

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

-----  
UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE  
FILIERE : CHIMIE

**MEMOIRE DE MASTER**

SPECIALITE : CHIMIE DE L'ENVIRONNEMENT

*THEME*

*Traitement des margines par la combinaison des procédés  
physico-chimiques*

Présenté par : M<sup>elle</sup> BEN LARBI Malika  
M<sup>elle</sup> BENAMRANE Lydia

*Soutenues publiquement, le 06/ 12 / 2020, devant le Jury composé de :*

Mme FERRAG	Fatiha	MCB	UMMTO	PRESIDENTE
Mlle ALI	Oumessaad	MCB	UMMTO	EXAMINATRICE
Mlle CHEIKH	Assira	MCB	UMMTO	PROMOTRICE

*2019 - 2020*

# Remerciements

Avant tout nous tenons à rendre grâce à Dieu le tout puissant de nous avoir donné la force et le courage pour surmonter toutes les difficultés rencontrées durant notre parcours.

On tient à témoigner toute notre gratitude ainsi nos vifs remerciements à notre encadreur Mlle CHEIKH Assira, maître de conférences à l'UMMTO, pour ses orientations et son implication dans nos recherches, sa grande disponibilité, sa compréhension ainsi que sa gentillesse.

Nos sincères remerciements à Madame FERRAG Fatiha, maître de conférences à l'UMMTO, qui a accepté de présider le jury. C'est un honneur pour nous de la voir siéger parmi les membres de jury de ce mémoire.

On tient à remercier chaleureusement Mlle ALI Oumessaad, maître de conférences à l'UMMTO, pour sa contribution à l'évaluation de ce travail, qu'elle trouve ici toute notre gratitude.

Nous tenons à remercier tout le personnel de la DSA pour l'accueil, l'aide et l'importance accordée à notre travail.

On voudrait remercier aussi toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

# Dédicaces

*Je dédie ce modeste travail :*

*À la mémoire de mon cher père Ramdan et ma chère maman Djouher, qui auraient été si fière de moi aujourd'hui, j'espère que, du monde qui est vôtre maintenant, il apprécie cet humble geste comme preuve de reconnaissance de la part d'une fille qui a toujours prié pour le salut de leur âmes. Puisse Dieu, le tout puissant, les avoir en sainte miséricorde.*

*À mes très chers frères : Farid, Samir et Mohamed, qui ont fait de moi ce que je suis aujourd'hui, merci pour vos sacrifices et votre soutien tout au long de mes études.*

*À mes très chères sœurs : Sekoura, Samira, Farida et Lila qu'elles n'ont pas cessée de me conseiller, encourager et soutenir, que dieu vous protèges et vous offre la santé, et le bonheur.*

*Particulièrement à ma très chère sœur Naima, merci d'être toujours là pour moi, de m'avoir supportée, tu me donne toujours la confiance en moi, je te souhaite un avenir plein de joie, du bonheur et de réussite.*

*À mon binôme Lydia, en témoignage de l'amitié qui nous uni et des souvenirs de tous les moments que nous avons passé ensemble, je te souhaite une vie pleine de santé et de bonheur.*

*Malika*

## *Dédicaces*

*Je dédie cet événement marquant de ma vie :*

*À ceux qui ont donné un sens à mon existence, en m'offrant une éducation digne de confiance. À ceux qui ont sacrifié leur vie pour m'offrir un climat idéal de travail, À mes très chers parents Amar et Roza que j'aime plus au monde.*

*À mes frères jumeaux : Ahcène et Hocine*

*À mes adorables sœurs : Sadia et Lilia*

*À ma grande famille en particulier mes grands-mères*

*À la mémoire de mes grands-pères, dada Essaïd et Djaffar que Dieu le tout puissant les accueille en son vaste paradis et leur accorde sa miséricorde.*

