 36 : Evolution des polyphénols en fonction du temps .....                                     | 75 |
| Figure 37 : Rendement d'élimination des polyphénols en fonction de la concentration en glucose ..... | 75 |

# *INTRODUCTION*

**Introduction :**

L'oléiculture représente une des plus anciennes activités arboricoles dans le bassin Méditerranéen. Pour ces pays, la production d'huile d'olive est une fortune économique transmise sur plusieurs générations. Toutefois, cette production présente l'inconvénient de générer d'énormes quantités d'effluent liquide communément appelé : Margines.

Ces effluents sont caractérisés par une couleur brune à brun-noirâtre, un pH acide et une composition complexe en matière organique (sucres, protéines, polyphénols,.....) et en sels minéraux. Ces propriétés attribuent un caractère polluant aux margines, leurs rejet dans les cours d'eau (rivière, lac, oued), ou dans les réseaux d'égout municipaux ou l'épandage sur des sols, sans traitement préalable n'est pas sans risque (destruction de la faune et de la flore aquatiques, inhibition de la germination et du développement des jeunes plantes, inhibition de certains microorganismes ....). Les effets négatifs observés par le rejet des margines sont attribués principalement aux polyphénols.

Cependant, le volume de ces effluents est en progression continue, car avec la promotion des vertus bénéfiques de l'huile d'olive pour la santé humaine, sa demande ne cesse d'augmenter d'où une production qui croît constamment et qui s'étend au-delà de la Méditerranée. On estime le volume de margine produit par le système presse (traditionnel) à 0,5 – 0,6 m<sup>3</sup> par tonne d'olives triturées, tandis que le système tri-phasique (moderne) produit 1,3 – 1,4 m<sup>3</sup> par tonne d'olives triturées (Paixao et al.,1999).

Vus ces volumes excessifs de margines produits et rejetés dans la nature, le traitement s'avère indispensable afin de réduire l'impact environnemental.

Plusieurs méthodes de traitement (physique, chimique, biologique) ont été étudiées à l'échelle laboratoire et semi-pilote. Ces méthodes semblent intéressantes mais limitées. Les difficultés majeures rencontrées par ces traitements sont la coloration importante, la forte charge organique et la forte teneur en polyphénols.

Ainsi, notre travail porte sur l'étude d'un traitement de margines très chargées par une combinaison de trois procédés : l'ultrafiltration, l'électrocoagulation et la digestion aérobie par boues activées, dont le but est de réduire au maximum les effets négatifs de ces effluents (Abattre la DCO et réduire la concentration en polyphénols). Ce processus suit le schéma suivant :

- Dans un premier temps, la margine est traitée par ultrafiltration à travers une membrane minérale.
- Suite à cela, le perméat est récupéré puis traité par électrocoagulation. Une optimisation des paramètres expérimentaux (type d'électrode, pH, salinité, densité de courant, nombre d'électrode) sera réalisée.
- En fin, la solution d'électrocoagulation est traitée par boues activées en aérobiose.

*ETUDE*

*BIBLIOGRAPHIQUE*

*CHAPITRE I*

*OLEICULTURE ET PRODUCTION*

*D'HUILE D'OLIVE.*

## **CHAPITRE I : L'oléiculture et la production d'huile d'olive**

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

La longue tradition de la culture de l'olivier associée à une constante innovation technologique font que l'oléiculture et la production d'huile d'olive représentent le produit qui caractérise le mieux le bassin méditerranéen. C'est en effet, dans cette zone que se situe 95 % du patrimoine oléicole mondial et 98 % de la production mondiale d'huile d'olive (El Murr, 2005).

On estime la production mondiale d'huile d'olive en 2005/2006 à 2.584.500 tonnes (Afidol, 2005), dont les principaux pays producteurs sont Espagne, Italie, Grèce, Turquie (tableau 1).

Tableau 1 : Estimation de la production d'huile d'olive par pays en 2005/2006.  
(Afidol, 2005)

| Pays      | Production d'huile (t) | Taux de production (%) |
|-----------|------------------------|------------------------|
| CE        | 1 947 500              | 75,35                  |
| Tunisie   | 200 000                | 7,74                   |
| Turquie   | 112 000                | 4,33                   |
| Syrie     | 100 000                | 3,87                   |
| Maroc     | 75 000                 | 2,90                   |
| Algérie   | 47 500                 | 1,84                   |
| Argentine | 25 000                 | 0,97                   |
| Jordanie  | 20 000                 | 0,77                   |
| Autres    | 57 500                 | 2,22                   |

### **I.2. L'industrie oléicole en Algérie :**

Le verger oléicole Algérien est constitué d'une oliveraie dite moderne concentrée dans les plaines de l'Ouest, spécialisée dans l'olive de table ; et d'une oliveraie traditionnelle qui se caractérise par la prédominance d'un relief accidenté et représente 85 % du verger national et



spécialisée dans la production d'huile d'olive (Ilbert, 2005). Cette culture oléicole se rencontre principalement dans trois régions (Ilbert, 2005) :

- ♦ Le centre : 90 % du verger est détenu par les wilayas de Béjaïa, Tizi-Ouzou, Bouira.
- ♦ L'Est : 40 % du verger est implanté au niveau des wilayas de Guelma, Jijel, Skikda.
- ♦ L'Ouest : 89 % du verger se trouve dans les wilaya de Mascara, Sidi Bel Abbés, Relizane, Tlemcen.

Les données de surface et de production d'olive sont représentées dans le tableau 2.

Tableau 2 : Différentes données de surface et production d'olive entre 2000 - 2006 (Ministère de l'agriculture et du développement rural Algérien, 2007)

|                                   | 2000      | 2001      | 2002      | 2003      | 2004      | 2005      | 2006      |
|-----------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Surface (Ha)                      | 168.080   | 177.220   | 190.550   | 209.730   | 226.337   | 239.352   | 263.352   |
| Production totale d'olives (Q)    | 2.171.120 | 2.003.390 | 1.919.260 | 1.676.270 | 4.688.000 | 3.164.890 | 2.647.333 |
| Production d'olives à huile (Q)   | 1.824.390 | 1.667.930 | 1.441.570 | 1.041.530 | 4.100.020 | 2.307.855 | 1.962.580 |
| Production d'olives de tables (Q) | 364.730   | 335.460   | 477.690   | 634.740   | 587.980   | 857.035   | 684.750   |

Nous constatons que la production nationale montre une variation inter-annuelle assez importante, fortement liée aux conditions climatiques et à l'effet saisonnier de l'olivier.

### **I.2.1. La production d'huile d'olive :**

Selon les données statiques du ministère de l'agriculture et du développement rural Algérien, la production d'huile d'olive connaît des fluctuations d'année en année. La figure 1

donne un aperçu sur la production d'huile d'olive entre 2000 et 2006.

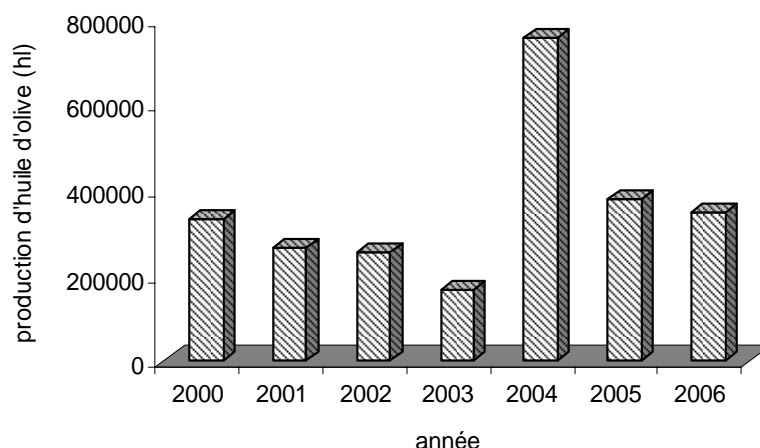


Figure 1 : Production d'huile d'olive entre 2000 et 2006.  
(Ministère de l'agriculture et du développement rural Algérien, 2007)

L'année 2004 enregistre le meilleur taux de production d'huile d'olive (18,5 hl/t d'olive triturée) avec un volume d'huile de 757.070 hl, ceci est lié à la quantité importante produite en olive.

Le nombre d'huilerie est estimé à 1705 huileries dont 85 % sont des huileries traditionnelles et 10 % des huileries modernes (Ilbert, 2005). A titre d'exemple, le tableau 3 donne un aperçu sur le nombre d'huilerie dans trois willayas : Béjaïa, Bouira, Mascara.

Tableau 3 : Le nombre d'huilerie dans trois willayas (Ilbert, 2005)

| Willaya \ Type d'huileries | Béjaïa | Bouira | Mascara |
|----------------------------|--------|--------|---------|
| Traditionnelle             | 180    | 96     | 0       |
| Semi automatique           | 170    | 39     | 04      |
| Moderne à chaîne continue  | 70     | 28     | 0       |

Le volume traité par chaque type d'huilerie est de :

- ♦ 5 Q/ jour pour les huileries traditionnelles.
- ♦ 20- 25 Q / jour pour les huileries semi-automatiques
- ♦ 50- 60 Q / jour pour les huileries modernes à chaînes continues.

### I.3. Description générale du procédé d'extraction d'huile d'olive :

L'extraction d'huile d'olive peut être réalisée par l'un des trois procédés suivants :

- a. Système discontinu d'extraction par presse.
- b. Système continu d'extraction avec centrifugation à 3 phases.
- c. Système continu d'extraction avec centrifugation à 2 phases.

Le schéma général de ces procédés est décrit dans la figure 2.

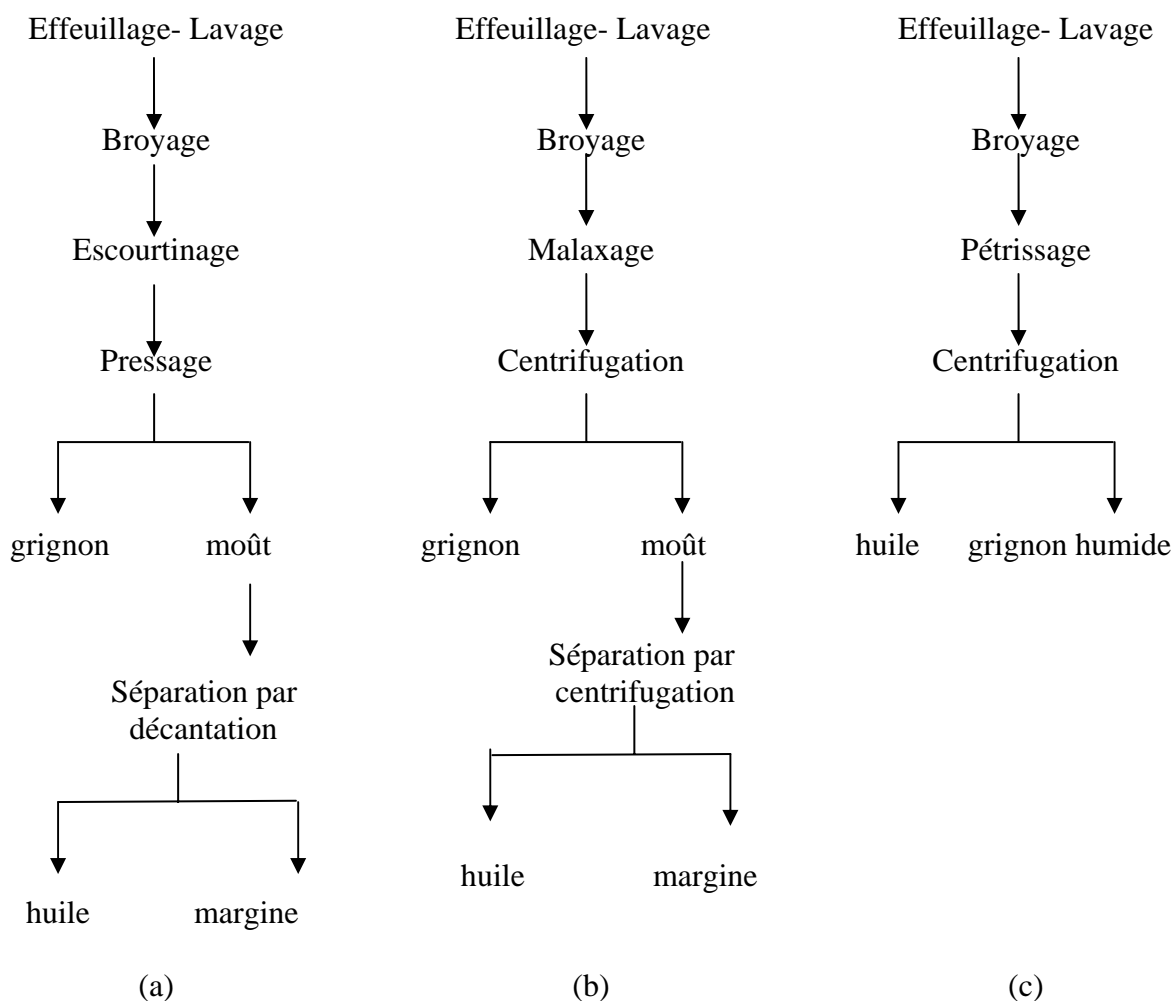


Figure 2 : Schéma général de fabrication d'huile d'olive.

(Ministère de l'agriculture et du développement rural et des pêches maritimes Marocain, 2006).

- (a) Système discontinu d'extraction par presse.
- (b) Système continu d'extraction avec centrifugation à 3 phases
- (c) Système continu d'extraction avec centrifugation à 2 phases

#### **I.4. Analyses des fractions issues de l'extraction d'huile d'olive :**

La trituration des olives dégage 3 composants essentiels : jus huileux, déchet solide (grignon) et déchet liquide (margine).

On estime en moyenne que le traitement de 100 Kg d'olive produit environ 20 Kg d'huile, et selon les cas et en fonction des systèmes d'extractions, produit également (Ministère de l'environnement Espagnol, 2000) :

- ♦ 40 Kg de grignon (taux d'humidité  $\approx$  35 %) et plus de 40 Kg d'eau résiduaire, si l'on utilise le système traditionnel.
- ♦ 55 Kg de grignon (taux d'humidité  $\approx$  50 %) et plus de 100 Kg d'eau résiduaire, si l'on utilise le système continu à 3 phases.
- ♦ 70 Kg de grignon (taux d'humidité plus de 60 %) et plus de 10 Kg d'eau résiduaire, si l'on utilise le système continu à 2 phases.

##### **a. L'huile d'olive :**

L'huile d'olive est définie comme le produit obtenu de l'olive par des moyens physiques et dans des conditions thermiques n'entraînant pas d'altération, sans autres traitements que le lavage, la décantation, la centrifugation et le filtrage (Conseil oléicole international, 2003).

Cette huile est riche en micronutriments bénéfiques pour la santé et c'est grâce à ces micronutriments que celle-ci est connue pour son rôle préventif des maladies cardiovasculaires et du cancer. Elle est tout à la fois un médicament, un cosmétique et un aliment (EL MURR, 2005).

##### **b. Déchet solide :**

Selon le procédé d'extraction, nous distinguons deux types de grignon, le grignon sec et le grignon humide.

###### **b. 1. Le grignon sec :**

Le grignon est constitué de la pulpe, du noyau et du tégument de l'olive. Son taux d'humidité oscille entre 25 et 40 % et sa teneur en acides gras est d'environ 3 - 7 %. Cette composition varie selon le procédé d'extraction employé (Ministère de l'environnement Espagnol, 2000).

Souvent, le grignon est destiné à une seconde extraction pour extraire l'huile résiduelle, connue sous le nom " huile de grignon" (Ministère de l'environnement Espagnol, 2000).

Il peut être également utilisé dans l'alimentation du bétail (ruminants) ou comme combustible solide (Nefzaoui, 1983).

**b. 2. Le grignon humide :**

C'est un résidu de consistance pâteuse dont le taux d'humidité supérieure à 60 %, est généré par le système d'extraction à deux phases. Il s'agit d'un mélange de grignon et de margine. Le grignon humide peut être séché et utilisé dans l'industrie de deuxième extraction. Il peut servir à produire du compost (Ministère de l'environnement Espagnol, 2000).

**c. Déchet liquide (margine) :**

Les margines sont des résidus liquides qui présentent un pouvoir polluant élevé (Ramos-Cormenzana et *al.*, 1996) ; et doivent faire l'objet d'un traitement spécifique pour éviter les impacts négatifs sur l'environnement. (Cette partie sera développée dans le chapitre II).

*CHAPITRE II.*

*LES MARGINES*

## **CHAPITRE II : Les Margines**

### **II.1. Définition :**

Les margines sont des résidus liquides constituées des eaux de végétation de l'olive et des eaux ajoutées aux différentes étapes de l'extraction d'huile d'olive (Lopez et *al.*, 1996 ; Casa et *al.*, 2003), à savoir:

- ♦ des eaux de lavage du fruit : Ils s'agit de l'eau utilisée dans les laveuses d'olive, dont la consommation est très variable, pouvant se situer autour de 80 à 120 litres d'eau par Tm d'olive.
- ♦ des eaux de rinçage des trémies de stockage.
- ♦ des eaux de nettoyage de l'huile : Ils s'agit des eaux issues de la dernière centrifugation de l'huile, opération au cours de laquelle on ajoute à l'huile une portion d'eau chaude oscillant entre 15 à 50 % du volume de cet élément.

Différentes terminologies sont employées pour désigner cet effluent : eau de végétation, olive mill wastewater, alpechin, margine, jamila (Ministère de l'environnement Espagnol, 2000).

### **II.2. Composition chimique :**

Les composés fondamentaux des margines sont : l'eau (83 - 92 %), les substances minérales (1 - 2 %) et les substances organiques (4 - 16 %) (Tsioulpas et *al.*, 2002) .

Les substances organiques contiennent principalement des sucres, des acides organiques, des polyalcools, des pectines, des polyphénols et de l'huile résiduelle (Hamdi et *al.*,1992 (b) ; Ettayabi et *al.*,2003) , quant à la fraction minérale, elle est composée essentiellement d'azote, de phosphore, de magnésium, de calcium et de potassium (Parades et *al.*.,1999).

Le tableau 4 regroupe les différents composés retrouvés dans les margines selon Balis et *al.* (1994).

Tableau 4 : Les principaux composés constituant la margine (Balis et al., 1994)

| Composés               | Concentration | Constituants majeurs   |
|------------------------|---------------|--|
| Eau %                  | 83.0 – 92.0   |  |
| Matière grasse %       | 0.03 -1.0     | Résidus d'huile  |
| Composés azotés %      | 1.2- 2.4      | Glutamine, Proline, Histidine, Glycine, Arginine, etc.   |
| Sucres %               | 2.0 -8.0      | Raffinose, Mannose, Sucrose, Glucose, Arabinose, Ramnose, etc.   |
| Acides organiques %    | 0.5 – 1.5     | Acide acétique, Acide citrique, Acide fumarique, Acide glucérique, Acide lactique, Acide malonique, Acide malique, Acide oxalique, Acide tartarique, etc.  |
| Polyalcools %          | 0.5 – 1.5     | Glycérine  |
| Pectines, Tannins %    | 0.4 – 1.5     |  |
| Composés phénoliques % | 0.3 – 0.8     | flavonoïdes (Apeginine, Luteoline, Quercétine), Phénols (caféique, cinnamique, 2,6-dihydroxybenzoïque, p-hydroxybenzoïque, Syringique, 3,4,5-triméthoxybenzoïque, Vanillique, Veratrique, Ferulique, p-coumarique, Protocatechique, hydroxytyrosol, tyrosol, Pyrocatechine), Oleuropéine, etc. |
| Sels (à 600°C) %       | 0.4 – 1.5     | K, P, Na, Ca, Mg, Fe, Mn, Zn, Cu, Cl, S.   |

La composition des margines est très variable, du fait qu'elle dépend d'une multitude de facteurs : la variété d'olivier, le type de terre, le degré de maturation de l'olive, la période de stockage du fruit et enfin la méthode d'extraction (Yesilada et al., 1999). Ce dernier facteur conditionne d'avantage la composition des margines (Borja et al., 1998).



Alburquerque *et al.* (2004) constatent que la concentration des composés des margines générées par le procédé continu à trois phases, sont presque toujours inférieures à celles du système presse. Les margines issues du système tri-phasique sont plus diluées.

### **II.3. Caractéristiques des margines :**

Les margines fraîchement produites ont une odeur qui rappelle celle de l'huile d'olive, quand elles fermentent, l'odeur devient fétide (Cobelas et Cabrera, 1995). Elles sont caractérisées par une couleur rouge foncé à noire (Zouari *et al.*, 1996 ; Hamdi, 1996 ), cette dernière est due aux polyphénols (Hamdi, 1996 ; Yesilada *et al.*, 1999), surtout à ceux de haut poids moléculaire (Assas *et al.*, 2002 ) et aux dérivés de la lignine (D'Annibale *et al.*, 2004 (a)). Selon Assas *et al.* (2000), la coloration des margines devient de plus en plus foncée durant le stockage. Ce phénomène est expliqué par l'auto-oxydation et la polymérisation des tannins et des composés phénolés.

Ces effluents sont, également, caractérisés par leurs pH compris entre 4,5 et 5,5, leurs fortes conductivités (8 à 22 dS.m<sup>-1</sup>) (Cobelas et Cabrera, 1995) et leurs haut pouvoir polluant. Ce dernier est mesuré par la DCO et la DBO<sub>5</sub>, qui sont respectivement de 80 - 200 g/ l (Fiorentino *et al.*, 2003 ) et de 50 – 100 g/l (Isodoris *et al.*, 2004 ). Selon, Fadil *et al.* (2003) et Fiorentino *et al.* (2004) ces valeurs sont 200 à 400 fois plus élevées que ceux des rejets municipaux. De plus, ces effluents sont très riches en composés phytotoxiques et anti-bactériens qui sont les polyphénols (D'Annibale *et al.*, 2004 (a)).

### **II.4. Production :**

Ce type d'effluent est généré dans tous les pays producteurs d'huile d'olive. Cependant les volumes générés diffèrent d'un pays à un autre en fonction de l'importance de cette industrie dans les pays concernés (Ministère de l'environnement Espagnol, 2000) (tableau 5) et du type de procédé utilisé. On estime le volume de marge produit par le système traditionnel de presse à 0,5 – 0.6 m<sup>3</sup>/ tonnes d'olives triturées alors qu'avec le système continu tri-phasique, la production est de 1,3 – 1,4 m<sup>3</sup>/ tonnes d'olives triturées (Paixao *et al.*, 1999).

Tableau 5 : volume généré de margine lors de la production d'huile d'olive.  
(Ministère de l'environnement Espagnol, 2000)

|         |             | Volume margine Tm/an |                    |                    |
|---------|-------------|----------------------|--------------------|--------------------|
|         |             | Système pressoir     | Système à 3 phases | Système à 2 phases |
| Espagne | Andalousie  | 85.938               | 357.618            | 97.587             |
|         | Catalogne   | 2.821                | 11.739             | 3.494              |
|         | Castille    | 7.254                | 30.186             | 8.985              |
|         | Estrémadure | 4.733                | 19.706             | 5.865              |
|         | Grèce       | 130.897              | 1.028.882          | -                  |
| Italie  | Nord        | 3.075                | 4.265              | -                  |
|         | Centre      | 70.283               | 97.489             | -                  |
|         | Sud         | 572.880              | 794.640            | -                  |
|         | Tunisie     | 78.120               | 617.265            | -                  |
|         | Turquie     | 34.875               | 274.125            | -                  |

## II.5. Impact des margines sur l'environnement :

Le rejet des effluents d'huilerie dans les cours d'eau (rivière, lac, oued), ou dans les réseaux d'égout municipaux ou l'épandage sur des sols, sans traitement préalable n'est pas sans risque.

### II.5.1 Impact sur les réseaux d'assainissements :

Le rejet des margines tel quel, porte un grand préjudice sur le réseau public. En effet, les margines ayant un fort degré d'acidité agressent les matériaux constituant les canalisations. Aussi, la présence de matière en suspension (10 - 20 %) provoque des dépôts de sédiments réduisant ainsi le débit des canalisations avec un risque de fermentation et de formation de gaz dangereux (Rozzi et al., 1996). Par ailleurs, les stations d'épuration ne sont pas équipées pour traiter des eaux usées chargées en margines à cause de leurs fortes teneurs en matières en suspension et de leurs fortes teneurs en matières organiques, affectant

considérablement l'efficacité de la phase oxydante du traitement (United Nation Environnement Programme Mediterranean, 2002).

### **II.5.2 Impact sur les eaux de surface :**

Le rejet des margines dans les cours d'eau provoque de sérieux dégâts écologiques.

La présence de résidus huileux dans les margines forme une couche à la surface de l'eau empêchant sa correcte oxygénation et le passage de la lumière solaire, faisant obstacle au développement normal de la faune et de la flore (ministère de l'environnement Espagnol, 2000).

De plus, les fortes teneurs en matières organiques et en sels (Fe, K, Zn, Mn) induisent une diminution du taux d'oxygène dissous jusqu'à provoquer une anoxie, d'où mauvaise odeur, développement des microorganismes nuisibles et par voie de conséquence mort de la faune aquatique (Cobelas et Cabrera, 1995 ; Yesilada et *al.*, 1999). Paixao et *al.* (1999) confirment cette toxicité par des essais sur trois espèces aquatiques (algues, rotifères et crustacés) et concluent à une toxicité létale élevée. Selon Fiorentino et *al.* (2003) cette toxicité est attribuée aux polyphénols et à un degré plus important aux polyphenols de faibles poids moléculaires (inférieur à 350 Da).

### **II.5.3 Impact sur les sols :**

Lors de l'irrigation des terres par les margines, une couche visqueuse imperméable à l'air se forme et provoque son asphyxie (United Nation Environnement Programme Mediterranean, 2002). De même, qu'on observe une diminution de la qualité du sol par un changement des caractéristiques physico-chimiques de ce dernier (Ramos-Cormenzana et *al.*, 1996 ; Zenjari et Nejmeddine, 2001). Selon Zenjari et Nejmeddine (2001) ces changements sont dus à la forte conductivité des margines.

Cependant, le problème majeurs posé par l'irrigation des sols par les margines est la destruction de la microflore bactérienne présente dans ce dernier, induisant un déséquilibre écologiques (Ramos-Cormenzana et *al.*, 1996 ; Borja et *al.* , 1995 ; Aggelis et *al.* , 2003).

Aussi, une inhibition de la germination et une inhibition du développement des jeunes pousses ont été observées (Casa et *al.*, 2003 ; Fadil et *al.*, 2003 ; Isidoris et *al.*, 2004). Selon ces auteurs, ses effets antibactériens et phytotoxiques sont liés aux polyphénols.

Selon Benyahia et Zein (2003), les eaux souterraines peuvent être aussi contaminées par les polyphénols et par les nitrates lors de l'épandage des margines sur les sols.

## **II.6. Valorisation des margines :**

La richesse des margines, en éléments organiques et minéraux, suggèrent leurs utilisation en biotechnologie à des fins industrielles (production d'enzymes d'intérêt, production de biopolymères) mais aussi en fertirrigation.

### **II.6.1. En biotechnologie**

#### **II.6.1.1. Production d'exoenzyme**

La production d'enzyme revêt un intérêt particulier en industrie, surtout lorsque celle-ci peut être produite à de faible prix de revient. Trois types d'enzymes ont pu être produites à partir de culture sur la margine : la lipase, la laccase et la peroxydase manganèse dépendante.

##### **❖ Les lipases :**

Les lipases sont produites à partir de culture de souches lypolytiques sur des margines ; plusieurs souches ont été utilisées, dont : *Penicillium citrinum*, *Aspergillus niger*, *Aspergillus oryzae*, *Geotricum candidum*, *Rhizopus sp.*

Une fois l'enzyme purifiée, elle est utilisée dans l'industrie alimentaire : industrie laitière, industrie pharmaceutique et industrie du cuir (D'Annibale et *al.*, 2003).

##### **❖ La laccase et la peroxydase manganèse dépendante :**

La laccase et la peroxydase manganèse dépendante sont produites et extraites à partir de culture de champignons blancs de putréfaction *Panus tigrinus*. Après leurs purifications, ces enzymes sont utilisées dans le traitement des eaux usées, pour leurs hauts pouvoir de dégradation (Fenice et *al.*, 2003).

#### **II.6.1.2. Production de biopolymères :**

Trois types de biopolymères ont pu être produits : Le Xanthan par *Xanthomonas campestris* (Lopez et *al.*, 1996 ; Lopez et *al.*, 2001), le polyhydroxylkanoates par *Azotobacter chroococcum* (Gonzalez-Lopez et *al.*, 1996) et *Pseudomonas putida* (Ribera et *al.*, 2001), et le  $\beta$  glucane par *Botryosphaeria rhodina* (Crognale et *al.*, 2003).

Cette production sur un rejet tel que les margines présente quelques atouts comme l'absence de dépendance vis-à-vis des aléas climatiques et écologiques pouvant affecté la qualité, le coût et l'approvisionnement par rapport à leurs homologues extraits des algues et des plantes. Ces biopolymères peuvent être utilisés en cosmétologie, en nutrition et autres ....

### **II.6.2. En fertirrigation :**

Longtemps les margines ont été utilisées comme engrais naturel (Balis, 1999). Néanmoins leur utilisation répétée à des doses importantes provoquent des changements de propriétés du sol et un effet négatif sur le développement des plantes (Cereti et *al.*, 2004 ; El Hadrami et *al.* , 2004).

Le compostage de ces margines présente une bonne alternative à l'épandage des margines

Parades et *al.* (2000 ; 2002) observent que le compostage des margines permet de réduire l'effet phytotoxique et l'effet antibactérien de celles-ci, de même qu'il permet l'obtention d'un compost stable et de bonne qualité fertilisante. Cependant, son utilisation à des doses élevées et à des fréquences importantes provoquent l'augmentation de la salinité du sol, principalement en  $\text{Cl}^-$  et  $\text{Na}^+$  (Parades et *al.*, 2005). Pour cela il est nécessaire d'étudier les caractéristiques physico-chimiques des sols à fertiliser ainsi que les besoins des plantes cultivées avant toute utilisation (Ministère de l'environnement Espagnol, 2000).

### **II.7. Traitement des margines :**

La valorisation des margines est confrontée au caractère saisonnier de l'industrie oléicole, au volume très important généré et à la concentration variable de ses composés. Les solutions citées précédemment ne suffisent plus. Il est impératif de traiter ces margines par d'autres procédés afin de pouvoir les rejeter dans des récepteurs naturels sans risque majeur.

Ce paragraphe donne une liste non exhaustive des procédés actuellement existant et mis en œuvre pour le traitement des margines à des fins de minimisation, voir élimination des éléments susceptibles de provoquer une pollution.

## **II.7.1. Traitement physico-chimique :**

### **II.7.1.1 Procédés non dégradatifs :**

#### **II.7.1.1.1 Procédé d'adsorption sur charbon actif :**

Le principe de l'adsorption est le transfert des polluants de la phase liquide vers la phase solide (Zawlotzki Guivarch, 2004). Le charbon actif est l'adsorbant le plus communément utilisé pour éliminer les molécules peu solubles de type phénols, hydrocarbures saturés, pesticides .... (Gendrault Derveaux, 2004).

Galiatsatou et *al* (2002) ont étudié l'adsorption des matières organiques et des polyphénols présents dans les margines sur du charbon actif produit à partir des résidus solides d'olives. De même qu'ils ont étudié l'effet de la structure du charbon actif sur l'adsorption. Ils ont constaté que :

- ✓ Les polyphénols sont adsorbés dans les mésopores ;
- ✓ La fraction organique totale est adsorbée dans les micropores ;
- ✓ Lorsque le charbon actif à une structure similaire, l'adsorption des polyphenols et l'adsorption de la matière organique sont gérées par la présence des groupements carbonyles.

#### **II.7.1.1.2. Procédé membranaire : Ultrafiltration :**

L'ultrafiltration est définie comme étant un procédé de séparation dont la force agissante est un gradient de pression de l'ordre de quelques bars, et dont la sélectivité est obtenue à partir d'une membrane artificielle qui agit comme un tamis macromoléculaire. Les espèces à séparer restent partiellement ou totalement retenus en amont de la membrane alors que le reste est en aval (Brun, 1989). Cette technique permet une réduction de la DCO et des solides en suspensions présents dans les eaux (Zawlotzki Guivarch, 2004).

Mameri et *al*. (2000) et Drouiche et *al*. (2004) ont appliqué le procédé d'ultrafiltration sur des margines, dont la DCO initiale été de 30 000 mg/l. ils ont obtenu un très bon rendement d'abattement de DCO, de l'ordre de 90 %.

### **II.7.1.1.3. Coagulation- Flocculation :**

Sous le terme de coagulation- flocculation, on entend tous les processus physico-chimiques par lesquels les particules colloïdales ou les solides en fines suspensions sont transformés par des flocculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les floccs). Les floccs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués (Zawlotzki Guivarch, 2004).

Flouri et *al.* (1996) ont étudié l'effet de deux coagulants chimiques : le sulfate d'aluminium et la chaux, et n'ont obtenu que 25 et 15 % de réduction de couleur respectivement. Ils ont constaté qu'au delà d'une certaine concentration en agent coagulant, l'effet inverse été obtenu. Ils ont conclu que ce type de traitement n'est pas approprié au traitement des margines. Alors que l'utilisation d'un autre type de coagulant, le  $\text{FeCl}_3$  permet une réduction de 82 % de toxicité, dû principalement à l'élimination des polyphénols (Fiorentino et *al.*, 2004). Ils suggèrent l'utilisation de ce procédé comme un prétraitement au procédé biologique.

### **II.7.1.2. Procédés dégradatifs :**

#### **II.7.1.2.1 Procédé basé sur l'utilisation du peroxyde d'hydrogène :**

Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques est bien établie (Zawlotzki Guivarch, 2004). Son utilisation permet d'augmenter la quantité de radicaux hydroxyles disponibles pour l'oxydation radicalaire.

Les radicaux  $\text{OH}^\bullet$ , extrêmement réactifs, sont consommés rapidement par la matière organique, les bicarbonates, les carbonates, l'ammonium et les alcools tertiaires (Gendrault Derveaux, 2004).

Flouri et al (1996) obtiennent une décoloration des margines de l'ordre de 50 % pour une concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 20 g/l, Aucune amélioration de la décoloration n'est observée pour des concentrations supérieures à celle-ci.

### **II.7.1.2.2. Procédé basé sur la photocatalyse hétérogène :**

Lors de la photocatalyse hétérogène une source lumineuse induit des réactions photo-électrochimiques à la surface du photocatalyseur semi-conducteur tel que  $\text{TiO}_2$ . Cette réaction génère dans le milieu réactionnel des entités très réactives, (les radicaux hydroxyles et les radicaux hydroperoxydes), qui oxydent la matière organique (Zawlotzki Guivarch, 2004).

Ce type de traitement a été appliqué sur des margines diluées sous irradiation UV et en présence d'un catalyseur le  $\text{TiO}_2$  à une concentration de 0,2 g/l. Ceci a permis d'avoir des rendements d'abattement de COT et de polyphénol de 20 et 22 % respectivement. Alors que l'utilisation d'un autre type de catalyseur comme le persulfate de sodium permet d'avoir respectivement des rendements de dégradation de 92 et 99 % pour COT et polyphénols. Une autre voie d'amélioration du procédé est l'ajout du peroxyde d'hydrogène au milieu en présence de  $\text{TiO}_2$  à une molarité de 50 mM, permet l'obtention d'un rendement de 99 % de dégradation (Passarinho *et al.*, 1997).

Poulios *et al.* (1999) ont étudié l'application du procédé photochimique sur un polyphénol récalcitrant à la biodégradation et présent dans les margines : l'acide protocatéchuïque, en solution synthétique et à une concentration de 50 mg/l en présence de  $\text{ZnO}_2$ . Ils obtiennent une minéralisation totale de ce dernier. Alors qu'en présence d'un autre catalyseur le  $\text{TiO}_2$  la dégradation n'est que partielle et dépend des caractéristiques cristallographiques de l'acide. Cependant l'ajout du peroxyde d'hydrogène au milieu réactionnel permet une minéralisation totale de celui-ci.

Toute fois, Cermola *et al.* (2004) constatent que la nature du catalyseur influence sur l'efficacité du procédé. Ils mettent en évidence que l'utilisation du rose de bengal améliore le rendement de minéralisation des polyphénols : cathecol, tyrosol, acide caféïque, acide vanillique, acide 4-hydroxycinnamique en solution synthétique par rapport aux autres catalyseurs utilisés à savoir le 9,10-dicyanoanthracène et le 2,4,6-triphenylpyrylium tétrafluoroborate.



### **II.7. 1.2.3. Procédé d'électrocoagulation :**

L'électrocoagulation se réfère à la production électrochimique d'agents déstabilisants qui provoquent la neutralisation de la charge pour la réduction des polluants (Zawlotzki Guivarch., 2004). Ces agents, appelés coagulants, sont produits in situ par oxydation électrolytique d'une anode suite au passage d'un courant électrique (Labanowski). (Ce procédé sera traité plus en détails au chapitre III).

Plusieurs chercheurs ont appliqué l'électrocoagulation au traitement des margines, et ont observé de bon rendement de dégradation de la matières organique notamment en polyphénols.

### **II.7.2. Traitement biologique :**

La mise en œuvre de culture microbienne peut revêtir de nombreuses formes. Classiquement, on distingue les procédés dits à cultures libres et les procédés dits à cultures fixées.

**Les culture libres :** on provoque le développement d'une culture bactérienne dispersée au sein du liquide à traiter. On utilise pour cela un bassin brassé pour conserver en suspension la culture, dans lequel on maintient soit une certaine concentration en oxygène, ce sont les procédés aérobies. Soit au contraire, l'absence d'oxygène, ce sont les procédés anaérobies (Degrémont, 1978).

**Les cultures fixées :** on utilise la capacité des microorganismes à produire des exopolymères permettant leur fixation sur divers supports pour former un biofilm (Filoux et Vallet, 2003). Comme les cultures libres, les cultures fixées peuvent s'utiliser en traitement aérobie ou anaérobie.

Les cultures libres ont comme principal avantage une simplicité de mise en œuvre, cependant limité par la faible concentration en microorganismes et conduisent ainsi à des volumes d'ouvrage important. En revanche, les cultures fixées permettent d'obtenir des concentrations en biomasses plus importantes (Gendrault Derveaux, 2004).

Dans le milieu particulièrement complexe que représente la plupart des eaux résiduaires, les éléments traces, les vitamines et autres facteurs de croissances sont généralement en concentrations suffisantes pour assurer le renouvellement des microorganismes et donc une épuration correcte. Il peut arriver cependant, que l'effluent à traiter ne contienne pas assez de phosphore, ni même d'azote, il faut alors en ajouter pour stimuler l'activité microbienne. Pour qu'un effluent puisse être traité par voie biologique, il doit en outre présenter des caractéristiques compatibles avec la croissance microbienne : pH, température, salinité, absence de produits inhibiteurs ou toxiques (Gendrault Derveaux 2004).

Les substances contenant du carbone organique sont consommées par les microorganismes ; le carbone représente le constituant essentiel du matériel cellulaire et les molécules organiques sont source de carbone pour les hétérotrophes et d'énergie pour les chimioorganotrophes. Les sources d'azotes susceptibles d'être consommées par les microorganismes incluent pratiquement toutes les formes d'azotes organiques ou minérales ; l'azote est métabolisé pour fournir essentiellement les protéines, les acides nucléiques et les polymères des parois cellulaires. Le phosphore est également consommé et incorporé dans les acides nucléiques, les phospholipides et les polymères des parois bactériennes, il est aussi un élément capital de l'ATP intervenant dans les échanges énergétiques cellulaires (Meyer et al 1984).

#### **II.7.2.1. Traitement anaérobie :**

La digestion anaérobie des margines est un processus complexe qui se déroule généralement en trois étapes ; la première étape consiste en la dégradation des complexes organiques en composés simples, les polysaccharides et les polyphénols sont convertis en monomères (monosaccharides et phénols respectivement). La seconde étape correspond à la conversion des phénols et des monosaccharides en acides organiques, tels que l'acide acétique, l'acide lactique, et l'acide formique, et en alcool. Ces réactions de bioconversion sont assurées par des bactéries acétogènes. La troisième et dernière étape conduit à la réduction des acides organiques en biogaz (mélange de méthane (60 - 80 %) et d'autres gaz, principalement le dioxyde de carbone). Cette phase est assurée par des bactéries méthanogènes anaérobies strictes (Sabbah et *al.*, 2004).

Plusieurs types d'inoculum sont utilisés pour la dégradation anaérobie des margines, nous pouvons citer : des biomasses de margines (issues d'un procédé d'évaporation après stockage) diluées et neutralisées (Borja et al., 1998), des boues issus d'une digestion aérobie (Fezzani et Ben Cheikh, 2007) ou d'une digestion anaérobie (Beccari et al., 1996) et des déjections d'élevage comme ceux des porcins (Marques et al., 1998 ; Marques, 2001). Cependant, le bon déroulement de la fermentation nécessite l'ajustement du pH entre 7 et 8,5 ; condition optimale de vie des microorganismes responsables des différentes réactions métaboliques (Beccari et al., 1996 ; Andreozzi et al., 1998).

Le problème majeur que rencontre la digestion anaérobie des margines est lié à la toxicité des polyphénols et aux acides gras insaturés (Hamdi, 1996 ; Beccari et al., 1996 ; Benitez et al., 2001). Plusieurs prétraitements sont proposés ; nous pouvons citer : l'adsorption sur charbon actif en poudre (Sabbah et al., 2004) ou sur résine (Duolite XAD 761) (Zouari et Ellouz, 1996), l'ozonation (Andreozzi et al., 1998), et des prétraitements aérobies (*Geotricum*, *Aspergillus*, *Azotobacter*) (Hamdi et al., 1992 (a) ; Borja et al., 1995 ; Borja et al., 1998).

#### **II.7.2.2. Traitement aérobie :**

Dans les procédés aérobies, les germes hétérotrophes utilisent la matière organique, qui constitue la pollution, comme source de carbone et d'énergie et l'oxygène comme accepteur final d'électrons.

La pollution carbonée est transformée :

- soit en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O par oxydation totale pour produire l'énergie nécessaire au fonctionnement et à la croissance des cellules ;
- soit en composés cellulaires lors de la croissance des bactéries et des autres organismes associés.

Ainsi, la pollution essentiellement sous forme soluble au départ, est en partie éliminée et en partie transformée en microorganismes qui sont sous formes particulaires.

On estime, qu'environ un tiers de la matière organique est oxydée pour la production d'énergie et les deux tiers restants, servent à la croissance des microorganismes, qui se retrouvent sous forme de boues en excès (Moletta, 2002).

Lors de la digestion aérobie des margines, plusieurs types d'inoculum ont été utilisés, soit en culture pure soit en consortium. Nous pouvons citer :

*Coriolus versicolor* (Yesilada et al., 1999), *Funalina trogii* (Yesilada et al., 1999), *Phanerochaete chrysosporium* (Sayadi et Ellouz, 1992), *Pleurotus sp.* (Aggelis et al., 2003 ; Olivieri et al., 2006), *Laeti poreus* (Yesilada et al., 1999), *Aspergillus sp.* (Hamdi et al., 1991 ; Fadil et al., 2003), *Geotricum sp.* (Assas et al., 2000, ; Fadil et al., 2003), *Panus tigrinus* (D'Annibale et al., 2004 (b)), *Lentinula edodes* (Vinciguerra et al., 1995 ; D'Annibale et al., 2000 ; D'Annibale et al., 2004 (a)), *Funalina trogii* (Yesilada et al., 1999), *Laetiporus sulfureuse* (Yesilada et al., 1999), *Candida tropicalis* (Fadil et al., 2003 ; Ettayebi et al., 2003), boues activées (Benitez et al., 1997).

Tout les inoculums utilisés sont des souches pures et appartiennent à la classe des champignons ou des levures, excepté les boues activées qui regroupent plusieurs classes de microorganismes. Ces souches ont été choisies pour leurs propriétés de dégradation de composés aromatiques y compris les polyphénols par la sécrétion dans le milieu d'enzymes lignio-cellulosiques (Sayadi et Ellouz, 1992 ; D'Annibale et al., 2004 (a)). Trois types d'enzymes ont été détectés et identifiés dans les milieux de dégradation : la laccase (phénol oxydase), la lignine peroxydase, la peroxydase manganèse dépendante.

Certaines espèces, tel que *Pleurotus spp* (Tsioulpas et al., 2002 ; Aggelis et al., 2003 ; Olivieri et al., 2006), excrètent uniquement la laccase, d'autres, tels que *Phanerochaete chrysosporium* (Sayadi et Ellouz., 1992), excrètent la lignine peroxydase et d'autres encore excrètent deux enzymes à la fois : la lignine peroxydase et la laccase, le cas de *Panus tigrinus* (D'Annibales et al., 2004 (b) ; Vinciguerra et al., 1995).

Selon les caractéristiques intrinsèques de chaque souche, on note une différence de potentiel de dégradation, lié à la DCO et à la concentration en polyphénols. En effet, certaines souches ne tolèrent qu'une faible concentration en polyphénols et une faible DCO, d'où la nécessité de diluer les margines (Tsioulpas et al., 2002 ; D'Annibale et al., 2004 (b)).

Alors que d'autres espèces (*Geotricum candidum*, *Panus tigrinus*, *phanerochaete chrysosporium*, *Candida tropicalis*, *Aspergillus sp*) nécessitent une source de carbone, d'azote ou de soufre annexe (Assas et al., 2000 ; Fadil et al., 2003).

D'autres souches, tels que *Lentinula edodes* (Vinciguerra et al., 1995 ; D'Annibale et al., 2004 (a)), *Coriolus versicolor*, *Funaria trogii* et *Laetiporus sulfureus* (Yesilada et al., 1999) arrivent à dégrader la matière organique présente dans les marges sans dilution au préalable et en absence d'apport nutritionnel externe mais avec une longue phase de latence.

*CHAPITRE III.*

*ELECTROCOAGULATION*

## CHAPITRE III : Electrocoagulation

### III. 1. Définition :

L'électrocoagulation est une technologie électrochimique du traitement des eaux résiduaires, qui trouve à l'heure actuelle une popularité accrue (Holt et *al.*, 2005 ; Mollah et *al.*, 2004).

Le réacteur d'électrocoagulation est défini comme une cellule électrochimique composée d'électrodes. Lorsqu'un champ électrique est appliqué, l'anode subit une oxydation et génère in situ un coagulant (Labanowski, 2004). Celui-ci permet la neutralisation des agents polluants présents dans les effluents (Holt et *al.*, 2005 ; Labanowski, 2004).

### III.2. Principe :

L'électrocoagulation consiste à coaguler les polluants grâce à une électrolyse à anode métallique suite au passage d'un courant électrique.

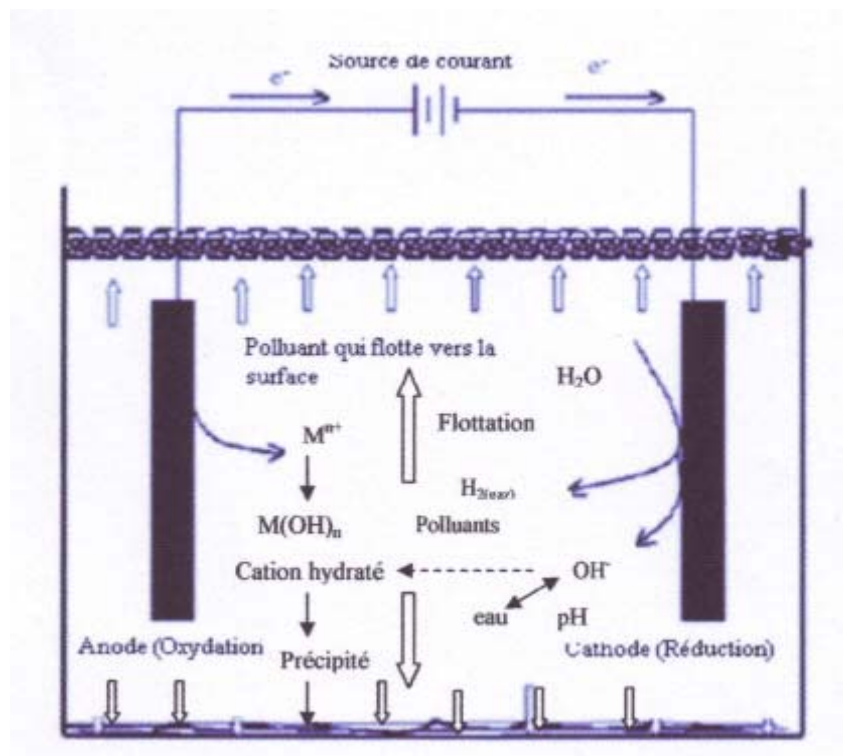
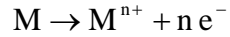


Figure 3: Schéma des mécanismes réactionnels dans un réacteur d'électrocoagulation.

(Daneshvar et al., 2006)

Les principales réactions mises en jeu pour des électrodes en métal soumises à un courant continu sont les suivantes (Kim *et al.*, 2002) :

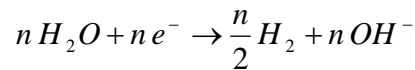
A l'anode : le métal est oxydé suivant la réaction :



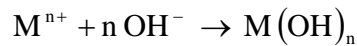
M : Matériel de l'anode

n : Nombre d'électrons mis en jeu  
(oxydation / réduction)

A la cathode : l'eau est réduite suivant la réaction :



Les ions métalliques libérés à l'anode, se complexent aux ions hydroxydes libérés par l'électrolyse de l'eau et génèrent des hydroxydes de métal, selon la réaction suivante :



Ces hydroxydes de métal sont insolubles et jouent le rôle de coagulant et réagissent avec les matières en suspension et/ou les colloïdes, d'où élimination des polluants.

Généralement, pour la dépollution des eaux usées, on utilise des électrodes en aluminium ou en fer.