*À mon binôme Malika et à toute sa famille*

*Spéciale dédicace à la promotion M2*

*À tous ceux qui m'aiment.*

*Lydia*

## Liste des abréviations

**C.O.I** : Conseil Oléicole International.

**CPG** : Chromatographie en Phase Gazeuse.

**CPT** : Composés Phénoliques Totaux.

**DCO** : Demande Chimique en Oxygène. (g d'O<sub>2</sub>/L)

**DBO<sub>5</sub>** : Demande Biologique en Oxygène en 5 jours (g d'O<sub>2</sub>/L).

**MES** : Matière En Suspension.

**mg/L** : milligramme par litre.

**MO** : Matière Organique.

**MS** : Matière Sèches.

**mS/cm** : Milli Siémens par centimètre.

**NF** : Nano Filtration.

**Nm** : Nanomètre.

**OVH** : Oxydation par Voie Humide.

**POA** : Procédés d'Oxydation Avancés.

**POU** : Production d'Organisme Unicellulaire.

**PAC** : chlorure polyaluminium.

## Liste des figures

<b>Figure 1:</b> Répartition des producteurs d'huile d'olive dans le monde (association française de l'internationale d'olive 2012 .....	4
<b>Figure 2:</b> Répartition de la filière oléicole mondiale (2018).....	5
<b>Figure 3:</b> sortie d'une centrifugeuse 3 phases, à droite les grignons humides, à gauche l'émulsion huile/eau .....	10
<b>Figure 4 :</b> (a) système à 2 phases ouvert, (b) huile d'olive à la sortie du système .....	11
<b>Figure 5 :</b> Principaux processus d'extraction de l'huile d'olive.....	12
<b>Figure 6:</b> schéma explicatif de l'évaporation forcée .....	21
<b>Figure 7 :</b> Traitement d'effluent par le procédé Fenton.....	30
<b>Figure 8 :</b> Epanchage des margines.....	35
<b>Figure 9:</b> le compostage des margines .....	36
<b>Figure 10:</b> briques non cuites .....	38
<b>Figure 11:</b> Evolution du % de réduction des MES, de la DCO, des polyphénols et de la couleur.....	42
<b>Figure 12:</b> Diagramme de répartition des espèces hydrolysées de l'aluminium en fonction du pH .....	42
<b>Figure 13 :</b> Evolution du pH en fonction de la dose de la chaux ajoutée.....	43
<b>Figure 14:</b> Evolution du % de réduction des MES, de la DCO et des polyphénols en fonction de la concentration de la chaux .....	43
<b>Figure 15:</b> Evolution du % de réduction des MES, de la DCO, des polyphénols et de la coloration en fonction de la concentration de la chaux ajoutée ( $Al_2(SO_4)_3, 18 H_2O, = 1.5 \text{ g/L}$ ) ..	43
<b>Figure 16 :</b> Evolution de pH et conductivité en fonction du temps.....	47
<b>Figure 17 :</b> Variation de la DCO au cours du traitement.....	48
<b>Figure 18 :</b> Réduction des polyphénols, de la DCO et la coloration en fonction du temps de traitement.....	48
<b>Figure 19 :</b> Les chromatogrammes des extraits phénoliques purifiés des margines brutes (a) et des margines traitées (b) par voie électrochimique.....	49
<b>Figure 20:</b> Evolution de la demande totale en oxygène DTO en fonction du temps des margines brutes .....	54
<b>Figure 21 :</b> Evolution de la DTO en fonction du temps des margines diluées.....	54
<b>Figure 22 :</b> Comparaison des spectres UV-visible de $K_3 Fe_x Mn_y O_8$ .....	56

<b>Figure 23:</b> Evolution en fonction du temps de la dégradation des polyphénols extraits de la margine par $K_3 Fe_x Mn_y O_8$ .....	57
<b>Figure 24 :</b> taux d'abattement de la DCO de la margine sans polyphénol en fonction de la $[K_3 Fe_x Mn_y O_8]$ pour $x/y = 1, 2, 3$ et $4$ .....	58
<b>Figure 25 :</b> Effet de l'épandage de margine sur le pH du sol (sans irrigation) .....	61
<b>Figure 26:</b> Effet de l'irrigation douce et salé sur le pH des sols traités avec différentes doses de margines .....	62
<b>Figure 27:</b> Effet des margines sur le potassium échangeable.....	62
<b>Figure 28:</b> Effet des margines sur la conductivité électrique .....	63
<b>Figure 29:</b> Effet des margines sur la décomposition de la matière organique.....	64