Dans le cas de l'aluminium, la formation du coagulant  $Al(OH)_3$  passe par la formation et la transformation de divers espèces monomériques, tel que  $Al(OH)_{4+}^{2+}$ ,  $Al(OH)_2^+$ ,  $Al(OH)_4^-$  et polymériques, tel que  $Al_2(OH)_2^+$ ,  $Al_6(OH)_{15}^{3+}$ ,  $Al_7(OH)_{17}^{4+}$ ,  $Al_8(OH)_{20}^{4+}$ ,  $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$ ,  $Al_{13}(OH)_{34}^{5+}$  (Bayramoglu *et al.*, 2004 ; Mollah *et al.* 2004).

De même que pour les électrodes en fer, la formation du coagulant  $Fe(OH)_3$  passe par la formation et la transformation de divers espèces qui sont  $Fe(H_2O)_6^{3+}$ ,  $Fe(H_2O)_5(OH)^{2+}$ ,  $Fe(H_2O)_4(OH)_2^+$ ,  $Fe(H_2O)_8(OH)_2^{4+}$  et  $Fe_2(H_2O)_6(OH)_4^{4+}$  (Mollah *et al.*, 2004).



### **III.3. Domaine d'application :**

L'électrocoagulation offre la possibilité d'épurer les eaux usées de leur contenu en métaux lourds (chromes, zinc, plombs, ..... ) (Kim et *al.*, 2002), en hydrocarbures (Laforest, 1999) et en composés organiques récalcitrants à la dégradation, tels que les halobenzènes, les pesticides... (Bejankiwar et *al.*, 2005), mais aussi permet l'élimination des matières en suspension (Jiang et *al.*, 2002 ; Mollah et *al.*, 2004) et des colloïdes ( Tsouris et *al.*, 2001 ; Laforest, 1999 ).

Cette technique est utilisée également pour l'élimination des colorants et des pigments dans l'industrie textile (Kim et *al.*, 2002 ; Bayramoglu et *al.* , 2004). D'autres auteurs citent son emploi dans la séparation des gouttelettes lipidiques à partir des émulsions huileuses (Tsouris et *al.*, 2001 ; Murugananthan et *al.*, 2004).

### **III.4. Technologie d'électrocoagulation :**

Dans la forme la plus simple, un réacteur d'électrocoagulation est constitué d'une cellule électrolytique comprenant une anode et une cathode, reliée à un générateur (Mollah et *al.*, 2001).

Selon Mollah et *al* (2001), ce type de dispositif pose des problèmes d'exploitation pour le traitement des eaux usées ; la vitesse de dissolution du métal n'est pas appréciable et il est nécessaire d'utiliser des électrodes à grande surface. Pour augmenter la surface spécifique, Mollah et *al* (2001) et Mollah et *al* (2004) incitent à utiliser plusieurs électrodes connectées en série ou en parallèle.

#### **a. Monopolaire série :**

La cellule d'électrocoagulation est constituée d'électrodes monopolaires montées en série, les électrodes externes sont reliées à un générateur alors que les autres électrodes sont interconnectées entre elles (Mollah et *al.*, 2001 ; Mollah et *al.* , 2004 ) (figure 4) .

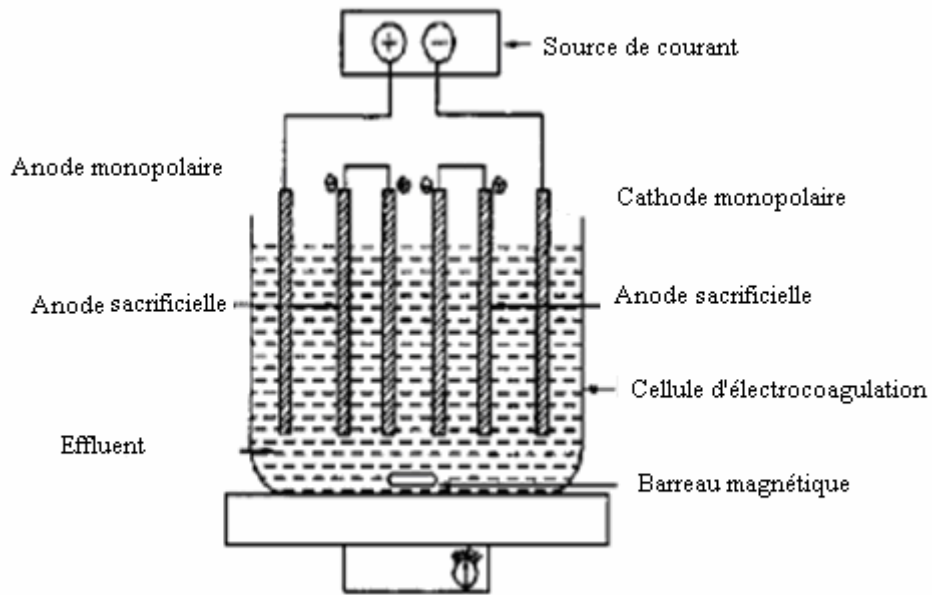


Figure 4 : Réacteur d'électrocoagulation avec des électrodes monopolaires connectées en série.(Daneshvar et *al.* , 2004)

Cependant, ce type de procédé présente l'inconvénient de nécessiter une différence de potentiel élevée pour assurer le bon fonctionnement de la cellule, car celle-ci présente une résistance électrique plus élevée (Mollah et *al.*, 2001 ).

**b. Monopolaire parallèle :**

La cellule d'électrocoagulation est constituée de paires de plaques de métaux conducteurs placées entre deux électrodes parallèles et qui sont reliés à une source de courant (Mollah et *al.*, 2001) (figure 5 ).

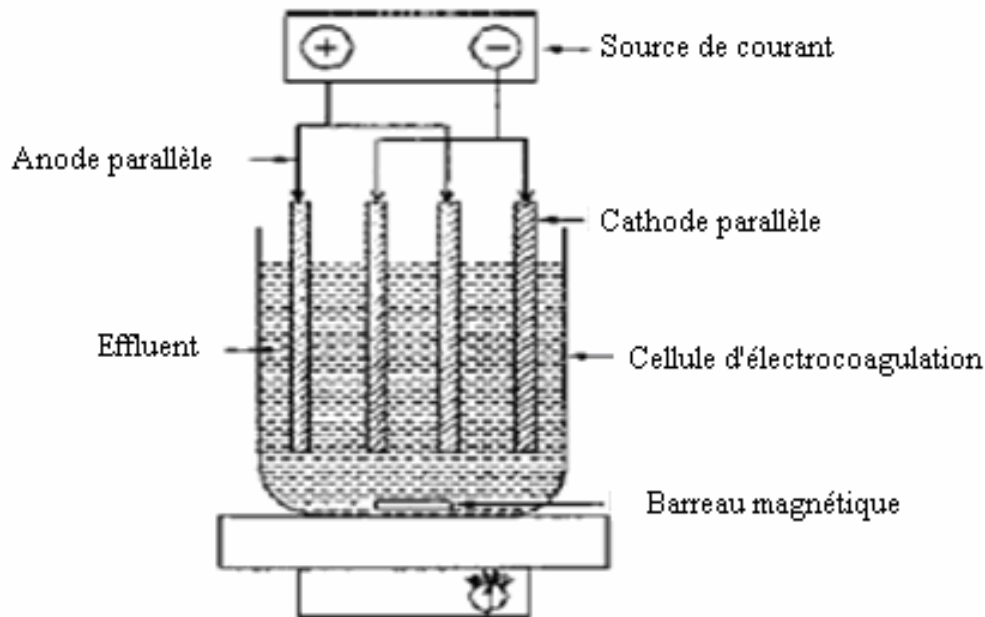


Figure 5 : Réacteur d'électrocoagulation avec des électrodes monopolaires connectées en parallèle.(Daneshvar et *al.*,2004)

Dans ce type de procédé, le courant électrique est partagé entre toutes les électrodes, en fonction de la résistance des cellules individuelles (Mollah et *al.* , 2001).

### c. Bipolaire parallèle :

Le mode bipolaire a vu le jour pour remédier aux différents problèmes rencontrés dans les systèmes précédemment cités.

Dans ce type de dispositif, seul les électrodes d'extrémités sont connectées au générateur de courant alors que les électrodes intermédiaires s'autopolarisent (Mameri et *al.*, 1998 ; Mollah et *al.*, 2004) (figure 6). Lorsque le courant électrique traverse les deux électrodes, les faces non chargées des plaques conductrices seront transformées en faces chargées, qui auront alors une charge opposée par rapport au côté parallèle, qui lui est adjacent. Ainsi, durant l'électrolyse, le côté chargé positivement subit des réactions anodiques, tandis que pour la face chargée négativement subit une réaction cathodique. (Mollah et *al.*, 2001) .

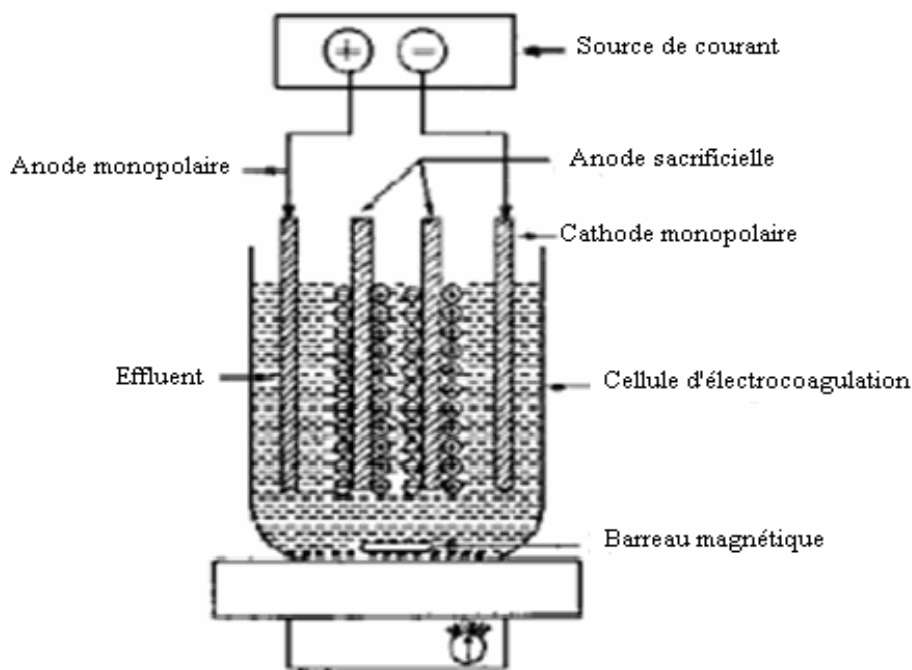


Figure 6 : Réacteur d'électrocoagulation avec des électrodes bipolaires connectées en parallèle.(Daneshvar et al.,2004)

Selon Mollah et al (2004) ce dispositif est simple à réaliser et permet une meilleure distribution de courant ainsi qu'un gain de tension, puisque le courant passe dans toutes les cellules.

### III.5 Mécanisme d'électrocoagulation vis-à-vis de la matière organique :

L'oxydation électrochimique des matières organiques présentes dans les eaux résiduaires constitue un phénomène complexe, du fait de la richesse du milieu en diverses substances et des multiples réactions pouvant se produire simultanément au cours de l'opération.

#### III.5.1 Phénomène chimique :

Lors du procédé d'électrocoagulation, le coagulant est produit in situ par oxydation électrolytique du matériau de l'anode (Holt et al., 2002 ; Casqueira et al., 2006), conduisant à l'élimination des matières organiques.

Ainsi Mollah et al (2001) décrivent le procédé d'électrocoagulation en deux étapes successives conduisant à la déstabilisation des colloïdes auquel s'ajoute une étape de floculation.

- ♦ formation du coagulant par dissolution électrochimique de l'anode.
- ♦ déstabilisation des contaminants, des particules en suspension et rupture des émulsions.
- ♦ agrégation des phases déstabilisées pour former des floccs.

Les mécanismes d'élimination des substances organiques dissoutes via précipitation et/ou adsorption sur floccs sont évoqués par divers auteurs (Tsouris et al., 2001 ; Jiang et al., 2002). Cependant il n'est pas toujours évident de déterminer le mécanisme impliqué.

### **III.5.2. Processus électrolytique :**

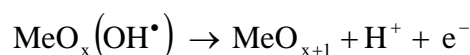
L'action du processus électrochimique sur la matière organique conduit essentiellement à son oxydation directe à la surface de l'anode et/ou à son oxydation indirecte en solution.

#### **III.5.2.1. Oxydation directe :**

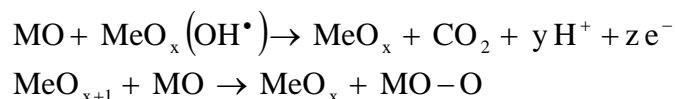
Selon Labanowski (2004) , lors d'une oxydation directe, la matière organique est tout d'abord adsorbée sur l'anode puis transformée par une réaction de transfert d'électrons ou bien détruite par des espèces oxydantes adsorbées sur l'électrode. Les mécanismes d'oxydation de la matière organique passe par une électrolyse de l'eau à l'anode produisant les radicaux hydroxyles adsorbés :



Les radicaux hydroxyles adsorbés peuvent former de l'oxygène actif chimiquement adsorbé :



La matière organique est alors oxydée soit par les radicaux hydroxyles, soit par l'oxygène actif en  $\text{CO}_2$  :



### **III.5.2.2 Oxydation indirecte :**

La matière organique peut être également oxydée via des processus d'oxydation indirecte. En effet, suivant les conditions expérimentales et les électrodes utilisées, l'oxydation de l'eau peut induire la formation d'oxygène et ensuite des radicaux tels que  $\text{OH}^\bullet$  et  $\text{O}^\bullet$  qui participent alors à l'oxydation de composés organiques pour former du  $\text{CO}_2$  (Labanowski , 2004).

### **III.6. Paramètres influençant le procédé d'électrocoagulation :**

L'efficacité d'un traitement de dépollution par électrocoagulation dépend de nombreux facteurs, en particulier, la nature des électrodes, le pH du milieu, la température du milieu, la durée de traitement, la conductivité du milieu, la densité du courant.

#### **III.6.1. La nature des électrodes :**

Les principaux critères de choix d'une électrode utilisée en électrochimie sont la conductivité, l'efficacité et la durabilité.

En général, les matériaux d'électrodes sont limités à des métaux nobles (platine) et à certains oxydes de métaux (le dioxyde de plomb, le dioxyde d'étain, le dioxyde d'iridium) (Trong, 1999). Selon Labanowski (2004) les électrodes en oxydes métalliques ( $\text{MeO}_x$ ) présentent une plus grande conductivité et une plus grande oxydabilité que les matériaux nobles. De plus ce type d'électrode influence sensiblement les réactions électrochimiques possibles en favorisant la formation de certains oxydants, laissant supposer de possibles phénomènes d'oxydation indirecte. En revanche, les électrodes en aluminium ou en fer présentent à leurs surfaces une couche d'oxyde naturelle qui laisse supposer une oxydation directe de la matière organique.

D'autres métaux sont également employés, tels que le palladium, l'iridium, le cuivre, le nickel (Trong, 1999). Ce type d'électrode présente l'inconvénient d'augmenter l'oxydation de l'anode et la passivation de la cathode.

Selon Mollah et al (2001), les électrodes qui conviennent le mieux pour le traitement de l'eau sont en fer ou en aluminium.

### **III.6.2. La surface active :**

La surface active est définie comme étant la surface de l'électrode mise en contact avec la solution à traiter. Plus la surface active est grande, plus le transfert électrochimique entre les molécules organiques et les électrodes est important, améliorant l'efficacité du traitement (Trong ,1999 ; Muruganathan et *al.*, 2004). Ainsi, de nombreux types d'électrodes ont été développés pour augmenter la surface spécifique, par exemple, électrode poreuse, électrode constituée d'un empilement de tissus de fibres de carbone, électrode de forme parallélépipédique combinée de plusieurs grilles de métal déployé en acier inoxydable, etc. (Trong, 1999).

### **III.6.3. La température du milieu :**

L'efficacité du traitement par oxydation électrochimique des eaux contaminées dépend aussi de la température du milieu (Trong ,1999). En général, la vitesse de réaction chimique et ou, électrochimique augmente avec l'accroissement de température du milieu. Cependant le traitement à des températures élevées diminuera la vie des électrodes, en effet la plupart des anodes en métaux ne peuvent résister aux attaques des oxydants abondamment générés.

### **III.6.4. La densité du courant :**

La densité du courant est définie comme le rapport de l'intensité du courant mesuré sur la surface active de l'électrode.

$$j = \frac{I}{S}$$

$j$  : densité du courant A/m<sup>2</sup>

$I$  : intensité du courant A

$S$  : surface active de l'électrode m<sup>2</sup>

Cependant, une application d'une intensité de courant très élevée n'entraîne qu'une surconsommation d'électricité qui se traduit par l'échauffement de l'eau accompagnée par la diminution de la résistance électrique du milieu (Laforest ,1999).

### III.7. Principales lois régissant l'électrocoagulation :

Une des principales lois explicitant les réactions d'électrocoagulation est la seconde loi de Faraday. Cette loi montre que la quantité d'ions métalliques dissout par oxydation anodique est directement proportionnelle à l'intensité imposée et à la durée d'électrolyse mais inversement proportionnelle à la valence d'ions émis (Labanowski, 2004).

Araya-Farias (1999) et Mollah et *al* (2004) expriment la deuxième loi de Faraday relative à une électrode, comme suit :

$$m_{théorique} = \frac{M}{n} \times \frac{I \cdot t}{F}$$

$m_{théorique}$  : masse théorique dissoute en g

$M$  : masse molaire de l'ion considéré en g/mole

$n$  : nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction considérée

$t$  : durée d'électrolyse en seconde

$F$  : constante de Faraday = 96 500 C. mole<sup>-1</sup>.

A partir de cette loi, il est possible d'estimer la masse d'électrode théorique consommée par électrolyse et d'en déduire un rendement anodique :  $R_{anode}$ .

$$R_{anode} = \frac{\text{Masse expérimentale dissoute (g)}}{\text{Masse théorique donnée par la loi de Faraday (g)}} \times 100$$

A la cathode, et sans autres réactions de réduction, la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau suit également la seconde loi de Faraday, de même le rendement cathodique peut être exprimer par :

$$R_{cathode} = \frac{\text{Masse expérimentale formée (g)}}{\text{Masse théorique donnée par la loi de Faraday (g)}} \times 100$$



Toutefois, la quantité dissoute dépend également du nombre d'électrodes et par conséquent du mode de connexion monopolaire ou bipolaire. Dans le mode bipolaire, pour  $p$  électrodes, le système sous tension est constitué de  $(p-1)$  anode (Jiang et al., 2002) et la masse dissoute s'exprime alors de la façon suivante :

$$m_{\text{théorique}} = \frac{M}{n} \times \frac{I \cdot t}{F} \times (p - 1)$$

### **III.8. Avantages et inconvénients de l'électrocoagulation**

#### **III.8.1. Les avantages de l'électrocoagulation :**

Les avantages de l'électrocoagulation sont :

- ♦ l'électrocoagulation nécessite un équipement simple avec un mode opératoire facile laissant suffisamment de latitude pour régler les problèmes de manipulation éventuels (Mollah., 2001).
- ♦ l'électrocoagulation permet une réduction remarquable de métaux, de MES et une réduction notable de DCO (Laforest, 1999 ; Jiang et al., 2002) .
- ♦ l'électrocoagulation produit un volume de boues réduit et qui peut être facilement éliminé (Kim et al., 2002).
- ♦ l'électrocoagulation évite l'utilisation de réactifs chimiques, de telle sorte qu'il n'y a aucun problème de neutralisation des réactifs en excès et aucune possibilité de pollution secondaire par les substances chimiques ajoutées comme dans le cas des traitements chimiques des eaux usées. Cette absence de réactif chimique rajouté permet d'assurer avec succès un traitement biologique réalisé en aval (Tong., 1999).
- ♦ coût de fonctionnement souvent plus faible que les stations classiques qui nécessitent l'ajout périodique de réactif (Tsouris et al., 2001).

### **III.8.2. Les inconvénients de l'électrocoagulation :**

Les inconvénients de l'électrocoagulation sont :

- ♦ L'effluent traité doit être exempt de grosses particules, nécessitant un traitement préalable (Laforest, 1999).
- ♦ l'effluent doit avoir une conductivité élevée (Laforest, 1999)
- ♦ un film imperméable d'oxyde sur la cathode peut être formé, ce qui conduit à une perte d'efficacité de l'unité d'électrocoagulation (Mollah et *al.*, 2001).
- ♦ lorsque des électrodes sacrificielles sont utilisées, celles-ci sont dissoutes par suite d'oxydation, ce qui nécessite le remplacement régulier de ces électrodes (Mollah et *al.*, 2001).

*ETUDE*

*EXPERIMENTALE*

*CHAPITRE IV.*

*MATÉRIEL & MÉTHODES*

## **CHAPITRE IV : Matériel & méthodes.**

Dans ce chapitre, on décrit le matériel et les méthodes généraux utilisés lors des procédés expérimentaux.

### **IV.1. Matière première :**

#### **La margine :**

La margine utilisée dans notre étude a été récupérée au niveau d'une huilerie traditionnelle, située dans la région de Ait Yala (Basse Kabylie), produisant de l'huile selon un système discontinu d'extraction par presse. La margine est filtrée sur tamis pour éliminer tout débris, brindilles et autres..., et stockée au réfrigérateur à 4°C pour les utilisations ultérieures.

### **IV.2. Analyses physico-chimiques :**

Les paramètres physico-chimiques retenus lors de notre étude sont présentés brièvement ci-dessous :

#### **IV.2.1. Mesure du pH et de la conductivité :**

La mesure de ces deux paramètres est réalisée respectivement à l'aide d'un pH-mètre (Metrohm) et d'un conductimètre (Hanna) en plongeant dans la solution étudiée, parfaitement homogénéisée à température ambiante, l'électrode spécifique.

#### **IV.2.2. Détermination de la demande chimique en oxygène (DCO) :**

La demande chimique en oxygène est la concentration d'oxygène équivalente à la quantité d'un oxydant (dichromate) consommée par les matières oxydables dans un échantillon d'eau. La matière est oxydée, en milieu acide ( $H_2SO_4$ ) et en présence d'un catalyseur (sulfate d'argent), par le dichromate de potassium ( $K_2Cr_2O_7$ ) introduit en excès. Une lecture de la densité optique à 600 nm permet de déterminer la DCO en se référant à une courbe étalon dressée à partir d'une série de solutions standard de KHP (phtalate de potassium) ayant les concentrations suivantes : 20 mg/l, 50 mg/l, 100 mg/l, 250 mg/l, 300 mg/l, 425 mg/l, 750 mg/l et 900 mg/l.

La méthode de la DCO est sensible à l'interférence des chlorures qui contribuent à accroître le résultat. L'utilisation de sulfate de mercure est indispensable.

La méthode utilisée est la méthode à reflux préconisée par l'APHA (1985).

#### **IV.2.3. Dosage de l'azote par la méthode Kjeldahl :**

Le dosage de l'azote total par la méthode Kjeldahl permet de doser l'azote organique et ammoniacal, à l'exclusion des nitrites et des nitrates. L'azote organique est d'abord minéralisé à chaud en milieu acide, puis distillé après alcalinisation et recueilli dans une solution acide. Il est ensuite dosé par titration. La méthode utilisée est la méthode macro-Kjeldahl préconisée par l'APHA (1985).

#### **IV.2.4. Dosages des phosphates :**

Le dosage des phosphates est réalisé par colorimétrie suivant la méthode de l'acide ascorbique. En milieu acide, le phosphate se complexe au molybdate d'ammonium et au tartrate double d'antimoine. Ce complexe est réduit par l'acide ascorbique en un composé coloré en bleu, présentant deux valeurs maximales d'adsorption, l'une vers 700 nm, l'autre plus importante à 880 nm. La méthode utilisée est la méthode ISO N° 6878.

Une courbe étalon est nécessaire pour déterminer la concentration en phosphates, celle-ci est réalisée à partir d'une série de solutions standard de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  ayant les concentrations suivantes : 0 mg/l, 0,015mg/l, 0,03 mg/l, 0,06 mg/l, 0,120 mg/l et 0,240 mg/l.

#### **IV.2.5. Dosage des polyphénols totaux:**

Le dosage des polyphénols totaux est réalisé par méthode colorimétrique, selon la méthode de Folin-Ciocalteu (1927). En milieu alcalin, les polyphénols réduisent l'acide phosphomolybdique du réactif Folin Ciocalteu. Cette réduction se traduit par l'apparition d'une coloration bleue foncée. Ainsi, une lecture de la densité optique à 765 nm permet de déterminer la concentration des polyphénols, en se référant à une courbe étalon dressée à partir d'une série de solutions standard de l'acide gallique ayant les concentrations suivantes : 0 mg/ml, 0,02 mg/ml, 0,04 mg/ml, 0,08 mg/ml, 0,1 mg/ml, 0,14 mg/ml, 0,16 mg/ml et 0,2 mg/ml.

#### **IV.2.6. Dosage des MES :**

Les MES sont déterminées par séchage de l'échantillon à 105°C et sont exprimées en mg/l (APHA, 1985).

La relation qui exprime la concentrations des MES est la suivante :

$$MES = \frac{M_1 - M_2}{V} 1000$$

V : Volume en millilitres de la prise d'essai  
M1 : Masse en milligramme de la capsule vide.  
M2 : Masse en milligramme de la capsule et de son contenu après séchage à 105 °C

#### **IV.3. Traitement des margines :**

Le protocole expérimental utilisé dans le cadre de notre étude "Traitement des margines" consiste à traiter ces dernières à travers une succession d'étapes qui sont : l'ultrafiltration, l'électrocoagulation et enfin une biodégradation.

##### **IV.3. 1. Traitement par ultrafiltration :**

L'ultrafiltration des margines est réalisée en mode continu dans un pilote de laboratoire Microlab 130 S de la firme Gamma filtration.

Les conditions opératoires utilisées sont inspirées des travaux de Mameri et *al.* (2000) ; une pression transmembranaire de 2 bars et une vitesse de recirculation de 0,4 m/s.

A la fin de cette opération, le perméat est récupéré et caractérisé par un certain nombre d'analyses physico-chimiques : DCO, phosphate, azote, polyphénols, pH, conductivité et MES, et enfin conservé à 4 °C pour toutes utilisations ultérieures.

##### **IV.3. 1. 1. Description du pilote :**

Le Schéma général du pilote Microlab 130 S est illustré dans la figure 7. Celui-ci est composé essentiellement de :

- ◆ Un réservoir ;
- ◆ Un module d'ultrafiltration ;
- ◆ Une pompe volumétrique
- ◆ Un débitmètre électromagnétique à débit réglable s'échelonnant entre 0 et 5 m<sup>3</sup>/h ;
- ◆ Un échangeur de chaleur ;
- ◆ Deux touche de mise en marche des pompes d'alimentation et de recirculation ;
- ◆ Deux touche de variation de la vitesse de recirculation

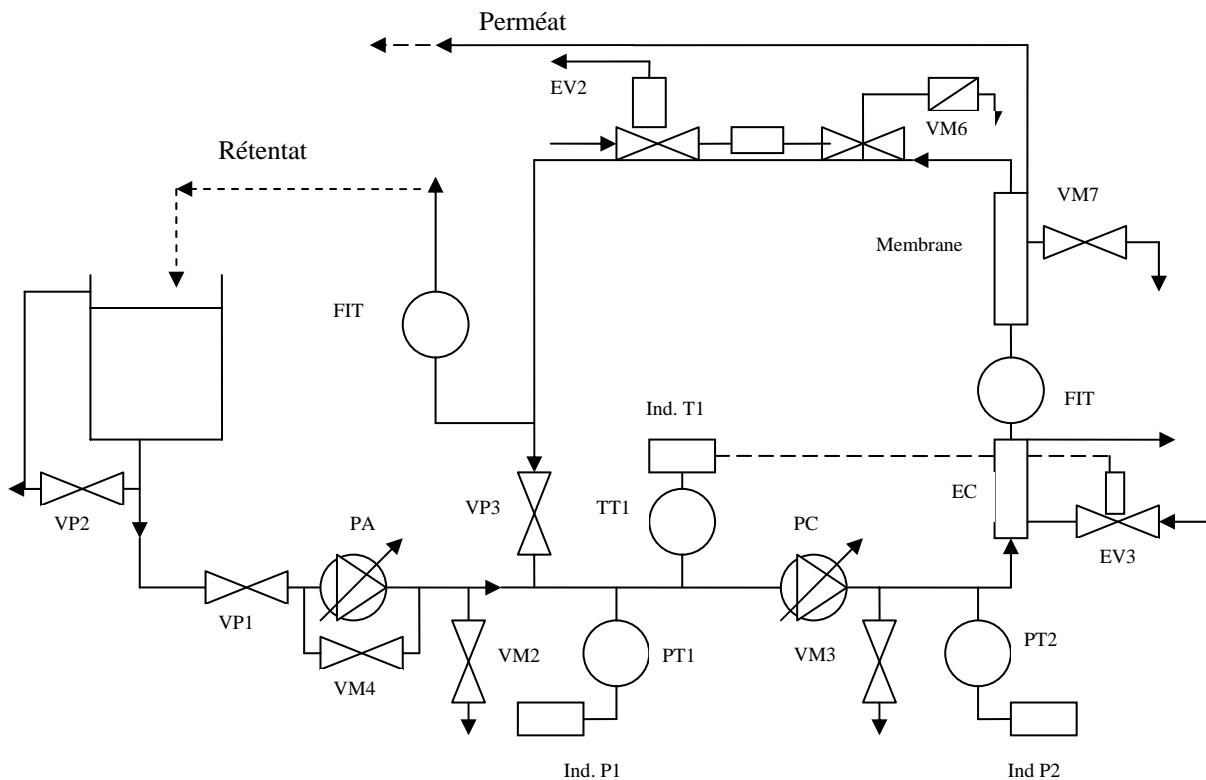


Figure 7 : Unité de microfiltration Microlab 130S

Le réglage de la pression transmembranaire est effectué avec une manette reliée à la pompe d'alimentation. La lecture de la pression se fait par deux indicateurs de pression à l'entrée et à la sortie du module. Ces indicateurs sont munis d'un point de mesure et de deux points de consignes réglables. Ces deux points de consignes donnent respectivement les valeurs de la pression minimale et maximale. Dans le cas d'un dépassement de ces valeurs



l'appareil s'arrête automatiquement. La température du fluide au voisinage de la membrane est fixée avec un point de mesure contenant deux points de consigne réglable réservés pour la température minimale et maximale.

Les principales caractéristiques que présente ce pilote sont résumées dans le tableau 6.

Tableau 6 : Caractéristique du pilote de laboratoire Microlab 130S de la firme Gamma filtration

| Caractéristiques                | Valeurs |
|---------------------------------|---------|
| Température maximale du système | 95°C    |
| Viscosité maximale              | 900 Cps |
| Pression maximale               | 8 bars  |
| Volume de la cuve               | 25 L    |
| Puissance installée             | 4,1 KW  |

#### **IV.3. 1.2. Description de la membrane :**

La membrane, choisie pour nos essais, est une membrane minérale de type CERAVÉR<sup>®</sup>. Cette membrane est composée d'éléments filtrants multicanaux, comprenant un support constitué d'un corps rigide de structure macroporeuse très perméable et très solide. Le diamètre des pores du support est d'environ 15 µm comportant plusieurs canaux parallèles de diamètre de 4 mm, dont la surface intérieure est revêtue de la membrane. La membrane est constituée d'une ou plusieurs couches de céramique à porosité finement calibrée. Le support et la membrane sont liés d'une manière monolithique par frittage. Ses principales caractéristiques sont résumées dans le tableau 7.

Tableau 7 : Caractéristique de la membrane CERAVER<sup>®</sup>

| Caractéristiques         | Valeurs                        |
|--------------------------|--------------------------------|
| Composition              | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| Diamètre moyen des pores | 15µm                           |
| Diamètre du canal        | 4mm                            |
| Longueur                 | 850mm                          |
| Nombre de canaux         | 19                             |
| Surface utile            | 0,2 m <sup>2</sup>             |
| Pression d'éclatement    | 100 bars                       |

#### IV.3. 1.3. Mode de fonctionnement :

Le mode de fonctionnement de ce pilote est le suivant :

- ◆ Remplir le bac d'alimentation avec 25 litres de margines.
- ◆ Mettre en marche la pompe d'alimentation (PA).
- ◆ Ouvrir la vanne d'alimentation produit VP1, la vanne réglage de pression VM4.
- ◆ Régler la consigne de température ainsi que les alarmes de pression minimale et maximale.
- ◆ Dès l'obtention du débit de rétentat à 350 l/h, démarrer la pompe de recirculation (PC) et fixer le débit désiré.
- ◆ Recycler le rétentat dans le bac d'alimentation et collecter le perméat dans une cuve.

#### IV.3.2. Traitement par électrocoagulation :

L'électrocoagulation du perméat recueilli après l'ultrafiltration est réalisée dans un pilote de laboratoire, fonctionnant en mode discontinue. La solution de filtrat utilisée présente les caractéristiques suivantes :

DCO : 66,7 g/l ; Polyphénols : 5,86 mg/ml

Le but de cette étude est de produire une solution à faible charge organique et à faible concentration en polyphénols, en optimisant les paramètres opératoires suivantes :

- ✓ Le type d'électrode : deux matériaux différents ont été étudiés, le fer et l'aluminium.
- ✓ Le pH du milieu : quatre pH ont été testés 3, 4, 5 et 6. L'ajustement des solutions a été réalisé avec de la soude (10 N) pour le pH 6 et de l'acide sulfurique (10 N) pour les pH 3 et 4. Quant au pH 5, nous avons travaillé avec la solution de filtrat sans aucun ajustement de pH.
- ✓ La concentration en électrolytes (NaCl) : différentes concentrations en NaCl ont été étudiées, ces concentrations sont 2,5 g/l, 5 g/l, 7 g/l et 10 g/l. Nous avons utilisé la solution de filtrat sans addition de NaCl comme témoin (0 g/l de NaCl rajouté).
- ✓ La densité de courant : quatre valeurs de densités ont été étudiées (12,12 ; 24,12 ; 30,3 et 36,3 A/m<sup>2</sup>).
- ✓ La surface spécifique : la surface spécifique a été étudiée en variant le nombre d'électrodes 2, 4, 5 et 6.

Des échantillons sont prélevés en fonction du temps, filtrés et conservés à 4°C jusqu'à ce qu'ils soient analysés (DCO, polyphénols, pH).

#### IV.3.2.1. Description du pilote d'électrocoagulation :

Le pilote d'électrocoagulation utilisé est illustré par la figure 8.

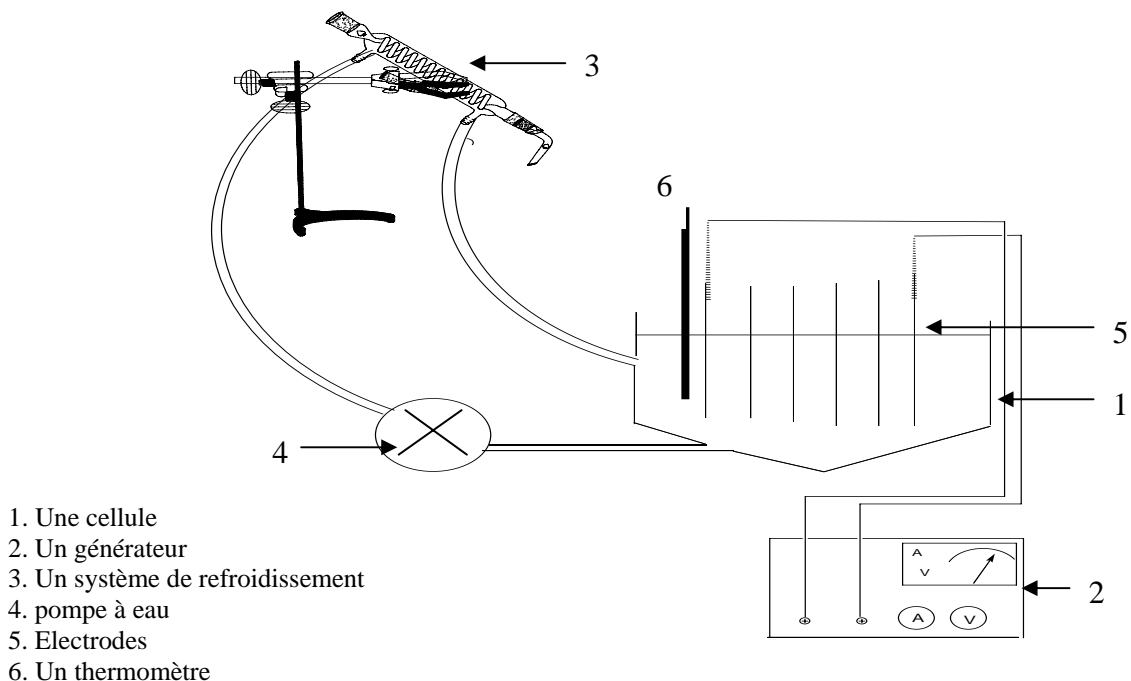


Figure 8 : Réacteur pilote d'électrocoagulation.

#### **IV.3.2.2. Mode de fonctionnement :**

La cellule est remplie avec 1 litre de solution de filtrat, les électrodes externes sont reliées au générateur (P- Fontaine). La solution est pompée par le fond de la cellule vers un système de refroidissement, grâce à une pompe à eau, la solution qui sort du serpentin retourne vers la cellule.

Le débit de la pompe assure à la fois l'alimentation du système de refroidissement et une faible agitation de la solution.

#### **IV.3.3. Traitement biologique par boues activées :**

La solution traitée par les boues activées est celle produite lors de l'électrocoagulation aux conditions optimales.

Ce traitement est réalisé dans le but de réduire au maximum la charge organique et surtout éliminer les polyphénols.

Pour se faire, des cultures en batch et en aérobiose ont été réalisées dans des Erlenmeyers de 250 ml avec un volume utile de solution de 50 ml en présence de boues activée adaptées (5 ml). A une température contrôlée de 25 °C et avec une agitation modérée.

Le suivi de la DCO et de la concentration des polyphenols en fonction du temps à permis d'évaluer le procédé.

#### **Les boues activées :**

Les boues activées utilisées proviennent de la station d'épuration d'eau usée urbaine de Staoueli, prélevées d'un bassin d'aération.

Ces boues activées ont été adaptées sur une margine diluée, dont le but est de favoriser le développement de certaines souches plus que d'autres capables de dégrader aussi bien les composés simples que les composés complexes.

Pour cela, nous débutons l'adaptation par une faible DCO, estimée à 37 g/l, puis celle-ci est augmentée progressivement jusqu'à atteindre la valeur de 60 g/l.

Nous estimons que les boues activées ont été adaptées à la valeur de DCO appliquée lorsque la concentration finale obtenue en DCO est identique après deux cinétiques successives (Benitez et al ., 1997).

*CHAPITRE V.*

*RESULTATS & DISCUSSION*

## **CHAPITRE V : Résultat et discussion**

### **V.1. Caractérisation des margines :**

Les résultats expérimentaux de l'analyse physico-chimique des margines issues de Ait Yala sont illustrés sur le tableau 8.

Nous constatons des différences de composition quantitative et qualitative, notamment d'un pays à un autre et d'une région à une autre. Ces différences sont imputables au mode de culture, au climat, au taux de maturation des fruits et au mode d'extraction d'huile d'olive (Fiorentino et *al.*, 2003).

La margine étudiée est fortement chargée en matière organique et présente un pH acide. Cette acidité est attribuée à la présence des acides phénoliques et des acides gras (Fakharedine et *al.*, 2006).

La conductivité est moins importante que celle des régions Marocaines. Selon Zenjari et Nejmeddine (2001) la forte conductivité des margines dans les régions Marocaines est due à l'utilisation du NaCl en concentration élevée pour conserver les olives.

Les valeurs enregistrées de DCO, Polyphénols, Azote Kjeldahl, Phosphate, et MES sont très élevées et confirment l'origine de notre margine ; produite à partir d'un système traditionnel à presse, très réputé pour la production d'un faible volume de margine mais très concentrée par rapport au système conventionnel qui consomme beaucoup plus d'eau, donc produit un volume assez important de margine diluée (Albuquerque et *al.*, 2004).

Tableau 8 : Caractéristiques physico-chimiques des margines.

| Caractéristiques     | Ait Yaala | Marrakech (Fakharedin et al., 2006) | Tunisie (Zouari et Ellouz., 1996) | Portugal (Dias et al., 2004) | Mekhnès (Fadil et al., 2003) | Tunisie (Hamdi et al., 1991) | Sfax (El Hadrami et al., 2004) | Marrakech (El Hadrami et al., 2004) | Rome (Beccari et al., 1996) |
|----------------------|-----------|-------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------|
| DCO (g/l)            | 193,5     |                                     | 225                               | 130,5                        | 124                          | 154                          | 255                            |                                     | 90                          |
| Polyphénols (mg/ml)  | 11,42     | 2,96                                |                                   | 4                            | 8,2                          | 18,20                        | 5,48                           | 11,57                               | 3,3                         |
| Azote Kheldal (g/l)  | 0,31      |                                     | 1,3                               | 273,6                        |                              | 0,38                         |                                |                                     | 0,84                        |
| Phosphate (mg/l)     | 40,96     |                                     |                                   |                              |                              |                              |                                |                                     | 0,58                        |
| MES (g/l)            | 124,12    |                                     | 190                               | 4,7                          | 5,2                          | 105                          | 4,1                            |                                     | 23,6                        |
| pH                   | 5,05      | 4,8                                 |                                   |                              |                              | 5,4                          | 18,73                          |                                     | 5,06                        |
| Conductivité (mS/cm) | 15,4      | 12,93                               |                                   |                              |                              |                              |                                | 56,13                               |                             |

Ce type d'effluent ne répond pas aux normes Algériennes en vigueur pour le rejet des effluents industriels, notamment les industries agroalimentaires (corps gras) : Décret exécutif n° 06-141 du 19 Avril 2006 (Annexe 1 et 2) (tableau 9).

Tableau 9 : Valeur limite de rejet d'effluent industriel (Décret exécutif n° 06-141 du 19 Avril 2006)

| Paramètres      | Unité | Valeur limite de rejet d'effluent industriel |  | Tolérance à certaine valeur limite de rejet d'effluent industriel selon la catégorie agroalimentaire : corps gras |  |
|-----------------|-------|--|--|---|--|
|                 |       | Valeur limite                                | Tolérance au Valeur limite ancienne installation | Valeur limite   | Tolérance au Valeur limite ancienne installation |
| pH              | -     | 6,5 - 8,5                                    | 6,5 - 8,5  | 5,5 - 8,5   | 6 - 9  |
| MES             | mg/l  | 35   | 40   | 150   | 200  |
| Azote Kjeldahl  | mg/l  | 30   | 40   |   |  |
| Phosphore total | mg/l  | 10   | 15   |   |  |
| DCO             | mg/l  | 120  | 130  | 700   | 800  |
| Indice phénol   | mg/l  | 0,3  | 0,5  |   |  |

Ces données montrent qu'il est impératif de traiter cet effluent avant tout rejet ou une éventuelle utilisation.



## V. 2. Traitement des margines par ultrafiltration :

L'ultrafiltration de la margine entre dans le cadre d'un prétraitement, dont le but est de réduire la charge organique et d'éliminer les grosses particules. La présence de grosses particules peut réduire l'efficacité du traitement d'électrocoagulation qui sera réalisé en aval.

Les résultats expérimentaux de l'analyse physico-chimique du perméat de margine obtenus par ultrafiltration sous une pression transmembranaire de 2 bars et une vitesse de recirculation de 0,4 m/s (Mameri et al., 2000), sont illustrés sur le tableau 10.

Tableau 10 : Caractéristiques physico-chimiques de perméat de margine.

| Caractéristiques     | Margine (Ait Yalta) | Perméat      |
|----------------------|---------------------|--------------|
| DCO (g/l)            | 193,5± 0,05         | 92 ± 0,05    |
| Polyphénols (mg/ml)  | 11,42±0,1           | 8,1 ±0,1     |
| Azote Kjeldahl (g/l) | 0,31±0,05           | 0,2016 ±0,05 |
| Phosphate (mg/l)     | 40,96±0,01          | 27,32 ±0,01  |
| MES (g/l)            | 124,12±0,01         | 88,724 ±0,01 |
| pH                   | 5,05±0,01           | 5,25 ±0,01   |
| Conductivité (mS/cm) | 15,4±0,01           | 15,1 ±0,01   |

A priori, nous constatons que les ordres de grandeurs du pH et de la conductivité sont semblables à ceux du milieu d'origine (margine). Ceci peut être expliqué par :

- ♦ La perméabilité de la membrane aux ions, d'où même conductivité.
- ♦ Le passage de molécule à faible diamètre à travers les pores de la membrane, et au caractère acide (tel que les polyphénols), d'où le pH qui reste inchangé.

Nous notons, aussi, un taux d'abattement de la matière organique de 52 % (mesuré par la DCO) tandis que celui de l'azote Kjeldhal n'est que de 35 %. Par ailleurs, les taux d'abattement des polyphénols, des phosphates et des MES sont respectivement de 29 %, 33 % et 28,5 %.

Ces abattements sont jugés intéressants mais pas suffisants, connaissant les propriétés de l'ultrafiltration à arrêter les molécules de masse molaire élevée (polymères, protéines, colloïdes) et de ne laisser passer que les petites molécules (eau, sel). Ce résultat serait imputable aux caractéristiques intrinsèques de la membrane.

Mameri et al. (2000) et Drouiche et al. (2004) ont obtenu des rendements d'abattement de DCO de 90 % en utilisant une membrane organique. Cela suggère que la membrane organique est plus fiable que la membrane minérale. Selon Mameri et al. (2000) la nature de la membrane à pores ultrafins semble être un paramètre important qui pourrait fortement augmenter ou diminuer la capacité de la membrane. La taille des pores ne semble pas exercer une grande influence sur la performance du procédé.

Dans le cadre de cette étude, nous avons choisi de travailler avec une membrane minérale pour sa plus forte résistance hydrodynamique et pour son nettoyage (large gamme de pH).

### V.2.1 Etat de la membrane :

Pour apprécier l'état de la membrane après passage des margines à travers celle-ci, nous avons suivi l'évolution du flux d'un solvant (eau de robinet) en fonction de la pression appliquée au voisinage de la membrane, à l'état vierge (avant passage de la margine) et à l'état usé (après passage de la margine). Cette évolution est illustrée sur la figure 9.

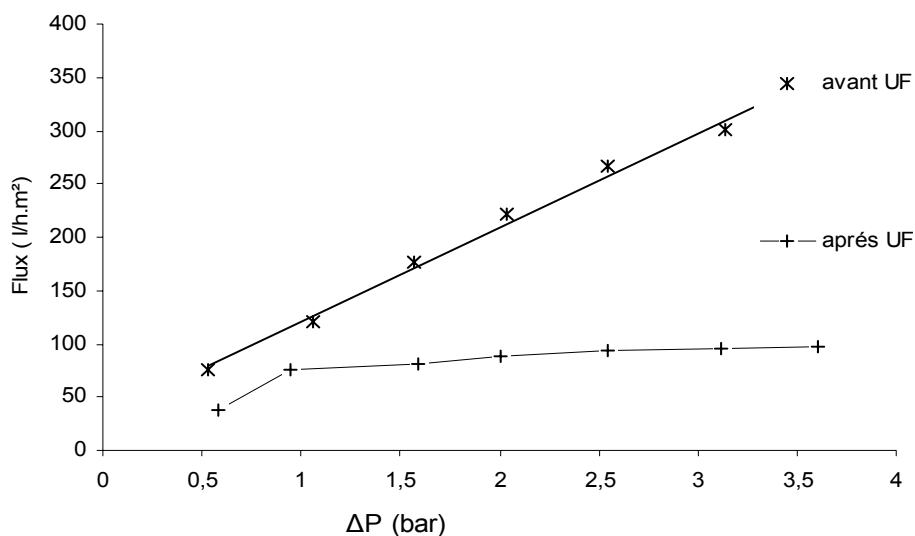


Figure 9 : Evolution du flux d'ultrafiltration en fonction de la pression.

Nous remarquons que la pression appliquée a un effet direct sur le flux. Le flux évolue d'une façon linéaire en fonction de la pression appliquée dans le cas d'une membrane vierge (Avant UF). Dans ce cas le flux est exprimé par l'expression mathématique suivante :

$$J = A(\Delta p)$$

$A$  : Perméabilité de la membrane au solvant, évaluée à 100,84 l/h.m<sup>2</sup>.bar  
 $\Delta p$  : Différence de pression appliquée

Quand à la membrane usée (après passage de margine), nous remarquons que la pression appliquée à un effet direct sur le flux, celui ci est linéaire au départ puis s'en écarte à partir d'un seuil. De même que nous remarquons que le flux tend vers une valeur limite. Ceci est dû au colmatage de la membrane et à la formation d'une couche de polarisation en amont de celle-ci.

Selon Brun (1989), ce phénomène dépend de la nature des solutés, de leurs concentration dans la solution et de la vitesse de circulation de celle-ci. L'accumulation de macrosolutés à l'interface amont tend à former une couche concentrée plus ou moins gélatineuse, dont la viscosité et la pression osmotique peuvent être beaucoup plus élevées qu'en solution, formant un gel. Ce gel constitue une seconde membrane et ne permet plus au flux d'augmenter. Ce flux est déterminé par l'équation :

$$J = \Delta p / (R_m + R_g + R_{cl})$$

$R_m$  : Résistance de la membrane.  
 $R_g$  : Résistance du gel.  
 $R_{cl}$  : Résistance de la couche limite.

Turano et *al.* (2002) suggère l'utilisation de la centrifugation en amont de l'ultrafiltration pour réduire les phénomènes de colmatage et de polarisation de la membrane.

### V. 3. Traitement du perméat par électrocoagulation :

Le traitement par électrocoagulation est un traitement qui succède à l'ultrafiltration, afin de réduire la charge organique et en particulier réduire au maximum les polyphénols pour permettre un traitement biologique plus favorable en aval.