## Liste des tableaux

<b>Tableau 1 :</b> Production mondiale d'huile d'olive dans les pays sélectionnés de 2015/2016 à 2017/2018 (en millier de tonnes métrique) .....	5
<b>Tableau 2 :</b> Les variétés de l'olivier en Algérie .....	6
<b>Tableau 3:</b> superficie oléicole nationale par grande région.....	7
<b>Tableau 4:</b> Statistiques sur la culture oléicole de la wilaya de Tizi-Ouzou. (Direction des services agricole).....	8
<b>Tableau 5:</b> composition minérale des margines.....	14
<b>Tableau 6 :</b> composition chimique des margines .....	15
<b>Tableau 7:</b> Valeurs expérimentales de la DCO finale pour les procédés de traitement simple et combinés.....	31
<b>Tableau 8:</b> Composition physico-chimique moyenne des margines brutes et décantées .....	41
<b>Tableau 9 :</b> Comparaison entre les taux d'abattement des différents paramètres d'élimination	44
<b>Tableau 10 :</b> Les caractéristiques des margines brutes et filtrées .....	46
<b>Tableau 11 :</b> Caractéristiques physico-chimiques des margines brutes et diluées.....	50
<b>Tableau 12 :</b> Caractéristiques des effluents traités .....	51
<b>Tableau 13 :</b> Variation du pH et de la DBO <sub>5</sub> dans les différents mélanges .....	52
<b>Tableau 14 :</b> Caractéristiques physico-chimiques des différents effluents.....	56
<b>Tableau 15 :</b> DCO maximale pour une concentration optimale de K <sub>3</sub> Fe <sub>x</sub> Mn <sub>y</sub> O <sub>8</sub> .....	56
<b>Tableau 16 :</b> Caractéristiques physico-chimiques du sol.....	60
<b>Tableau 17 :</b> Caractéristiques chimiques des margines utilisées .....	60

## **Table de matières**

Liste des abréviations	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Généralité sur les margines</b>	
I.1. Introduction.....	2
I.2. Origine de la culture.....	2
I.3. Classification botanique.....	3
I.4. L'oléiculture dans le monde.....	3
I.5. L'oléiculture en Algérie.....	6
I.6. Technologie de fabrication de l'huile d'olive.....	9
I.6.1. Opération préliminaires.....	9
I.6.2. Procédés d'extraction d'huiles d'olives.....	10
I.6.2.1. Système classique.....	10
I.6.2.2. Système discontinu par presse.....	10
I.6.2.3. Système continu ou par centrifugation à 3 phases.....	10
I.6.2.4. Système continu à 2 phases.....	11
I.7. Généralités sur les margines.....	13
I.7.1. Sous produits de l'oléiculture.....	13
I.7.2. Définition des margines.....	13
I.7.3. Origine des margines.....	13
I.7.4. Composition chimique des margines.....	14
I.7.4.1. Fraction minérale.....	14
I.7.4.2. Fraction organique.....	14
I.7.5. Caractéristiques des margines.....	16
I.7.5.1. Les facteurs influençant sur la qualité et la quantité des margines.....	16
I.7.5.2. Caractéristiques physico-chimiques des margines.....	16
I.7.5.3. Caractéristiques biologiques.....	16

I.8. Impact des margines sur l'environnement .....	17
I.8.1. Pollution du sol .....	17
I.8.2. Pollution de l'air .....	17
I.8.3. Pollution des eaux .....	17