L'efficacité du traitement est évaluée par le suivi de différents paramètres (DCO, concentration des polyphénols, pH) en fonction du temps.

#### V.3.1. Choix de l'électrode :

Il a été établi que la nature de l'électrode joue un rôle important dans le processus électrolytique (Labanowski ,2004).

Dans le cadre de notre étude, nous avons testé l'effet de deux types d'électrodes, à savoir l'aluminium et le fer sous les conditions opératoires suivantes :

- ♦ Le nombre d'électrodes : 6,
- ♦ Distance inter-électrode : 1,5 cm,
- ♦ pH : 5,
- ♦ Température : 30 °C,
- ♦ Densité de courant : 12,12 A/m<sup>2</sup>.

#### a. Evolution de la DCO :

La figure 10 illustre l'évolution de la DCO en fonction du temps pour les deux types d'électrodes testées.

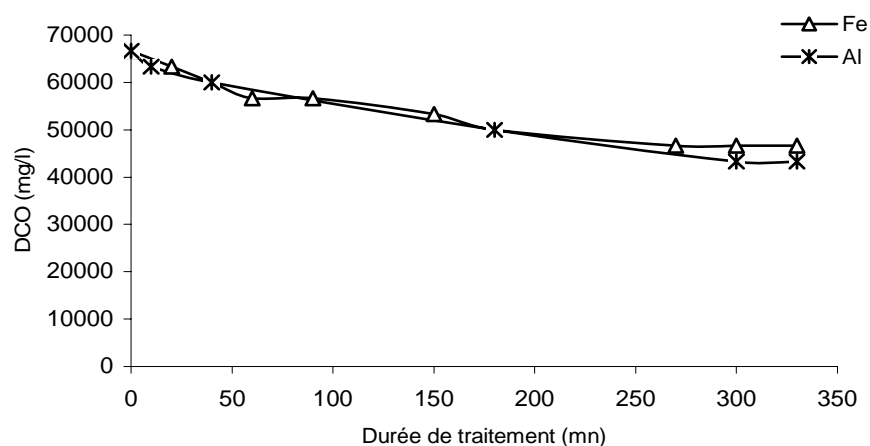


Figure 10 : Evolution de la DCO en fonction du temps  
 $N_e$  : 6 ;  $D_i$  : 1,5 cm ; pH : 5 ; T : 30 °C ; J : 12,12 A/m<sup>2</sup>

L'allure des courbes est similaire pour les deux types d'électrodes. Nous observons un abattement progressif au cours du temps suivi d'un palier. Ce dernier est atteint au bout de 270 minutes pour le fer et au bout de 300 minutes pour l'aluminium.

La réduction de la DCO est estimée à 20 g/l pour les électrodes en fer et à 23,3 g/l pour les électrodes en aluminium ce qui se traduit par des taux d'abattements respectifs de 30 % et 35 %.

Inan et al (2004) ont obtenu un rendement d'abattement de DCO de l'ordre de 42 % pour des électrodes en fer et 52 % pour des électrodes en aluminium, après 20 minutes d'électrocoagulation d'une solution de margine diluée à 10 % (DCO initiale de 48,5 g/l).

Israilides et al (1997) ont obtenu un taux d'abattement de DCO de 41 % après 1 heure de traitement et 93 % en 10 heures de traitement, en utilisant l'acier inoxydable 304 comme cathode et une anode en titane recouverte de platine (Ti/Pt).

### b. Evolution de la concentration en polyphénols :

La figure 11 illustre l'évolution de la concentration des polyphénols au cours du temps.

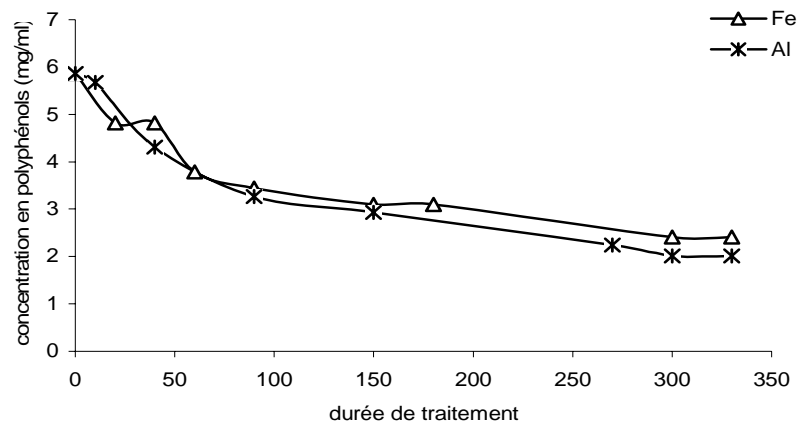


Figure 11 : Evolution de la concentration des polyphénols en fonction du temps  
 $N_e : 6$  ;  $D_i : 1,5 \text{ cm}$  ;  $\text{pH} : 5$  ;  $T : 30 \text{ }^\circ\text{C}$  ;  $J : 12,12 \text{ A/m}^2$

Ces courbes présentent une allure similaire. Un abattement progressif au cours du temps suivi d'un palier. Une valeur fixe est atteinte au bout de 300 minutes pour les deux types d'électrodes.

La réduction des polyphénols est évaluée à 3,45 mg/ml pour l'électrode de fer et 3,85 mg/ml pour l'électrode d'aluminium, ce qui correspond respectivement à des rendements de 58,5 % et 65,5%.

Israilides et *al* (1997) ont obtenu un taux d'abattement de polyphénols de 50 % après une heure de traitement et 99 % en 10 heures de traitement, en utilisant l'acier inoxydable 304 comme cathode et une anode en titane recouverte de platine (Ti/Pt).

Dans notre expérimentation, la réduction en DCO et en polyphénols sont du même ordre de grandeur pour les deux types d'électrodes avec une légère amélioration pour l'électrode en aluminium.

Nous observons aussi une coloration noirâtre de la solution au cours de l'électrocoagulation avec l'électrode en fer et une décoloration de la solution dans le cas de l'électrode en aluminium. Ce résultat corrobore parfaitement avec les travaux de Adhoum et Monser (2004). L'auteur a interprété ce résultat par les deux hypothèses suivantes :

- ♦ Une production en excès de Fe (II) et Fe (III) durant l'électrolyse, ces espèces donnent une coloration spécifique à la solution.
- ♦ Une réaction de complexation entre les ions ferreux et les molécules de polyphénols, formant des composés solubles bruns.

Ce même phénomène a été aussi observé par Kobaya et *al* (2006) lors de l'électrolyse par le fer d'un effluent agroalimentaire (effluent issu de la production de Chips). Ils ont attribué cela à la production des ions  $Fe^{3+}$  et au complexe  $Fe(OH)_3$ , donnant une coloration à la solution. De même qu'ils ont choisi de travailler avec l'aluminium, pour éviter tout phénomène de coloration et de corrosion qu'engendre le rejet de cette solution par la présence des ions ferreux.

Quant à l'efficacité plus ou moins importante de l'aluminium, cela est attribué selon Martin et *al* (2006) , à la production d'une quantité importante de molécules d'hydrogène au niveau de la cathode, favorisant la dissolution de l'électrode avec une formation importante d'hydroxydes d'aluminium. Ceci permettant une bonne dégradation et une bonne séparation par flottation.

Pour toutes ces raisons, nous optons pour l'utilisation d'une électrode en aluminium pour la suite de notre travail.

### V.3.2. Effet du pH :

Au cours de l'électrolyse, le pH joue un rôle dans la genèse de  $Al(OH)_3$ . Ces particules interviennent pour dégrader et ou adsorber la matière organique (Ge et *al.*, 2004).

Pour évaluer l'effet de ce paramètre, nous avons varié le pH initial de la solution de filtrat (quatre pH ont été étudié : 3, 4, 5 et 6), tout en maintenant les autres conditions opératoires constantes :

- ◆ Nombre d'électrode en Aluminium : 6,
- ◆ Distance inter-électrode : 1,5 cm,
- ◆ Température : 30 °C,
- ◆ Densité de courant : 12,12 A/m<sup>2</sup>.

#### a. Evolution de la DCO :

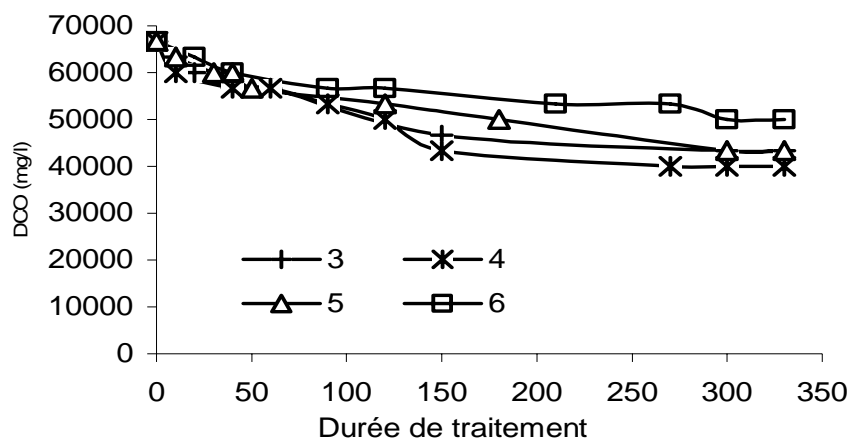


Figure 12: Evolution de la DCO en fonction du temps  
 $N_{e(Al)}$  : 6 ;  $D_i$  : 1,5 cm ; T : 30 °C ; J: 12,12 A/m<sup>2</sup>

La figure 12 illustre l'évolution de la DCO en fonction du temps pour les différents pH étudiés.

Nous observons un début d'abattement de DCO plus rapide et plus prononcé dès les premières minutes de traitement pour le pH 4 en comparaison aux autres pH étudiés. Au-delà, l'abattement est graduel et atteint une valeur fixe au bout de 270 minutes.

Pour les autres pH, l'évolution de l'abattement de la DCO est progressif et atteint un palier au bout de 300 minutes.

La charge éliminée de DCO est de 23,3 g/l pour les pH 3 et 5, de 26,6 g/l pour le pH 4 et enfin de 16,7 g/l pour le pH 6 correspondant respectivement aux abattements de 35 % ; 40 % et 25 % (figure 13).

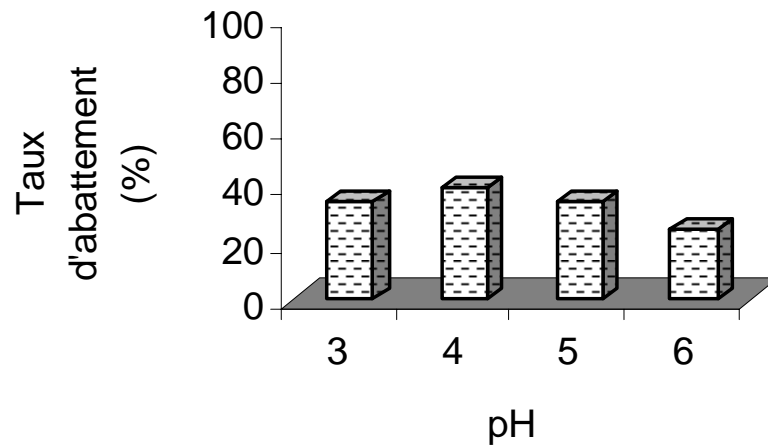


Figure 13 : Rendement d'élimination de la DCO en fonction du pH

Nous observons un meilleur abattement à pH 4. Ce résultat est différent de celui trouvé par Inan et *al* (2004), où le pH optimal est de 6.

Adhoum et Monser (2004) ont trouvé un résultat similaire au notre. Dans un souci d'économie de réactif, ils ont préféré de travailler avec un pH de 5 dont les résultats sont très voisins du pH 4.



**b. Evolution des polyphénols :**

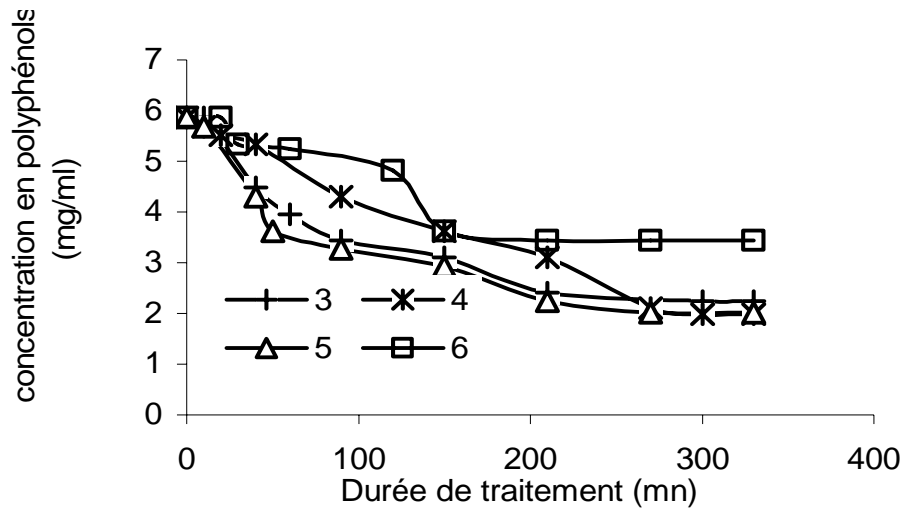


Figure 14 : Evolution de la concentration des polyphénols en fonction du temps.  
 $N_{e(Al)}$  : 6 ;  $D_i$  : 1,5 cm ; T : 30 °C ; J : 12,12 A/m<sup>2</sup>

La courbe de la figure 14 représente l'évolution des polyphénols au cours du temps.

Nous observons un abattement graduel et progressif dès le début de la réaction d'électrocoagulation, pour les pH 4 et 5. Un palier est atteint au bout de 300 minutes pour le pH 4 et de 270 minutes pour le pH 5. Par ailleurs, l'abattement ne débute qu'au bout de 10 minutes pour le pH 3 et au bout de 20 minutes pour le pH 6 puis progresse pour atteindre un son maximum au bout de 300 minutes de réaction pour le pH 3 et 210 minutes pour le pH 6.

La charge éliminée en polyphénols pour les pH 3, 4, 5 et 6 est respectivement 3,56 ; 3,82 ; 3,79 ; 2,36 mg/ml, correspondant à des taux d'abattement de 61,8 ; 65,9 ; 65,3 et 40,7% (figure 15). Nous constatons que les pH 4 et 5 conduisent au même rendement de 65%.

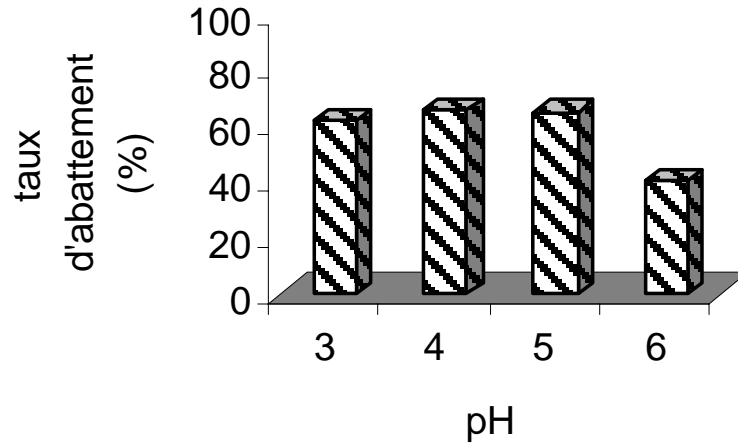


Figure 15 : Rendement d'élimination des polyphénols en fonction du pH.

De ces résultats, nous constatons que le pH 4 ou le pH 5 donne les meilleurs rendements. Nous pouvons expliquer cela par la présence de quantité importante de certaines espèces et polymères à ces valeurs de pH ( $Al(OH)^{2+}$ ,  $Al_2(OH)_2^{4+}$ ,  $Al_{13}(OH)_{32}^{7+}$ ), très favorables à la formation du coagulant  $Al(OH)_3$ , élément actif de l'électrocoagulation (Ge et al., 2004). Ces résultats rejoignent ceux de Adhoum et Monser (2004)

### c. Evolution du pH :

La figure 16 illustre l'évolution du pH final par rapport au pH initial.

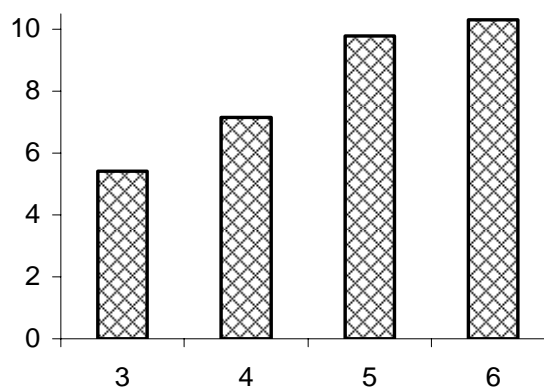


Figure 16 : Evolution du pH final en fonction du pH initial

Nous remarquons une augmentation du pH final par rapport au pH initial.

Pour des pH initiaux de 3, 5 et 6, les valeurs de pH en fin de réaction sont respectivement de 5,4 ; 9,8 et 10,3. Une solution neutre est obtenue pour le pH 4.

Ce résultat est analogue à celui de Israilides et al (1997), Inan et al (2004) Adhoum et Monser (2004) et Khoufi et al (2006).

Plusieurs hypothèses ont été émises pour expliquer l'augmentation du pH au cours du traitement. Parmi lesquelles nous citons :

- ♦ Une augmentation d'ions hydroxydes ( $\text{OH}^-$ ) par rapport au protons ( $\text{H}^+$ ) lors l'électrocoagulation (Adhoum et al., 2004).
- ♦ Une réduction des polyphénols dans le milieu, favorisant l'augmentation du pH (Khoufi et al., 2006).

La valeur du pH égale à 4 correspondrait au pH optimal. Il permet à la fois de réduire la DCO et les polyphénols. De même qu'il permet une bonne décoloration.

### **V.3.3. Influence de la salinité :**

Il a été prouvé que l'addition d'électrolytes au milieu réactionnel lors de l'électrocoagulation permet d'augmenter la conductivité de la solution réduisant la consommation de courant, plusieurs types d'électrolytes peuvent être utilisés (Chen, 2004).

Le NaCl est l'électrolyte le plus adapté par rapport aux autres (tel que le  $\text{MgCl}_2$ ). Ces derniers ont l'inconvénient de précipiter sous forme de  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  qui forment une couche à la surface des électrodes causant une diminution du courant, d'où une diminution de l'efficacité du traitement (Chen, 2004).

Pour évaluer l'efficacité de l'électrolyte utilisé, nous avons varié la concentration de NaCl de 2,5 g/l à 10 g/l et avons travaillé aux conditions suivantes :

- ♦ Nombre d'électrode en Aluminium : 6,
- ♦ Distance inter-électrode : 1,5 cm,
- ♦ Température : 30 °C,
- ♦ Densité de courant : 12,12 A/m<sup>2</sup>,
- ♦ pH = 4.

a. Evolution de la DCO :

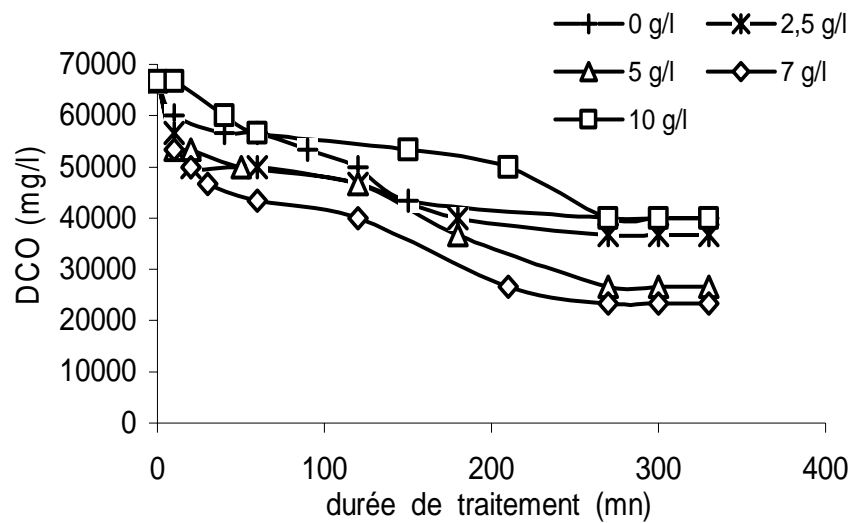


Figure 17 : Evolution de la DCO en fonction du temps  
 $N_{e(Al)}$  : 6 ;  $D_i$  : 1,5cm ; T : 30 °C ; J : 12,12 A/m<sup>2</sup> ; pH :4

La figure 17 représente l'évolution de la DCO en fonction du temps. Il apparaît que l'abattement de la DCO est rapide dès les premières minutes de l'électrolyse pour les milieux présentant une salinité comprise entre 2,5 et 7 g/l, et progresse par la suite d'une manière graduelle pour atteindre une valeur fixe au bout de 270 minutes. Nous obtenons respectivement les valeurs de 36,6 ; 26,6 et 23,3 g/l de DCO en fin de traitement, pour les concentrations de 2,5 ; 5 et 7 g/l.

Quant à la valeur de 10 g/l de NaCl, l'abattement de la DCO ne débute qu'au bout de 40 minutes de réaction, puis progresse lentement pour atteindre un palier au bout de 270 minutes. La DCO finale obtenue est de 40 g/l, valeur similaire au témoin (0 g/l).

L'augmentation de la concentration en NaCl dans le milieu engendre une augmentation du taux d'abattement de DCO (figure 19), en effet le maximum d'abattement (65 %) est obtenu pour la concentration de 7 g/l en NaCl. Cependant, à 10 g/l en NaCl, une chute de rendement est observée, atteignant la valeur de 40 % (figure 18).

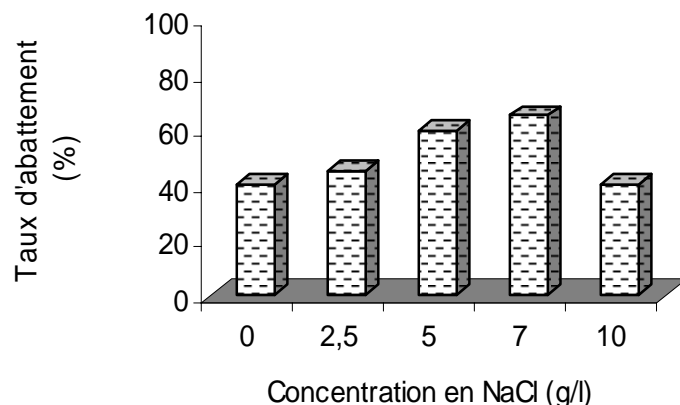


Figure 18 : Rendement d'élimination de la DCO en fonction de la concentration en NaCl

Israilides et *al* (1997) ont obtenu une réduction de DCO allant de 178 à 11 g/l en 10 heures d'électrolyse, en utilisant une concentration de 4 % en NaCl.

Nous observons que la mise en oeuvre d'une certaine quantité de NaCl permet d'améliorer le rendement mais qu'au-delà d'une valeur seuil, l'efficacité du procédé d'électrocoagulation se trouve perturbé. Chen (2004) est arrivé à la même conclusion et a recommandé l'utilisation d'une concentration en NaCl n'excédant pas les 20 %.

### b. Evolution de la concentration en polyphénols

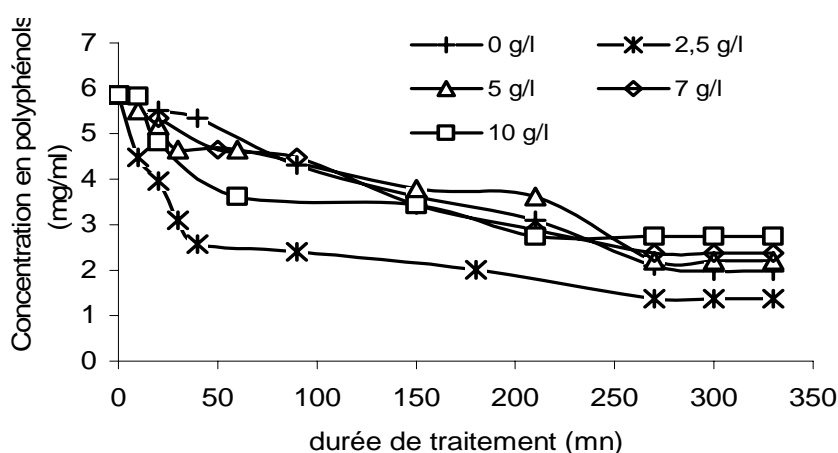


Figure 19 : Evolution de la concentration des polyphénols en fonction du temps.  
 $N_{e(Al)}$  : 6 ;  $D_1$  : 1,5cm ; T : 30 °C ; J : 12,12 A/m<sup>2</sup> ; pH : 4

La figure 19 représente l'évolution de la concentration en polyphénols en fonction du temps.

Nous observons un abattement important et rapide dès le début de l'électrolyse pour les deux concentrations de 2,5 et 5 g/l, suivi d'un abattement graduel pour atteindre respectivement les valeurs de 1,37 mg/ml et de 2.2 mg/ml au bout de 270 minutes.

Quant aux concentrations 7 et 10 g/l en NaCl, l'évolution de l'abattement est progressive et moins prononcée au cours du temps. Elle atteint une valeur de 2,37 et 2,75 mg/ml respectivement, au bout de 270 minutes pour le premier cas et au bout de 210 minutes pour le second cas.

La plus faible concentration en NaCl permet de réduire les polyphénols de 4,49 mg/ml, correspondant à un abattement de 76,37 % alors que la concentration la plus élevée permet de réduire la concentration en polyphénols de 3,11 mg/ml, correspondant à un taux d'abattement de 52,58% (figure 20).

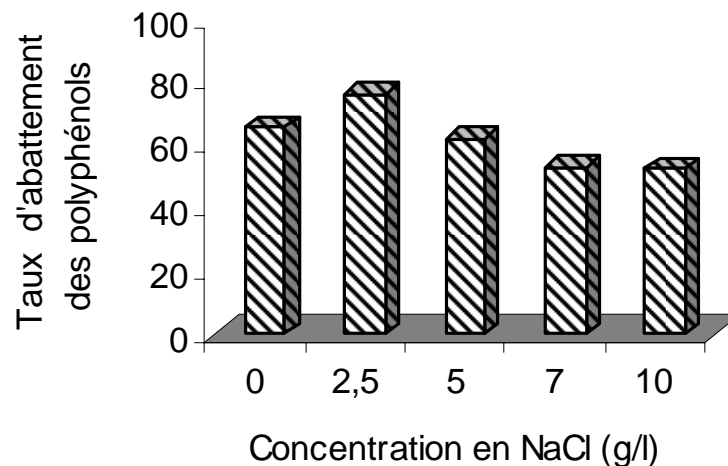


Figure 20 : Rendement d'élimination des polyphénols en fonction de la concentration en NaCl

Ils apparaît que la diminution de la concentration en polyphénols est inversement proportionnelle à la concentration en NaCl.

Israilides et *al* (1997) ont obtenu un rendement de 50 % en une heure d'électrolyse et 99,4 % en 10 heures d'électrolyse, en utilisant une concentration de 4 % en NaCl.

A l'issu de ces résultats, nous pouvons dire que la concentration qui permet de réduire la DCO est différente de celle qui permet de réduire le maximum de polyphénols.

Une meilleure décoloration de la solution est observée pour la concentration de 2,5 g/l de NaCl, concentration optimale à laquelle nous obtenons un bon rendement d'abattement en polyphénols.

### V. 3.4. Influence de l'intensité de courant :

Selon Adhoum et al (2004), le courant électrique n'avait pas d'effet direct sur la concentration du coagulant généré lors de l'électrolyse mais avait plutôt sur la production des bulles d'oxygène et d'hydrogène, et sur le diamètre de ces dernières ; ainsi que sur la genèse des floccs, éléments qui pourront favoriser l'élimination de la matière organique.

Pour évaluer l'effet de ce paramètre, nous avons varié la densité de courant de 12,12 à 36,3 A/m<sup>2</sup>, et nous maintenons les autres paramètres fixes :

- ◆ Electrode en Aluminium, au nombre de 6,
- ◆ Distance inter-électrode : 1,5 cm,
- ◆ Température : 30 °C,
- ◆ pH : 4,
- ◆ [NaCl] = 2,5 g/l

#### a. Evolution de la DCO :

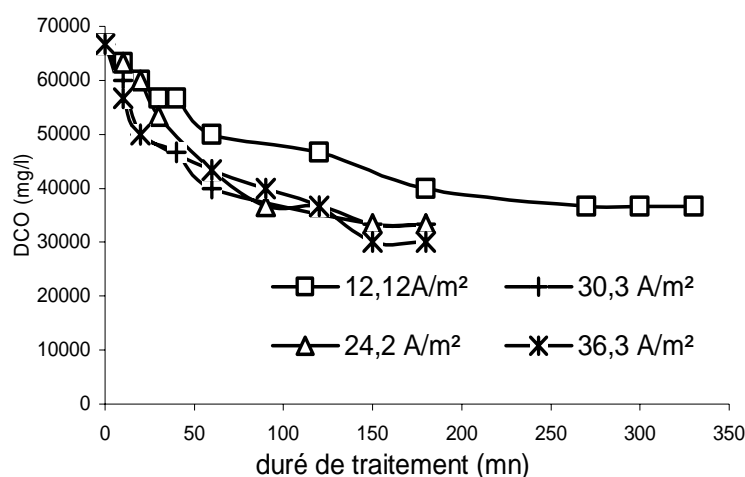


Figure 21 : Evolution de la DCO en fonction du temps  
 $N_{e(Al)}$  : 6 ;  $D_i$  : 1,5 cm ; T : 30 °C ; pH : 4 ; [NaCl] = 2,5 g/l.

La figure 22 représente l'évolution de la DCO au cours du temps en fonction des densités de courant appliqué.

Nous remarquons que l'allure des courbes est similaire. L'abattement est assez rapide suivi d'une évolution graduelle pour enfin atteindre un palier. Ce dernier est atteint plus rapidement pour les densités égales et/ou supérieures à 24,2 A/m<sup>2</sup> (150 minutes) en comparaison à la densité de 12,12 A/m<sup>2</sup> où le palier n'est atteint qu'au bout de 270 minutes. De même nous constatons que l'évolution de l'abattement de la DCO est proportionnelle à la densité de courant. Cette observation concorde avec les travaux de Adhoum et Monser (2004).

Lorsque la densité de courant passe de 12,12 A/m<sup>2</sup> à 36,3 A/m<sup>2</sup>, l'abattement de la DCO évolue de 45 à 56 % (figure 22).

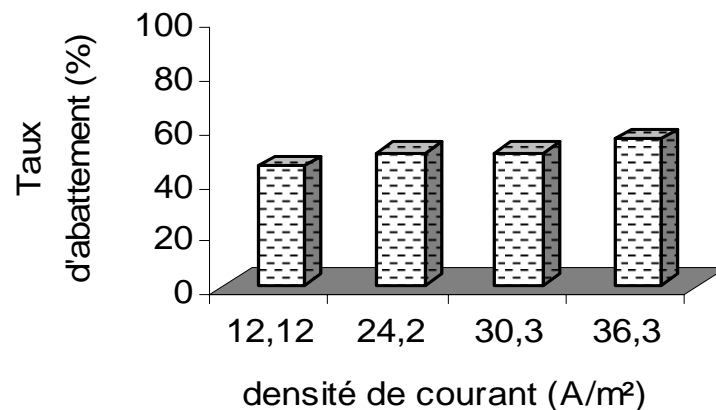


Figure 22 : Rendement d'élimination de la DCO en fonction de la densité de courant.

Adhoum et Monser (2004) ont observé une amélioration de rendement celle-ci est de 80,6 %, à plus forte densité. Au delà d'une valeur seuil de celle-ci, aucune amélioration n'est observée.



**b. Evolution des polyphénols :**

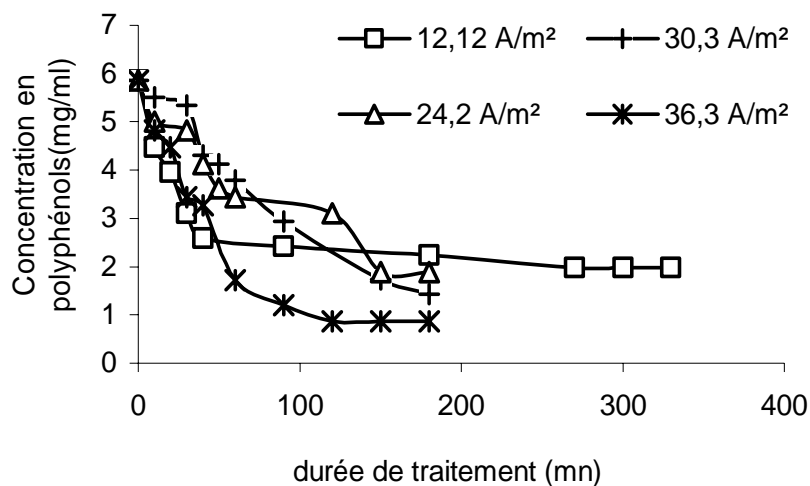


Figure 23 : Evolution de la concentration des polyphénols en fonction du temps.  
 $N_{e(Al)}$  : 6 ;  $D_i$  : 1,5 cm ; T : 30 °C ; pH :4 ; [Na Cl]= 2,5 g/l.

La figure 23 illustre l'évolution de la concentration en polyphénols au cours du temps pour les différentes densités appliquées.

L'évolution de l'abattement est rapide dès le début de la réaction pour toutes les densités supérieures à 12,12 A/m<sup>2</sup> et atteint dans tous les cas un palier au bout de 150 minutes. Tandis que pour la densité de 12,12 A/m<sup>2</sup>, le palier n'est atteint qu'au bout de 200 minutes.

La densité la plus faible appliquée permet de réduire une charge en polyphénols de 3,88 mg/ml qui correspond à un abattement de 66 % , alors que la plus forte densité permet une réduction de 5 mg/ml correspondant à un abattement de 85 % (figure 24). Adhoum et Monser (2004) ont obtenu un rendement de 91 % à plus forte densité (75 mA/cm<sup>2</sup> et 120 mA/cm<sup>2</sup>).

Nous remarquons que l'évolution de la concentration en polyphénols est proportionnelle à la densité de courant appliquée.

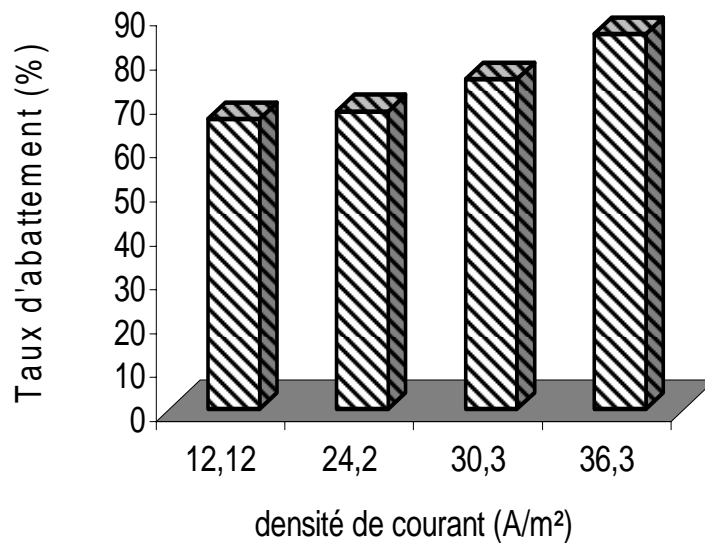


Figure 24 : Rendement d'élimination des polyphénols en fonction de la densité de courant.

Il apparaît donc que le maximum d'abattement de DCO et de polyphénols correspond à la plus forte densité appliquée. Nous remarquons aussi une nette amélioration de la décoloration de la solution à cette même densité. Ces résultats corroborent parfaitement avec les travaux de Adhoum et Monser (2004).

Ce phénomène d'abattement et de décoloration peut être interprété par le rôle que peut jouer les bulles d'hydrogène et d'oxygène, formées en quantité très importante lors de l'électrocoagulation à forte densité. En effet, nous avons observé un faible volume d'écume pour la faible densité avec une faible décoloration. Par contre, lorsqu'on augmente la densité de courant, un grand volume d'écume est produit et la solution se décolore d'avantage.

Nous choisissons la densité de 36,3 A/m<sup>2</sup> comme valeur optimale.

### V 3.5. Influence de la surface spécifique :

La surface spécifique est définie comme la surface d'échange des électrodes en contact avec la solution électrolysée. Selon Muruganathan et *al* (2004) plus la surface active est grande plus le transfert électrochimique entre les molécules organiques et les électrodes est important, améliorant l'efficacité du traitement.

Pour évaluer l'effet de ce paramètre, nous avons fait varier le nombre d'électrode de 2 à 6 et avons maintenu les autres paramètres constants.

- ♦ Electrodes en Aluminium ;
- ♦ Distance interélectrode : 1,5 cm.
- ♦ Température : 30 °C ;
- ♦ Densité de courant : 36,3 A/m<sup>2</sup> ;
- ♦ pH = 4 ;
- ♦ [NaCl]= 2,5 g/l

**a. Evolution de la DCO :**

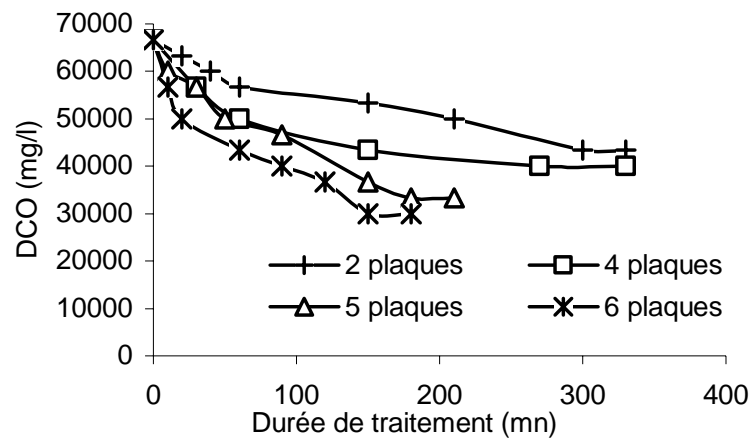


Figure 25 : Evolution de la DCO en fonction du temps  
 Electrodes Aluminium ; Di : 1,5 cm ; T : 30 °C ; pH : 4 ;  
 [NaCl]= 2,5 g/l ; J: 36,3 A/m<sup>2</sup>

Les résultats expérimentaux montrant l'effet du nombre d'électrodes appliqués sur l'efficacité du traitement sont illustrés sur la figure 25.

Nous remarquons un abattement plus rapide et plus prononcé dès le début de la réaction pour un nombre de plaques compris entre 5 et 6. L'équilibre est atteint au bout de 150 minutes pour un nombre d'électrodes égales à 6 et au bout de 180 minutes pour un nombre de plaques égales à 5.

Lorsque le nombre est inférieur à 5, l'abattement est graduel et moins prononcé. Le palier est atteint qu'après 300 minutes de réaction pour un nombre 2 plaques et 270 minutes pour 4 plaques.

Effectivement, la charge éliminée en DCO est proportionnelle au nombre d'électrodes utilisées et un abattement de 55 % est atteint pour 6 plaques, alors qu'il n'est que de 35 % pour 2 plaques (figure 26).

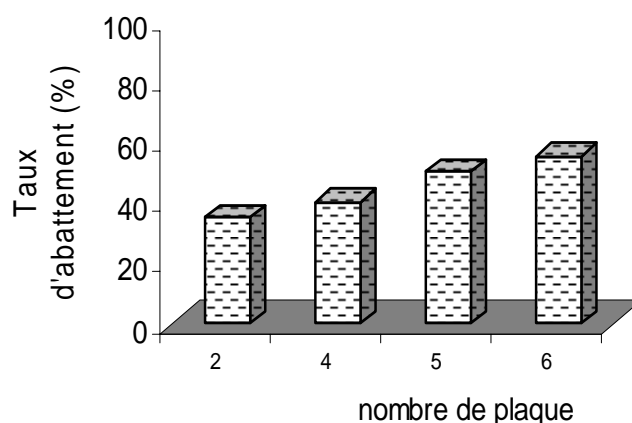


Figure 26 : Rendement d'élimination de la DCO en fonction du nombre de plaque

**b. Evolution des polyphénols :**

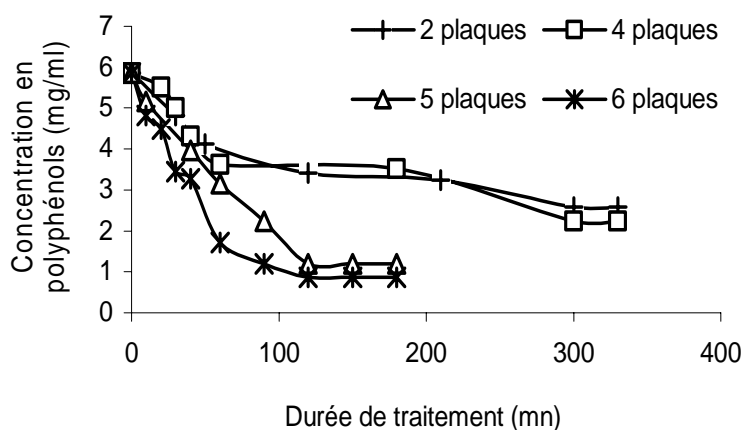


Figure 27 : Evolution de la concentration des polyphénols en fonction du temps. Electrodes Aluminium ; Di : 1,5 cm ; T : 30 °C ; pH : 4 ; [NaCl]= 2,5 g/l. J : 36,3 A/m<sup>2</sup>

La figure 27 illustre l'évolution de la concentration en polyphénols au cours du temps pour différent nombre d'électrodes.

Nous observons un abattement rapide et prononcé dès le début du traitement pour un nombre de plaques égale à 5 et de 6. Un palier est atteint au bout de 120 minutes dans les deux cas.

Pour un nombre de plaques inférieur à 5, l'abattement est moins prononcé et graduel. l'équilibre est atteint au bout de 300 minutes.

La charge de polyphénols éliminée est proportionnelle au nombre de plaques. Elle est de 3,28 ; 3,62 ; 4,66 et 5 mg/ml pour un nombre de plaques respectif de 2, 4, 5 et 6, correspondant aux abattements de 56 % ; 61,77 % ; 79,5 % et 85,3 % (figure 28).

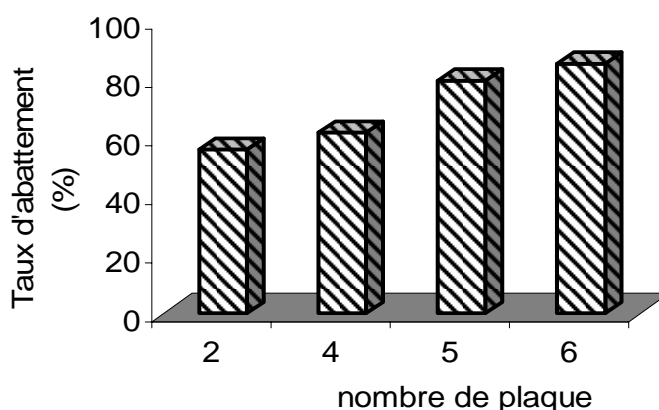


Figure 28 : Rendement d'élimination des polyphénols en fonction de nombre de plaque

Nous obtenons ainsi un abattement maximal de DCO et de polyphénols pour le nombre de plaques le plus élevé, avec une meilleure décoloration. Ce qui confirme notre choix à savoir 6 plaques.

#### **V.4. Traitement biologique de la solution d'électrocoagulation :**

Le traitement biologique est réalisé en fin de chaîne pour produire une solution à faible charge organique et de moindre toxicité pour l'environnement.

La solution d'électrocoagulation, sera traitée par les boues activées, présente les caractéristiques illustrées dans le tableau 11.

Tableau 11 : Caractéristiques physico-chimiques de la solution d'électrocoagulation.

| Paramètres           | Valeurs   |
|----------------------|-----------|
| DCO (g/l)            | 33±0,05   |
| Polyphénols (mg/ml)  | 1,1±0,1   |
| Azote Kjeldahl (g/l) | 0,14±0,05 |
| Phosphate (mg/l)     | 3,56±0,01 |
| MES (g/l)            | 25±0,01   |
| pH                   | 7,04±0,01 |
| Conductivité (mS/cm) | 13,1±0,01 |

Cette solution est neutre et présente une charge organique faiblement concentrée en comparaisons à la solution initiale (la margine).

Le traitement de la solution par les boues activées est réalisé en batch sous agitation modérée, en aérobie et à 25 °C. Les résultats de l'évolution des paramètres DCO et polyphénols sont illustrés dans la figure 29.

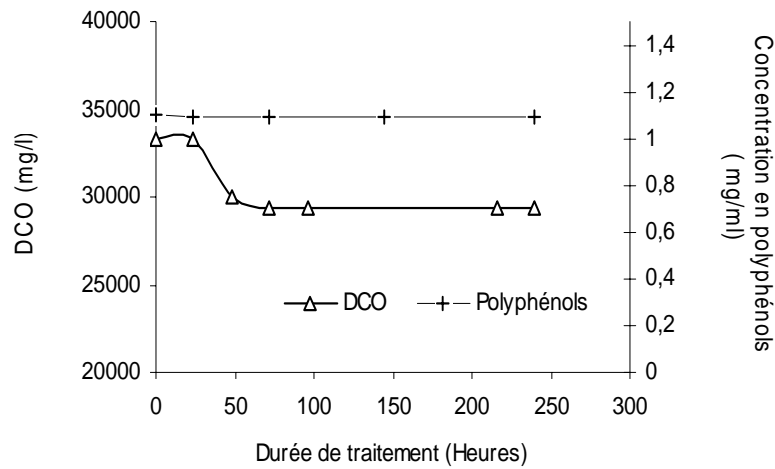


Figure 29 : Evolution de la concentration des polyphénols et de la DCO en fonction du temps

Nous remarquons une évolution progressive de l'abattement de la DCO au cours du temps. Cet abattement ne débute qu'après 48 heures d'incubation pour atteindre un palier au bout de 96 heures. La charge de DCO passe de 33,3 à 29,3 g/l, correspondant à un taux d'abattement de 12 %. En ce qui concerne les polyphénols, aucun abattement n'est observé.

Le faible taux d'abattement de DCO observé est dû probablement à la dégradation de certains composés facilement assimilables (tel que les sucres).

Les composés complexes ne sont pas dégradés (cas des polyphénols), car leur biodégradation nécessite l'induction des enzymes nécessaires à leur hydrolyse par d'autres substrats (Ettayabi et *al.*, 2003).

Nous pouvons conclure que la composition du milieu, présence de certains composés à des concentrations suffisantes, influence sur le développement des microorganismes et sur la biodégradation de la matière organique.

**V.4.1. Influence de la composition du milieu sur la biodégradation :**

Afin d'étudier l'influence de la composition du milieu de fermentation sur l'abattement de la DCO et de la biodégradation des polyphénols, nous avons ajouté à la solution d'électrocoagulation une source annexe de carbone, d'azote et de phosphore.

**V.4.1. 1. Influence d'une source supplémentaire de carbone :**

Plusieurs sources de carbone ont été utilisées pour la biodégradation des margines. Parmi lesquelles, nous citons : le glycérol (Vinciguerra et al., 1995), le sucrose (D'Annibale et al., 2003), le saccharose (D'Annibale et al., 1998) et l'hexadécane (Ettayabi et al., 2003).

Dans le cadre de notre travail, nous avons choisi le glucose comme source de carbone car c'est un sucre facilement assimilable.

Plusieurs concentrations en glucose (0 g/l, 5 g/l, 10 g/l, 15 g/l, 20 g/l) ont été étudiées pour déterminer l'optimum qui permettra le meilleur abattement de DCO et de polyphénols

**a. Effet sur la DCO :**

L'évolution de la DCO en fonction du temps est illustrée sur la figure 30.

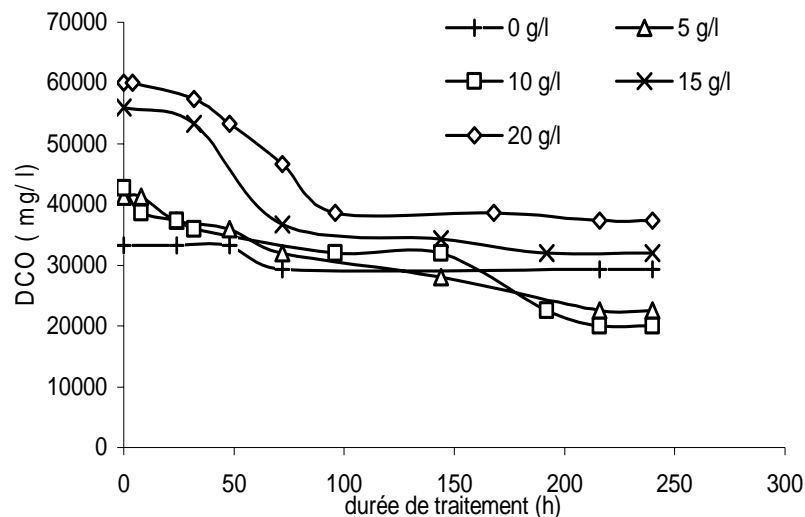


Figure 30 : Evolution de la DCO en fonction du temps.



Nous remarquons une progression graduelle de l'abattement de la DCO dans le temps, et elle est fonction de la DCO initiale. Plus la concentration en glucose augmente plus la DCO initiale est importante. En effet, pour 15 et 20 g/l en glucose la charge de DCO éliminée est respectivement de 24 et 23 g/l. Pour les concentrations de 5 et 10 g/l, la charge de DCO éliminée est respectivement de 18,7 et 22,6 g/l.

Nous constatons aussi, que les cinétiques d'abattelements de la DCO pour les concentrations de 5 et 10 g/l en glucose sont plus rapides et plus prononcées dès le début de la fermentation par rapport aux autres concentrations.