## **Chapitre 2 : Traitements et Valorisation des margines**

II.1. Traitement des margines.....	19
II.1.1. Procédés physiques.....	19
II.1.1.1. Traitement thermique .....	19
II.1.1.1.1. Evaporation naturelle.....	19
II.1.1.1.2. Evaporation Forcée.....	21
II.1.1.1.3. Distillation .....	21
II.1.1.2. Procédés membranaires .....	22
II.1.1.2.1. L'ultrafiltration .....	22
II.1.1.2.2. La nanofiltration .....	23
II.1.1.2.3. L'osmose inverse.....	23
II.1.2. Procédés chimiques .....	24
II.1.2.1. Procédé électrochimique.....	24
II.1.3. Procédés physico-chimique .....	24
II.1.3.1. Coagulation-floculation .....	24
II.1.3.2. L'électrocoagulation.....	25
II.1.3.3. L'adsorption.....	26
II.1.4. Procédés biologiques .....	26
II.1.4.1. Traitement anaérobie .....	26
II.1.4.2. Traitement aérobie.....	27
II.1.4.3. Traitement par lagunage .....	27
II.1.5. Procédés d'oxydation avancée.....	28
II.1.5.1. Oxydation en voie humide.....	28

II.1.5.2. Ozonation.....	29
II.1.5.3. Oxydation catalytique par le peroxyde d'hydrogène.....	29
II.1.5.4. Procédé Fenton .....	29
II.1.6. Procédés combinés .....	30
II.1.6.1. Couplage d'ultrafiltration et d'un réacteur électrochimique .....	30
II.1.6.2. Couplage de POA et d'un traitement biologique.....	31
II.1.6.3. Traitement de la margine brute d'olive par distillation suivie de neutralisation par la chaux .....	32
II.1.6.4. Désintoxication des eaux usées des moulins à l'huile par des procédés électrocoagulation et sédimentation .....	33
II.1.6.5. Traitement des effluents d'huileries par un procédé combinant un traitement intensif (Jet-Loop Reactor) suivi d'un traitement extensif (bassins de stabilisation) .....	33
II.2. Valorisation des margines.....	34
II.2.1. Utilisation des margines comme fertilisant : Epannage .....	34
II.2.2. Compostage des margines .....	35
II.2.3. Production de biogaz .....	36
II.2.4. Production d'enzyme .....	36
II.2.5. Production des protéines d'organismes unicellulaire .....	37
II.2.6. Utilisation en alimentation animale.....	37
II.2.7. Production d'antioxydant nature .....	37
II.2.8. Utilisation en génie civil.....	38
II.2.9. Saponification .....	38
II.2.10. Production de charbon actif.....	38
II.2.11. Récupération de quelques composés .....	39

### **Chapitre III : Etude d'articles**

Article 1 : Caractérisation des margines issues d'une huilerie moderne et essais de leur traitement par coagulation-floculation par la chaux et le sulfate d'aluminium.....	40
Article 2 : Traitement électrochimique des margines et identification des composés avant et après traitement par chromatographie en phase gazeuse couplée par spectroscopie de masse (CPG/SM).....	46

Article 3 : Traitement des margines par un procédé couplant la coagulation floculation et la voie électrochimique .....	50
Article 4 : Traitement des margines d'une huilerie moderne par infiltration-percolation sur un filtre à sable .....	52
Article 5 : Optimisation des conditions de traitement des margines par l'oxydant $K_3FE_xMn_yO_8$ .....	55
Article 6 : Traitements des margines par les procédés d'oxydation avancés.....	58
Article 7 : Valorisation des margines pour améliorer la qualité des sols dans les zones arides Tunisiennes.....	60
Conclusion.....	64
Références bibliographiques .....	65

# **Introduction générale**

La pollution des eaux, de l'air et des sols, accidentellement ou volontairement, par les activités industrielles, agricoles et systèmes d'urbanisations des processus démographique, constituent une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale.

En effet, au fur et à mesure que la population augmente et que l'industrialisation devient plus intense, le problème de la pollution s'aggrave [1]. L'industrie oléicole engendre l'huile d'olive comme produit principal, mais elle présente l'inconvénient de générer d'importantes quantités de sous produits. Il s'agit essentiellement des margines (effluent liquide) et des grignons d'olive (déchet solide) [2].

Les margines sont déversées dans la nature de manière incontrôlée sur les sols agricoles ou parfois stockées dans des bassins pour évaporation naturelle, exposant ainsi les systèmes eau-sol-plante à une pollution inéluctable. Les eaux sont exposées au problème d'eutrophisation et le sol se colmate causant ainsi la destruction de la faune et la flore [3].

Le traitement de ces effluents est devenu une double nécessité écologique et économique pour réduire leurs effets négatifs. Pour éliminer ou réduire la pollution causée par les margines, plusieurs techniques physico-chimiques et biologiques ont été développées et utilisées.

L'objectif de notre travail est d'étudier un déchet agricole qui est la margine d'olive, par des procédés physico-chimiques. Le document de ce mémoire est présenté selon le plan suivant et comprend trois chapitres :

**Le Chapitre 1** sera consacré à une synthèse bibliographique, il est composé de trois parties dont la première décrit les généralités sur l'olivier, la deuxième aborde les technologies de fabrication de l'huile d'olive et la troisième concerne les margines, compositions et impact sur l'environnement;

**Le Chapitre 2** énumérera les différentes techniques utilisées pour traiter les margines ainsi que leur valorisation ;

**Chapitre 3** portera sur l'étude de plusieurs articles relatifs aux traitements des margines par procédés physico-chimiques.

Enfin, dans la conclusion générale, nous tenons à mettre en avant les points importants apportés par notre travail.

## Chapitre I : Généralité sur les margines

### I.1. Introduction

Dans toutes les cultures, l'arbre a une signification symbolique extrêmement puissante. Dans l'antiquité, l'olivier était aussi un arbre sacré et un arbre fruitier, symbolique de vie, d'abondance et de paix. Il a une grande importance nutritionnelle, sociale, culturelle et l'un des principaux secteurs stratégiques de l'économie en générale et de l'agriculture en particulier [4].

Difficile d'imaginer un paysage méditerranéen sans olivier ! Il en est la figure emblématique et semble d'être façonné par son climat, il aime la chaleur de ses étés, la douceur de ses hivers et satisfait de ses maigres pluies. Mais il redoute le gel et l'humidité [5].

L'oléiculture fait partie de notre être méditerranéen et l'huile d'olive est le pilier de notre alimentation depuis des millénaires. L'olivier a étendu sa conquête un peu partout dans le monde. Mais d'après Breton C, Bervillé A [4] la plupart de la superficie mondiale dédiée à cette culture se trouve dans le bassin méditerranéen.

### I.2. Origine de la culture

Il est difficile de remonter exactement à l'origine de la culture des oliviers, étant donné qu'elle a suscité moins d'intérêt que celle des céréales [6].

L'origine de l'olivier a été le sujet de plusieurs débats, l'olivier a une origine très ancienne, son apparition et sa culture remonterait à la préhistoire [6].

L'olivier cultivé a pour origine incontestable l'Asie Mineure. Il va, au fil des conquêtes et des échanges progresser dans les pays du bassin méditerranéen. Se sont en fait les phéniciens, à partir du XV<sup>ème</sup> siècle av J.C, qui vont diffuser l'olivier dans les îles grecques, puis dans la péninsule ibérique [6].

A partir du VI<sup>ème</sup> siècle av.J.-C., la culture de l'olivier est étendue dans tout le bassin méditerranéen. Les romains cultivèrent l'olivier sur les territoires qu'ils occupaient et, lorsqu'ils atteignirent le nord de l'Afrique, les berbères savaient déjà greffés les oléastres [6].

Les romains ont permis l'extension des champs aux régions plus arides [6]. C'est à partir du XVI<sup>ème</sup> siècle que s'ouvre une nouvelle ère continue qui va conduire l'olivier à son extension maximale. Et au XIX<sup>ème</sup> siècle, lors de l'apogée de la démographie et la colonisation

européenne que l'oléiculture a vu un essor rapide en s'implantant dans des régions éloignées de son lieu d'origine comme l'Afrique du sud, Japon, l'Australie et la chine [6].