De plus, nous remarquons que la concentration de 10 g/l en glucose donne la meilleure DCO finale (20 g/l) correspondant à un taux d'abattement de 53 %, et qu'au-delà de cette concentration en glucose la DCO finale augmente (32 et 37,3 g/l pour les concentration de 15 et 20 g/l en glucose) (figure 31). Ce phénomène peut être dû à l'inhibition de la flore microbienne présente dans les boues activées par excès de substrat.

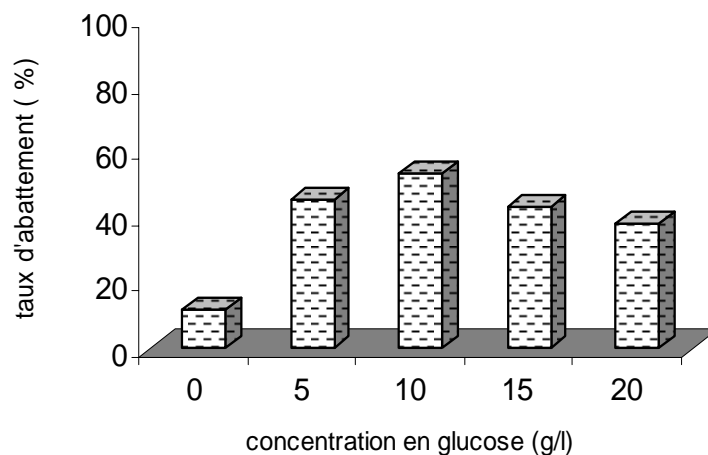


Figure 31 : Rendement d'élimination de la DCO en fonction de la concentration en glucose.

Nous concluons que la concentration de 10 g/l en glucose est la concentration optimale à l'abattement de la DCO.

**b. Effet sur les polyphénols :**

La figure 32 illustre l'évolution des polyphénols en fonction du temps

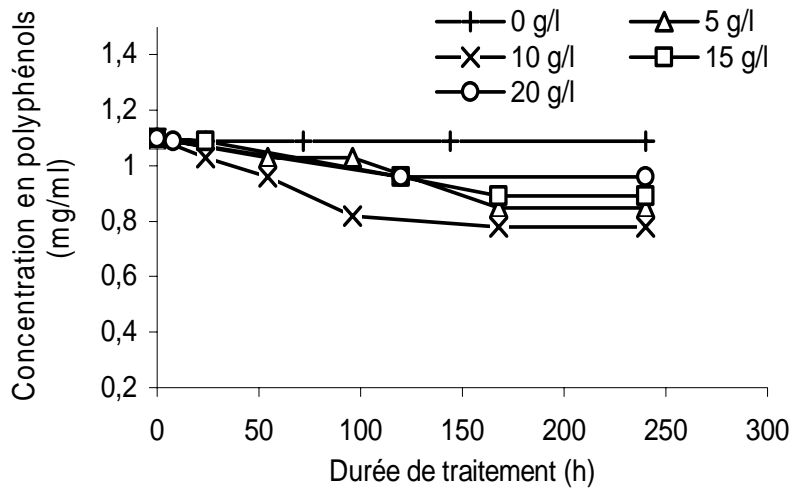


Figure 32 : Evolution des polyphénols en fonction du temps

A priori, l'ajout de glucose dans le milieu réactionnel a induit un abattement des polyphénols.

Nous remarquons aussi, que la diminution de la concentration des polyphénols sui la même progression pour les quatre concentrations de glucose utilisées ; abattement graduel suivi d'un palier. Cependant cet abattement est moins prononcé en début de réaction.

La concentration de 10 g/l en glucose permet une cinétique plus rapide et plus prononcée dès le début de la réaction par rapport aux autres concentrations en glucose.

La charge de polyphénols éliminée est respectivement de 0,25 ; 0,32 ; 0,21 et 0,14 mg/ml pour 5, 10, 15 et 20 g/l de glucose additionné, correspondant à des taux d'abattement de 22,7 ; 29 ; 19 et 12,7 % (figure 33), la concentration de 10 g/l en glucose donne le meilleur rendement.

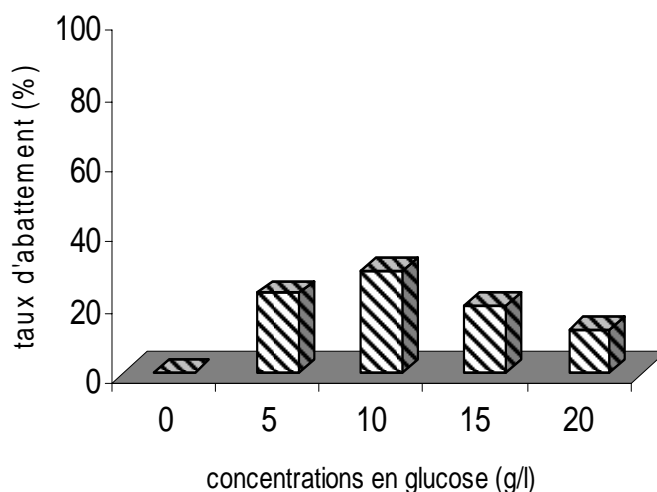


Figure 33 : Rendement d'élimination des polyphénols en fonction de la concentration en glucose.

Ceci nous permet de conclure que la présence de glucose induit la biodégradation des polyphénols. Ce résultat est confirmé par les travaux de Ettayebi et al (2003). Ils ont montré que la présence d'hexadécane dans le milieu de fermentation induit la dégradation de la fraction phénolique présente dans les margines.

#### V.4.1. 2. Influence d'une source supplémentaire en Azote et en phosphore :

Selon Assas et al. (2000) et Fadil et al. (2003), certains microorganismes ont besoin en plus de la source de carbone d'une source d'azote et de phosphore pour leurs croissances.

Dans le cas de notre étude, nous avons choisi le  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$  comme source supplémentaire d'azote et de phosphore.

Le  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$  a été ajouté à la solution d'électrocoagulation sous différentes concentrations permettant ainsi de faire varier les rapports DCO/N/P comme suites 100/6/2, 100/5/1 et 100/4/0,5.

**a. Effet sur la DCO :**

La figure 34 illustre l'évolution de la DCO en fonction du temps.

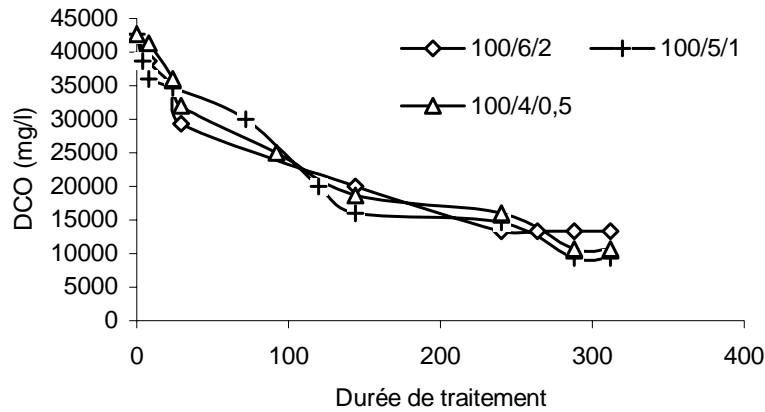


Figure 34 : Evolution de la DCO en fonction du temps.

D'après la figure 34, nous remarquons que l'allure des courbes est similaire pour les différents rapports DCO/N/P étudiés. L'abattement de la DCO est assez rapide dès le début de la fermentation pour les différents rapports étudiés. Cet abattement est particulièrement rapide et prononcé pour le rapport DCO/N/P = 100/5/1.

Les charges de DCO éliminées sont respectivement de 29,3, 33,3 et 32,0 g/l pour les rapports 100/4/0,5, 100/5/1, 100/6/2. Le rapport de 100/5/1 donne le meilleur rendement d'abattement de DCO (78 %) (figure 35).

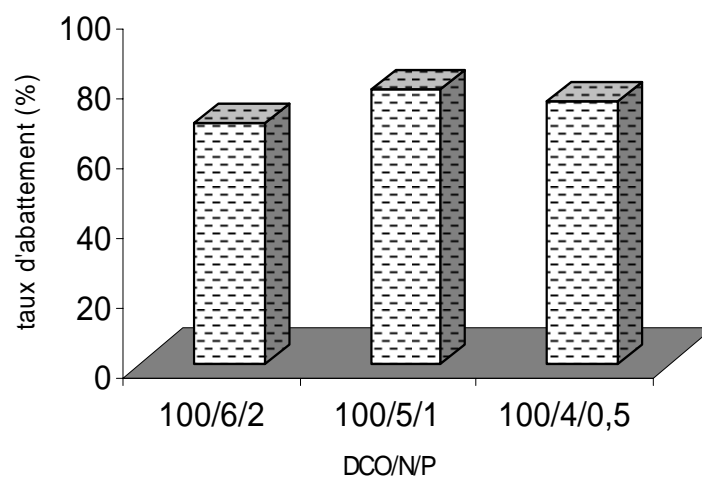


Figure 35 : Rendement d'élimination de la DCO en fonction de la concentration en glucose.

Le complément en nutriment à améliorer le rendement d'abattement de DCO.

**b. Effet sur les polyphénols :**

La figure 36 illustre l'évolution de la DCO en fonction du temps.

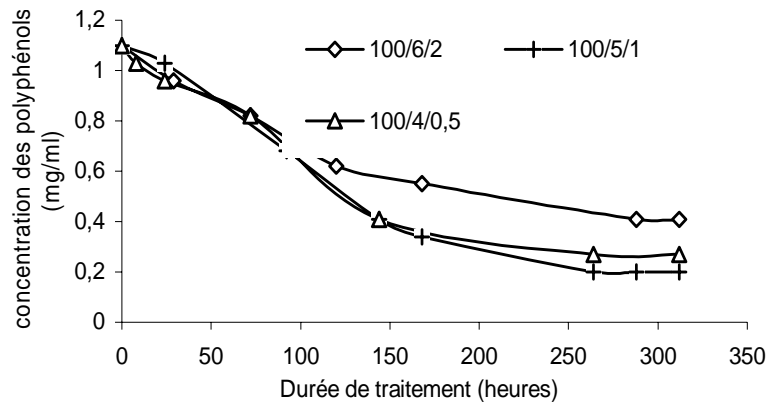


Figure 36 : Evolution des polyphénols en fonction du temps

L'allure des courbes est similaire, un abattement graduel suivi d'un palier. Pour les rapports de 100/5/1 et 100/4/0,5 le palier est atteint au bout de 264 heures.

De même, nous remarquons que l'abattement est moins prononcé au début de la fermentation pour les différents rapports étudiés.

La concentration éliminée en polyphénols est respectivement de 0,69 mg/ml, 0,9 mg/ml et 0,83 mg/ml pour les rapports de 100/6/2, 100/5/1 et 100/4/0,5. Le meilleur rendement est de 81,8 % et correspond au rapport 100/5/1 (figure 37).

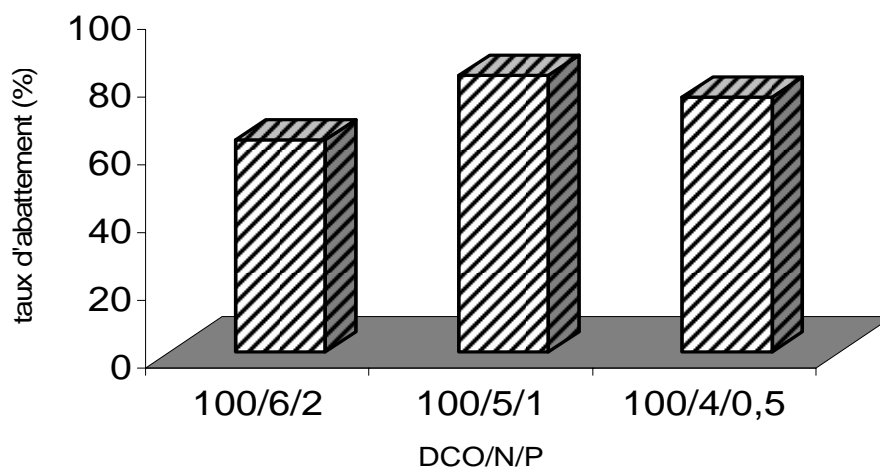


Figure 37 : Rendement d'élimination des polyphénols en fonction de la concentration en glucose.

Il ressort de ces résultats que le complément nutritif en azote et en phosphore améliore efficacement l'élimination des polyphénols.

En conclusion, la composition du milieu de fermentation à un effet significatif sur l'abattement de la DCO et l'élimination des polyphénols. Un complément nutritif (source de carbone, source d'azote et source de phosphore) s'avère nécessaire.

## *CONCLUSION*

**Conclusion :**

Notre étude a consisté à traiter une margine fortement chargée en matière organique par une succession de traitement, dans un premier temps une ultrafiltration suivi d'une électrocoagulation et en fin un traitement par boues activées dont le but est d'obtenir une solution finale très peu chargée et de moindre toxicité.

Les résultats des différents traitements, réalisés en série sont résumés dans le tableau 12.

Tableau 12 : Résultats obtenus pour les différents traitements.

| Traitements | Valeur initiale |                     | Valeur finale |                     | Taux d'abattement (%) |             |
|-------------|-----------------|---------------------|---------------|---------------------|-----------------------|-------------|
|             | DCO (g/l)       | Polyphénols (mg/ml) | DCO (g/l)     | Polyphénols (mg/ml) | DCO                   | Polyphénols |
| UF          | 193,5           | 11,42               | 92            | 8,1                 | 52                    | 29          |
| EC          | 66,6            | 5,86                | 30            | 0,86                | 55                    | 85          |
| TB          | 42,6            | 1,1                 | 9,3           | 0,20                | 78                    | 82          |

L'ultrafiltration (UF) a été réalisée en mode continu à travers une membrane minérale et a permis d'avoir un abattement de 52 % en DCO et 29 % en polyphénols.

L'électrocoagulation (EC) a été réalisée en mode discontinu avec une étude d'optimisation des paramètres opératoires pour l'obtention d'une solution moins chargée. Les conditions optimales obtenues sont : Electrode en aluminium au nombre de six, pH 4, concentration en NaCl : 2,5 g/l, densité de courant : 36,3 A/m<sup>2</sup>.

Ce procédé a permis de réduire la DCO de 66,7 à 30 g/l et de réduire les polyphénols de 5,86 à 0,86 mg/ml.



Le traitement biologique (TB) de la solution d'électrocoagulation a été réalisé en batch et en aérobie en présence de boues activées adaptées. Il nous a permis de conclure à la nécessité d'ajouter des compléments nutritifs à la solution (source de carbone, source d'azote et une source de phosphore) pour pouvoir dégrader les polyphénols et avoir un meilleur rendement d'abattement de DCO.

Sans complément nutritif, un très faible abattement de DCO est observé et aucune dégradation des polyphénols n'a lieu.

La solution finale obtenue après optimisation des conditions nutritives présente une concentration en polyphénols de 0,20 mg/l et une DCO finale de 9,3 g/l.

D'après ces résultats, il apparaît que la combinaison de ces trois procédés est un moyen efficace pour réduire les effets nocifs de cet effluent sur l'environnement. De plus, ces procédés permettent une valorisation de ce déchet, car la solution finale pourrait être utilisée dans l'irrigation ou dans d'autres domaines. Cependant, il est impératif de procéder à des analyses physico-chimiques, microbiologiques et toxicologiques poussées pour estimer la composition de cette solution et évaluer son degré de toxicité.

Enfin, cette étude pourrait être poursuivie en :

- ✓ utilisant un autres types de membrane, tel qu'une membrane de nanofiltration.
- ✓ améliorant les conditions de travail de l'électrocoagulation (dispositif, puissance de générateur et volume du milieu traité).
- ✓ travaillant sur des volumes important et en continu pour le traitement biologique.
- ✓ évaluant le degré de toxicité des résidus obtenus.

*REFERENCES*

*BIBLIOGRAPHIQUES*

- 📖 **Adhoum N., Monser L., Bellakhal N., Belgaied J E., 2004** .Treatment of electrpating wastewater containing  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  and Cr (VI) by electrocoagulation. **J. Hazard. Mater., B 112 : 207- 213.**
- 📖 **Adhoum N., Monser L., 2004.** Decolorization and removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by electrocoagulation. **Chem. Eng. Process., 43 : 1281-1287.**
- 📖 **Afidol, 2005. Goûtez l'origine. Rapport d'activité.**
- 📖 **Aggelis G., Iconomou D., Christou M., Bokas D., Kotzailias S., Christou G., Tsagou V., Papanikolaou S., 2003.** Phenolic removal in a model olive oil mill wastewater using *Pleurotus ostréatus* in bioreactor cultures and biological evaluation of the process. **Water Res., 37 : 3897- 3904.**
- 📖 **Alburquerque J A., Gonzalvez J., Garcia D., Cegarra J., 2004.** Agrochemical characterisation of « alperujo », a solid by- product of two-phase centrifugation method for olive oil extraction. **Biores. Technol., 91 : 195- 200**
- 📖 **Andreozzi R., Longo G., Majone M., Modesti G., 1998.** Integrated treatment of olive oil mill effluents (OME): Study of ozonation couled with anaerobic digestion. **Wate. Res. Vol.32 N° 8. 2357- 2364.**
- 📖 **APHA (American Public Health Association). 1985** Standard methods for examination of water and wastewater, **16<sup>ème</sup> edition. : 1266 p.**
- 📖 **Arya-Farias., 1999.** La clarification du jus de pomme par électroflottation. **Université Laval. Mémoire de maître ès sciences.**
- 📖 **Assas N., Marouani L., Hamdi M., 2000.** Scale down and optimization of olive mill wastewater decolorization by *Geotrichum candidum*. **Bioprocess Eng., 22 : 503-507.**
- 📖 **Assas N., Ayed L., Marouani L., Hamdi M., 2002.** Decolorization of fresh and stored-black olive mill wastewaters by *Geotricum candidum*. **Process Biochem. 38 : 361- 365.**
- 📖 **Balis C., Chatzipavlidis J., 1994.** Enrichment of olive oil mill wastewaters through microbiological processing. VII Congresso internazionale, L'approccio integrato della moderna biologia : uomo, territorio, ambiente. Ordine nazionale dei biologi, Europeam communities biologists association. Vieste (FG) 22- 25 Settembre 1994.
- 📖 **Balis C., 1999.** Biotransformation of olive oil mill residues and wastes into organic fertilisers. **Report of microbiology laboratory of the university of Harakopio.**
- 📖 **Bayramoglu M., Kobya M., Can O T., Sozbir M., 2004.** Operating cost of electrocoagulation of textile dye wastewater. **Separ. Purif. Technol., 37: 117- 125.**

- 📖 **Beccari M., Bonemazzi F., Majone M., Riccardi C., 1996.** Interaction between acidogenesis and methanogenesis in the anaerobic treatment of olive oil mill effluents. **Wat. Res. Vol. 30, N° 1, 183- 189.**
- 📖 **Bejankiwar R., Lalman J A., Seth R., Biswas N., 2005.** Electrochemical degradation of 1,2-dichloroethane (DCA) in a synthetic groundwater medium using stainless-steel electrodes. **Wat. Res. 39 : 4715- 4724.**
- 📖 **Benitez F J., Beltran-Heredia J., Torregrosa J., Acero J L., Cercas V., 1997.** Aerobic degradation of olive mill wastewater. **Appl Microbiol. Biotechnol. 47 : 185-188.**
- 📖 **Benitez F J., Acero J L., Gonzalez T., Garcia J., 2001.** Organic matter removal from wastewaters of the black olive industry by chemical and biological procedures. **Process Biochem., 37 : 257- 265.**
- 📖 **Ben yahia N., Zein K., 2003.** Analyse des problèmes de l'industrie de l'huile d'olive et solutions récemment développées. 2<sup>ème</sup> conférence internationale Suisse, 28- 29 Janvier.
- 📖 **Borja R., Martin A., Alonso V., Garcia I., Banks C J., 1995.** Influence of different aerobic pretreatments on the kinetics of anaerobic digestion of olive mill wastewater. **Wat. Res. Vol. 29, N° 2 : 489- 495.**
- 📖 **Borja R., Alba J., Mancha A., Martin A., Alonso V., Sanchez E., 1998.** Comparative effect of different aerobic pretreatments on the kinetics and macroenergetic parameters of anaerobic digestion of olive mill wastewater in continuous mode. **Bioprocess Eng., 18 : 127- 134.**
- 📖 **Brun J P., 1989.** Procédés de séparation par membranes. **Edition Masson : 270 p.**
- 📖 **Casa R., D'Annibale A., Pierucetti F., Stazi S R., Gionnozzi Sermanni G.,Lo Cascio B., 2003.** reduction of the phenolic components in olive mill wastewater by enzymatic treatment and its impact on durum wheat (*Triticum durum* Desf.) germinability. **Chemosphere 50 : 959- 966.**
- 📖 **Casqueira R G., Torem M L., Kohler H M. 2006.** The removal of zinc from liquid streams by electroflotation. **Minerals Eng. 1388 – 1392.**
- 📖 **Ceréti C F., Ropssini F., Federici F., Quarantino D., Vasslev N., Fenice M., 2004.** Reuse of microbially treated olive mill wastewater as fertiliser for wheat ( *Triticum Durum* Desf.) . **Bioressour. Technol. 91 : 135-140.**
- 📖 **Cermola F., Greca M D., Iesce M R., Montelle S., Pollio A., Temussi F., 2004.** A mild photochemical approach to the degradation of phenols from olive mill wastewater. **Chemosphere 55 : 1035- 1041.**

- 📖 **Chen G., 2004.** Electrochemical technologies in wastewater treatment. **Separ. Purif. Technol. 38: 11- 41.**
- 📖 **Cobelas A., Cabrera F., 1995.** El alpechin : un problema mediterraneo. En « La calidad de las aguas continentales espanolas. Estado actual e investigacion » **CSICc-GeoformasEdiciones. 141-154.**
- 📖 **COI, 2003.** Norme commerciale applicable à l'huile d'olive et à l'huile de grignon d'olive. **COI/T. 15/NC n°3.**
- 📖 **Crognale S., Federici F., Petruccioli M., 2003.**  $\beta$ -glucane production by *Botryosphaeria rhodina* on undiluted olive mill wastewater. **Biotechnol. Lett., 25 : 2013- 2015.**
- 📖 **Daneshvar N., Ashassi Sorkhabi H., Kasiri M B., 2004.** Decolorization of dye solution containing acid red 14 by electrocoagulation with a comparative investigation of different electrode connections. **J. Hazard. Mater., B112 : 55 - 62.**
- 📖 **Daneshvar N., Khataee A R., Djafarzadeh N., 2006.** The use of artificial neural networks (ANN) for modelling of decolorization of textile dye solution containing C.I. basic yellow 28 by electrocoagulation process. **J. Hazard. Mater., B137 : 1788 – 1795.**
- 📖 **D'Annibale A., Crestini C., Vinciguerra V., Sermanni G G., 1998.** The biodegradation of recalcitrant effluents from an olive mill by a white-rot fungus. **J. Biotechnol., 61 : 209-218.**
- 📖 **D'Annibale A., Stazi S R., Vinciguerra V., Sermanni G G., 2000.** Oxirane-immobilized *Lentinula edodes* laccase : Stability and phenols removal efficiency in olive mill wastewater. **J. Biotechnol., 77 : 265- 273.**
- 📖 **D'Annibale A., Fenice M., Sermanni G G., Petruccioli M., Vassilev N. 2003.** Residues of olive oil extraction process: possible biotechnological approaches. **La Chimica e l'Industria 85 : 1- 4.**
- 📖 **D'Annibale A., Casa R., Petruccioli M., Ricci M., Marabottini R., 2004 (a).** *Lentinula edodes* remove phenols from olive mill wastewater : impact on durum wheat (*Triticum durum* Desf.) germinability. **Chemosphere 54 : 887- 894.**
- 📖 **D'Annibale A., Ricci M., Quaratino D., Federici F., Fenice M., 2004 (b).** *Panus tigrinus* efficiently removes phenols, color and organic load from olive mill wastewater. **Res. Microbiol., 155 : 596- 603.**
- 📖 **Degrément, 1978.** Mémento technique de l'eau. 8<sup>ème</sup> édition. **Edition Société Degrémont : 1200p.**

- 📖 **Dias A A., Bezerra R M., Pereira A., 2004.** Activity and elution profile of laccase during biological decolorization and dephenolization of olive mill wastewater. **Biores. Technol. 92 : 7- 13**
- 📖 **Drouiche M., Mignot L., Lounici H., Belhocine D., Grib H., Pauss A., Mameri N. A., 2004.** compact process for the treatment of olive mill wastewater by combining UF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> techniques. **Dessalination 169 : 81- 88.**
- 📖 **El Hadrami A., Belaqqiz M., El Hassni M., Hanifi S., Abbad A., Capasso R., Gianfreda L., 2004.** El Hadrami I. Physico-chemical characterization and effects of olive oil mill wastewater fertirrigation on growth of some Mediterranean crops. **J. Agronomy 3 (4) : 247- 254.**
- 📖 **El Murr M., 2005.** Applications des méthodes chimométriques pour la caractérisation des huiles d'olive Libanaises en fonction des biotopes. **Université Libanaise. Mémoire de DEA.**
- 📖 **Ettayebi k., Errachidi F., Jamai L., Tahri-Jouti M A., Sendide K., Ettayebi M., 2003.** Biodegradation of polyphenols with immobilized *Candida tropicalis* under metabolic induction. **FEMS Microbiol. Lett. 223 : 215- 219.**
- 📖 **Fadil K., Chahlaoui A., Zaid A., Borja R., 2003.** Aerobic biodegradation and detoxification of wastewaters from the olive oil industry. **Inter. Biodeter. Biodegrad., 51 : 37- 41.**
- 📖 **Fakharedine N., El Hajjouji H., Ait Baddi G., Revel J C., Hafidi M., 2006.** Chemical and spectroscopic analysis of organic matter transformation during aerobic digestion of olive mill wastewater. **Process Biochem. , 41 : 398- 404.**
- 📖 **Fenice M., Sermani G G., Federici F., D'Annibale A., 2003.** Submerged and solid-state production of laccase and Mn-peroxydase by *Panus tigrinus* on olive mill wastewater-based media. **J. Biotechnol., 100: 77- 85.**
- 📖 **Fezzani B., Ben Cheikh R., A., 2007.** Anaerobic co-digestion of olive mill wastewater with olive mill solid waste in a tubular digeste rat mesophilic temperature. **Biores. Technol. 98 769- 774.**
- 📖 **Filloux A., Vallet I., 2003.** Biofilm : mise en place et organisation d'une communauté bactérienne. **Med. Sci. 19 : 77- 83.**
- 📖 **Fiorentino A., Gentili A., Isidori ZA., Monaco P., Nardelli A., Parrella A., Temussi F., 2003.** Environmental effects caused by olive mill wastewater : Toxicity comparison of low molecular weight phenol components. **J. Agric. Food Chem. 51, 1005- 1009.**

- 📖 **Fiorentino A., Gentili A., Isidori M., Isidori ZA., Lavorgna M., Parrella A., Temussi F., 2004.** Olive oil mill wastewater treatment using a chemical and biological approach. **J. Agric. Food Chem.** **52**, 5151- 5154.
- 📖 **Flouri F., Sotirchos D. Ioannidou S., Balis C., 1996.** Decolorization of olive oil mill liquid wastes by chemical and biological means. **Inter. Biodeter. Biodegrad.**, 189-192.
- 📖 **Folin O., Ciocalteu V., 1927.** On tyrosine and tryptofan determination in protein. **J. Biol. Chem.**, **73**, 627- 650.
- 📖 **Galiatsatou P., Metaxas M., Arapoglou D., Kasselouri-Rigopoulou V., 2002.** Treatment of olive mill wastewater with activated carbons from agricultural by products. **Waste Manag.** **22** : 803- 812.
- 📖 **Ge J., Qu J., lei P., Liu H., 2004.** New bipolar electrocoagulation-electroflotation process for the treatment of laundry wastewater. **Separ. Purif. Technol.**, **36** :33- 39.
- 📖 **Gendrault Dervaux S., 2004.** Etude d'un traitement combine bio-physico-chimique pour la decontamination des eaux polluées en atrazine. **L'institut national des sciences appliqués de Lyon. Thèse de doctorat.**
- 📖 **Gonzalez-Lopez J., Pozo C., Martinez-Toledo M V., Rodelas B., Salmeron V., 1996.** Production of polyhydroxyalkanoates by *Azotobacter chroococum* H 23 in wastewater from olive oim mills (Alpechin). **Int. Biodeter. Biodegrad.**, 271- 276.
- 📖 **Hamdi M., Khadir A., Garcia J-L., 1991.** The use of *Aspergillus niger* for the bioconversion of olive mill wastewaters. **Appl Microbiol Biotechnol** **34** : 828- 831
- 📖 **Hamdi M., Brauman A., Garcia J L., 1992 (a).** Effect of an anaerobic bacterial consortium isolated from termites on the degradation of olive mill wastewater. **Appl. Microbiol. Biotechnol** **37** : 408- 410.
- 📖 **Hamdi M., Garcia J L., Ellouz R., 1992(b).** Integrated biological process for olive mill wastewater treatment. **Bioprocess Eng.**, **8** : 79- 84.
- 📖 **Hamdi M., 1996.** Anaerobic dogestion of olive mill wastewater. **Process Biochem.**, **31: 2.** 105- 110.
- 📖 **Holt P K., Barton G W., Wark M., Mitchel C A., 2002.** A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation. **Colloids Surf. A** **211**: 233- 248.
- 📖 **Holt P K., Barton G W., Mitchel C A., 2005.**The future for electrocoagulation as a localised water treatment technology. **Chemosphere (59):** 355- 367.

- 📖 **Ilbert H., 2005.** Produits du terroir méditerranéen : condition d'émergence, d'efficacité et mode de gouvernance. **Rapport final. Centre international des hautes études agronomiques.**
- 📖 **Inan H., Dimoglo A., Simsek H., Karpuzcu M., 2004.** Olive oil mill wastewater treatments by means of electrocoagulation. **Separ. Purif. Technol. 36 :23- 31**
- 📖 **Isidori M., Lavorgna M., Nardelli A., Parrella A., 2004.** Chemical and toxix evaluation of a biological treatment for olive oil mill wastewater using commercial microbial formulations. **Appl. Microbiol. Biotechnol., 64 (5) : 735-739**
- 📖 **Israilides C J., Vlyssides A G, Mourafeti V N., Karvouni G., 1997.** Olive oil wastewater treatment with the use of an electrolysis system. **Biores. Technol. 61: 163-170.**
- 📖 **Jiang J Q., Graham N., André C., Kelsall G H., Brandon N., 2002.** Laboratory study of electro-coagulation-flotation for water treatment. **Wat. Res., 36 : 4064- 4078.**
- 📖 **Khoufi S., Feki F., Sayadi S., 2006.** Detoxification of olive mill wastewater by electrocoagulation and sedimentation processes. **J. Hazard. Mat., 142: 58- 67.**
- 📖 **Kim T H., Park C., Shin E B., Kim S., 2002.** Decolorization of disperse and reactive dyes by continuous electrocoagulation process. **Desalination 150 : 165- 175.**
- 📖 **Kobaya M., Hiz H., Senturk E., Aydiner C., Demirbas E., 2006.** Treatment of potatos chips manufacturing wastewater by electrocoagulation. **Dessalination 190 : 201- 211.**
- 📖 **Labanowski J., 2004.** Matière organique naturelle et anthropique : vers une meilleure compréhension de sa réactivité et de sa caractérisation. **Université de Limoge. Thèse de Doctorat.**
- 📖 **Laforest V., 1999.** Technologies propres : Méthodes de minimisation des rejets et de choix des procédés de valorisation des effluents. Application aux ateliers de traitement de surface. **Institue national des sciences appliquées de Lyon. Thèse de doctorat.**
- 📖 **Lopez M J., Ramos-Cormenzana A., 1996.** Xanthan production from olive mill wastewaters. **Int. Biodeter. Biodegrad., 263- 270.**
- 📖 **Lopez M J., Moreno J., Ramos-Cormenzana A., 2001.** *Xanthomonas campestris* strain selection for xanthan production from olive mill wastewaters. **Wat. Res. Vol. 35, N° 7 : 1828- 1830.**
- 📖 **Mameri N., Yeddou A R., Lounici H., Grib H., Bariou B., 1998.** Defluoridation of septentrional Sahara waster of North Africa by electrocoagulation process using bipolar aluminium electrode. **Wat. Res. 32 (5) : 1604 – 1612.**



- 📖 Mameri N., Halet F., Drouiche M., Grib H., Lounici H., Pauss A., Piron D., Belhocine D., 2000. Treatment of olive mill washing water by ultrafiltration. **The Can. J. Chem. Eng.**, 78 (3): 590- 595.
- 📖 Marques I P., Teixeira A., Rodrigues L., Dias S M. Novais J M., 1998. Anaerobic treatment of olive mill wastewater with digested piggery effluent. **Water Envi. Res.**, 70(5) : 1056- 1061.
- 📖 Marques I P., 2001. Anaerobic digestion treatment of olive mill wastewater for effluent re-use in irrigation. **Dessalination** 137 : 233- 239.
- 📖 Martins A F., Wilde M L., Vasconcelos T G, Henriques D M., 2006. Nonylphenol polyethoxylate degradation by means of electrocoagulation and electrochemical Fenton. **Separ. Purif. Technol.**, 50:249- 255.
- 📖 Meyer A., Deiana J., Leclerc H., 1984. Cours de microbiologie générale. **Edition Doin: 309 p.**
- 📖 Ministère de l'environnement Espagnol, 2000. Prévention de la pollution dans la production d'huile d'olive. **Document interne.**
- 📖 Ministère de l'agriculture et du développement rural et des pêches maritimes Marocain, 2006. Transfert de technologie en agriculture. **Bulletin mensuel.**
- 📖 Ministère de l'agriculture et du développement rural Algérien, 2007. Document interne.
- 📖 Moletta R., 2002. Gestion des problèmes environnementaux dans les industries agroalimentaires. **Edition Techniques & documentations: 600p.**
- 📖 Mollah M Y A., Schennach R., Parga J R., Cocke D L., 2001. Electrocoagulation (EC) – science and applications. **J. Hazard. Mater.** , B 84: 29 - 41.
- 📖 Mollah M Y A., Morkovsky P., Gomes J A G., Kesmez M., Parga J., Cocke D L., 2004. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. **J. Hazard. Mater.**, B114: 199- 210.
- 📖 Muruganathan M., Raju G B., Prabhakar S., 2004. Separation of pollutants from tannery effluents by electroflotation. **Separ. Purif. Technol.** 40: 69- 75.
- 📖 Nefzaoui A., 1983. Contribution à la rentabilité de l'oléiculture par une valorisation optimale des sous-produits. **Document CIHEAM-option Méditerranée.**
- 📖 Olivieri G., Marzocchella A., Salatino P., Giadina P., Cennamo G., Sannia G., 2006. Olive mill wastewater remediation by means of *Pleurotus ostreatus*. **Biochem. Eng. J.**, 31: 180-187

- 📖 **Paixao S M., Mondonça E., Picado A., Anselmo A M., 1999.** Acute toxicity evaluation of olive oil mill wastewater: A comparative study on three aquatic organisms. **Environ. Toxicol.** **14**, 263- 269.
- 📖 **Parades C., Cegarra J., Roig A., Sanchez-Monedero M A., Bernal M P., 1999.** Characterization of olive mill wastewater (alpechin) and dits sludge for **agricultural** purpose. **Biores. Technol.** **67**: 111- 115.
- 📖 **Parades C., Roig A., Bernal M P., Sanchez-Monedero M A., Cegarra J., 2000.** Evolution of organic matter and nitrogen during co\_composting of olive mill wastewater with solid organic wastes. **Biol Fertil** **32** : 222-227.
- 📖 **Parades C., Bernal M P., Cegarra J., Roig A., 2002.** Bio-degradation of olive mill wastewater sludge by its co-composting with agricultural wastes. **Biores. Technol.** **85**: 1- 8.
- 📖 **Parades C., Cegarra J., Bernal M P., Roig A., 2005.** Influence of olive mill wastewater in composting and impact of the compost on a swiss chard crop and soil properties. **Envir Inter** **31** : 305- 312.
- 📖 **Passarinho P C., Viera A S., Rodriguez S M., Galvez J B., 1997.** Photocatalytic degradation of olive oil mill wastewaters. Proceedings of the 1<sup>st</sup> users work shop on training and mobility of researchers programme at plataforma solar de almeria. Martinez, D (eds) **CIEMAT**, 7- 11.
- 📖 **Poulios I., Makri D., Prohaska X., 1999.** Photocatalytic treatment of olive milling wastewater : oxidation of protocatechuic acid. **Global Nest : The Int J.** **Vol 1.N° 1.** 55- 62.
- 📖 **Ramos-Cormenzana A., Juarez- Jimenez B., Garcia-Pareja M P., 1996.** Antimicrobial activity of olive mill wastewater ( Alpechin) and biotransformed olive oil mill wastewater. **Inter. Biodeter. Biodegrade.**, 283- 290.
- 📖 **Ribera R G., Monteoliva-Sanchez M., Ramos-Cormenzana A., 2001.** Production of polyhydroxyalkanoates by *Pseudomonas putida* K T 2442 harboring pSK 2665 in wastewater from olive oil mills (alpechin). **EJB Elect. J. Biotechnol.**, **Vol.4 N° 2.** 15 : 116- 119.
- 📖 **Rozy A., Malpei F., 1996.** Treatment and disposal of olive mill effluents. **Inter. Biodeter. Biodeg.**, 135- 144.
- 📖 **Sabbah I., Marsook T., Basheer S., 2004.** The effect of pretreatment on anaerobic activity of olive mill wastewater using batch and continuous systems. **Process Biochem** (39) : 1947- 1951.

- 📖 **Sayadi S., Ellouz R., 1992.** Decolourization of olive mill wastewater by the white-rot fungus *Phanerochaete chrysosporium* : involvement of the lignin-degrading system. **Appl Microbiol Biotechnol 37 : 813- 817.**
- 📖 **Trong M D., 1999.** Mise au point du fonctionnement d'un réacteur pilote à anode en lit fluidisé pour les traitements des effluents industriels par oxidation électrochimique. **Université de Moncton. Thèse de maîtrise.**
- 📖 **Tsioulpas A., Dimou D., Iconomou D., Aggelis G., 2002.** Phenolic removal in olive oil mill wastewater by strains of *Pleurotus spp.* In respect to their phenol oxidase (laccase) activity. **Biores. Technol. 84: 251- 257.**
- 📖 **Tsouri C., DePaoli D W., Shor J T., Hu M Z-C., Ying T-Y., 2001.** Electrocoagulation for magnetic seeding of colloidal particles. **Colloids Surface ; A : Physicochem. Engi. Aspects 177 : 223- 233.**
- 📖 **Turano E., Curcio S., De Paola M G., Calabro V., Iorio G., 2002.** An integrated centrifugation- ultrafiltration system in the treatment of olive mill wastewater. **J. Memb. Sci. 209 : 519- 531.**
- 📖 **United Nation Environment Programme Mediterranean, 2002.** Libres-échange et environnement dans le contexte Euro-Méditerranéen. **MAP Technican report serie n° 137.**
- 📖 **Vinciguerra V., D'Annibale A., Monache G D., Sermani G G., 1995.** Correlated effects during the bioconversion of waste olive wasters by *Lentinus edodes*. **Biores. Technol. 51 : 221-226.**
- 📖 **Yesilada Ö., Sik S., Sam M., 1999.** Treatment of olive mill wastewater with fungi. **Tr. J. of Biology 23 : 231- 240.**
- 📖 **Zawlotzki Guivarch E., 2004.** Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques. **Université de Marne-La-Vallée. Thèse de doctorat.**
- 📖 **Zenjari B., Nejmeddine A., 2001.** Impact of spreading olive mill wastewater on soil characteristics: Laboratory experiments. **Agronomie 21: 749- 755.**
- 📖 **Zouari N., Ellouz R., 1996.** Toxic effect of coloured olive compounds on the anaérobic digestion of olive mill effluent in UASB-like reactors. **J. Chem. Tech. Biotechnol., 66, 414- 420.**

# *ANNEXES*

## 1. Détermination de la demande chimique en oxygène (DCO) :

### 1.1. Réactifs :

#### a. Solution de digestion :

- ◆ Dissoudre 10,216 g de  $K_2Cr_2O_7$ , dans 500 ml d'eau distillée (solution A).
- ◆ Ajouter 167 ml de  $H_2SO_4$  concentré à 33,3 g de  $HgSO_4$ , dissoudre à température ambiante (Solution B).
- ◆ Mélanger les solution A et B, compléter à 1000 ml.

#### b. Réactif d'acide sulfurique :

- ◆ Dissoudre 5.5 g de  $Ag_2SO_4$  dans 1 Kg de  $H_2SO_4$

### 1.2. Protocole :

- Préparation du blanc : introduction de 2 mL d'eau distillée dans un tube contenant les réactifs préparés (2 ml de la solution de digestion et 1 ml de la solution d'acide sulfurique en présence de sulfate d'argent).
- Introduire 2 ml d'échantillon à doser dans un tube contenant au préalable les réactifs (2 ml de la solution de digestion et 1 ml de la solution d'acide sulfurique en présence de sulfate d'argent).
- Bien agiter les tubes.
- Mettre les tubes ensuite à chauffer à 148 °C pendant 2 heures, dans un DCOmètre.
- Laisser refroidir ensuite pendant environ 20 minutes.
- Lire au spectrophotomètre la valeur de l'absorbance de l'échantillon après avoir fait le zéro avec le blanc (gamme de concentration de 30 mg/L à 1500 mg/L) à la longueur d'onde de 600 nm.

Le résultat est exprimé en mg d'oxygène par litre.

## 2. Dosage de l'azote par Kjeldahl :

### 2.1. Protocole :

- Prélever à l'aide d'une pipette 5 mL de l'échantillon et les introduire dans le matras.
- Ajouter 7,5 g du catalyseur ( $\text{CuSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$ ).
- Ajouter 10 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .
- Ajouter 10 mL d'eau oxygénée 30% ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ); utilisé comme anti-moussant.
- Ajouter quelques billes de verres (anti-choc).
- Disposer le tube sur le bloc de minéralisation.
- Mettre la coiffe et ouvrir le robinet d'eau.
- Chauffer avec modération pour éviter que la mousse monte dans le tube.
- Continuer à chauffer doucement jusqu'à disparition de la mousse et carbonisation de la masse.
- Chauffer plus fort jusqu'à ébullition régulière du liquide ( $420^\circ\text{C}$ ) et obtention d'un liquide clair et limpide.
- Poursuivre le chauffage encore 30 minutes.
- Laisser refroidir.
- Régler sur l'appareil de distillation automatique le volume de soude 35% (50 mL), le volume d'eau distillée (50 mL) et le temps nécessaire pour la distillation (5 min).
- Brancher le tube sur l'appareil.
- Le distillat est récupéré dans une fiole d'erlenmeyer contenant environ 25 mL de la solution d'acide borique 4% et quelques gouttes de l'indicateur coloré Tashiro (2 V de rouge de méthyle 0,2 % + 1 V bleu de méthylène 0,2 %).
- Titrer rapidement l'ammoniac recueilli dans la solution d'acide borique par la solution d'acide sulfurique (0,1N) jusqu'à changement de la coloration (virage au violet). L'azote est exprimé par :

$$\% \text{N}_2(\text{g}) = (V_1 \times 0.014 \times 100 \times N) / V_0 \quad \text{Où}$$

N : Normalité de la solution d'acide chlorhydrique utilisée pour l'échantillon = 0,1N.

$V_0$  : Le volume en mL, de l'échantillon = 5 mL.

$V_1$  : Le volume en mL, de la solution d'acide chlorhydrique utilisée pour l'échantillon.

### **3. Dosages des phosphates :**

#### **3.1 Réactifs :**

##### **a. Réactif mixte :**

- ◆ Dissoudre 13 g d'heptamolybdate d'ammonium dans 100 ml d'eau distillée (Solution A).
- ◆ Dissoudre 0,35 g de tartrate d'antimoine dans 100 ml d'eau distillée (Solution B).
- ◆ Mélanger 150 ml d'acide sulfurique pur dans 150 ml d'eau distillée (Solution B).
- ◆ Mélanger les solution A et B, puis C. Compléter à 500 ml avec de l'eau distillée.

##### **b. Réactif d'acide ascorbique à 10 % :**

- ◆ Dissoudre 10 g d'acide ascorbique dans 100 ml d'eau distillée.

#### **3.2. Protocole :**

- Mélanger respectivement :
  - 40 ml d'échantillon à analyser
  - 1 ml d'acide ascorbique.
  - 2 ml du réactif mixte (Heptamolybdate d'ammonium, tartrate double d'antimoine, acide sulfurique)
- Attendre 10 minutes, le temps du développement de la couleur bleue
- Effectuer la lecture à une longueur d'onde de 880 nm.
- Déduire de la courbe d'étalonnage, dont la gamme des concentrations est de 0 à 0,7340 mg/l en phosphate, la teneur en phosphate.

#### **4. Dosage des polyphénols totaux.**

##### **4.1 Réactifs :**

##### **a. Solution de carbonate de sodium (20 %) :**

- ◆ Dissoudre 20 g de carbonate de sodium dans 100 ml d'eau distillée

##### **4.2. Protocole :**

- Mélanger respectivement :
  - 0,5 ml d'échantillon compléter à 10 ml en eau distillée
  - 0,5 ml du réactif de Folin-Ciocalteu.
- Après 3 minutes, ajouter 1 ml d'une solution de carbonate de sodium (20 %).
- Mettre dans un bain marie bouillon pendant 1 minute.
- Laisser la coloration se développer pendant 2 heures.

Lire la densité optique à 725 nm.



### **5. Dosage des MES**

- Centrifuger un volume d'échantillon durant 20 minutes.
- Recueillir le culot, le déposer dans une capsule préalablement séchée à 105 °C.
- Sécher ensuite la capsule et son contenu à 105 °C pendant 24 heures.
- laisser refroidir dans un dessiccateur, puis peser.

## ملخص

تعتبر المخلفات السائلة الناتجة عن استخراج زيت الزيتون ملوث بيئي خطير بسبب القوة التلوثية التي يملكونها (لغنائها بالمادة العضوية والمتعدد الفيولات).  
الهدف من هذه الدراسة هو معالجة هذه المخلفات ذلك بتنسيق بين ثلاث تقنيات مافوق الترشيح وكهرو تخثر وأخير التحلل البيولوجي بالاستعمال الحولات المنشطة وذلك لتخفيف من سميتها(تخفيف من المتعدد فينولات).  
الشروطالعملية لهذه المعالجة هي

$$\Delta P = 2 \text{ bars } V = 0,4 \text{ m/s} \quad \text{مافوق الترشيح :}$$

كهروتخثر: 6 شرائح من الالمنيوم  $\text{pH} = 4$   $[\text{NaCl}] = 2,5 \text{ g/l}$  الكثافة  $= 36,6 \text{ A/m}^2$   
وأخير التحلل البيولوجي بالاستعمال الحولات المنشطة: [الجلوكوز]  $= 10 \text{ g/l}$   $\text{ODC/N/P} = 100/5/1$   
مجموع هاته المعالجات سمحت بالحصول على محلول نهائي ذو تركيز جد ضعيف  $\text{ODC} = 9,3 \text{ g/l}$   
متعددالفينولات  $= 0.2 \text{ mg/ml}$

**كلمات المفاتيح:** مافوق الترشيح ، كهروتخثر ، التحلل البيولوجي ، متعددالفينولات

## Résumé

Les margines résultent de l'extraction d'huile d'olive et constituent le problème majeur de l'oléiculture à cause de leur pouvoir polluant (très riches en matières organiques et en polyphénols).

Le but de cette étude porte sur le traitement de ces margines par combinaison Ultrafiltration, Electrocoagulation et un traitement biologique par boues activées en vue de réduire leurs toxicité (réduction des polyphénols).

Les conditions optimales sont :

Ultrafiltration :  $\Delta P : 2 \text{ Bar}$  ;  $V : 0,4 \text{ m/s}$

Electrocoagulation : 6 plaques en Aluminium ;  $\text{pH} 4$  ;  $[\text{NaCl}] : 2,5 \text{ g/l}$  ; Densité :  $36,6 \text{ A/m}^2$

Traitement biologique : [glucose] :  $10 \text{ g/l}$  ;  $\text{DCO/N/P} : 100/5/1$

L'ensemble de ces traitements a permis d'obtenir une solution finale très peu chargée ( $\text{DCO} : 9,3 \text{ g/l}$  ; Polyphénols :  $0.2 \text{ mg/ml}$ ).

**Mots clés :** Ultrafiltration, Electrocoagulation, Traitement biologique, polyphénols.

## Abstract

The olive mill wastewater (OMW) resulted from the process of extraction of olive oil made up the major problem of environment because of high rate of pollution (migh organic matte rand high polyphenols)

The aim of this study is based on the treatment of this OMW by Combination with Ultrafiltration, Electrocoagulation and the biological treatment by activated sludge in order to reduce their toxicity (reduction of polyphenols zand organic matter)

Operating conditions of this treatment are :

Ultrafiltration :  $\Delta P : 2 \text{ Bar}$  ;  $V : 0,4 \text{ m/s}$

Electrocoagulation : 6 plaque en Aluminium ;  $\text{pH} 4$  ;  $[\text{NaCl}] : 2,5 \text{ g/l}$  ; Densité :  $36,6 \text{ A/m}^2$

biological treatment : [glucose] :  $10 \text{ g/l}$  ;  $\text{DCO/N/P} : 100/5/1$

All these tratment have allowed to obtain a final solution very low charged ( $\text{DCO} : 9,3 \text{ g/l}$  ; Polyphénols :  $0.2 \text{ mg/ml}$ ).

**Keywords:** Ultrafiltration, Electrocoagulation, biological treatment, polyphenols.