### I.3. Classification botanique

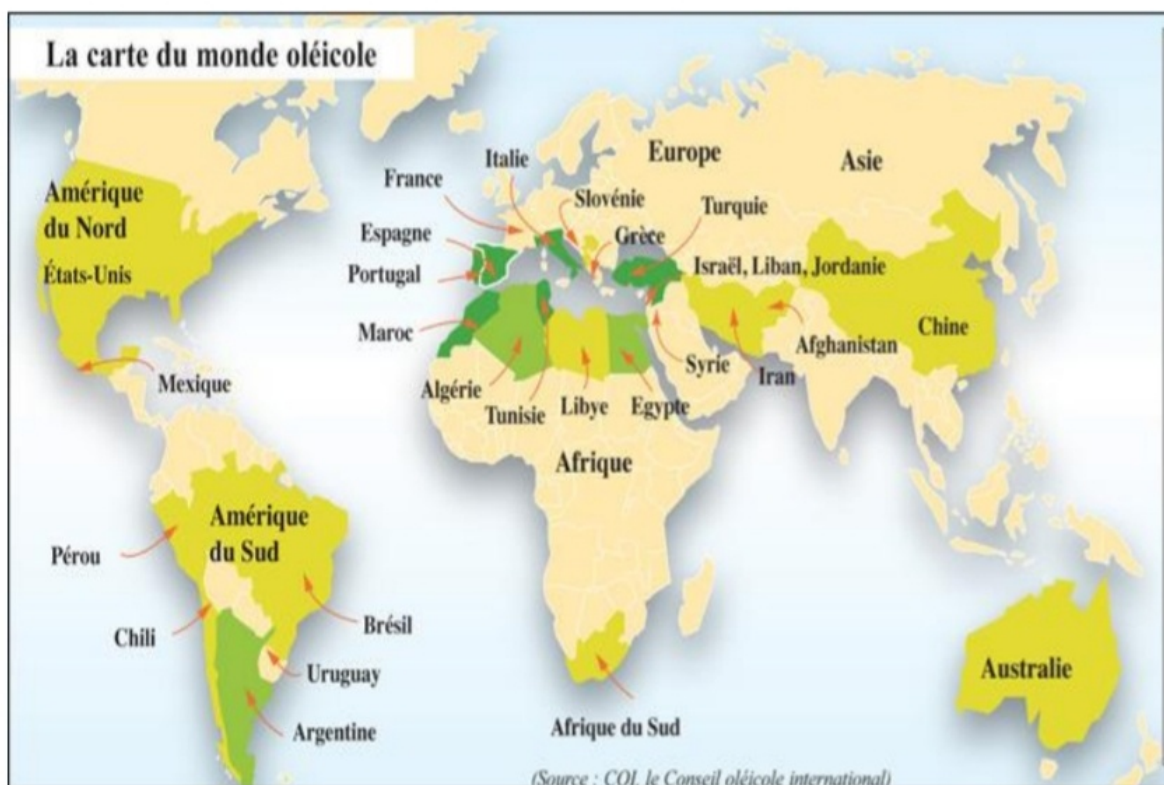
La classification botanique de l'arbre de l'olivier selon Cronquist (1981) [7] est la suivante :

- Règne : *Plantae*
- Sous-règne : *Tracheobionta*
- Division : *Magnoliophyta*
- Classe : *Magnoliopsida*
- Sous-classe : *Asteridae*
- Ordre : *Scrophulariales*
- Famille : *Oleaceae*
- Genre : *Olea*
- Espèce : *Olea europea L.*
- Sous-espèce : *Olea europea subsp europaea var. europaea*

### I.4. L'oléiculture dans le monde

L'olivier est cultivé dans toutes les régions du globe. Il se trouve dans les six continents : Europe, Asie, Amérique du sud, Amérique du nord, Afrique et l'Océanie (figure 1) [4].

Selon le conseil oléicole international (COI) [8], les principaux pays producteurs sont : l'Espagne, l'Italie, la Grèce, et la Turquie avec plus de 80% de la production moyenne

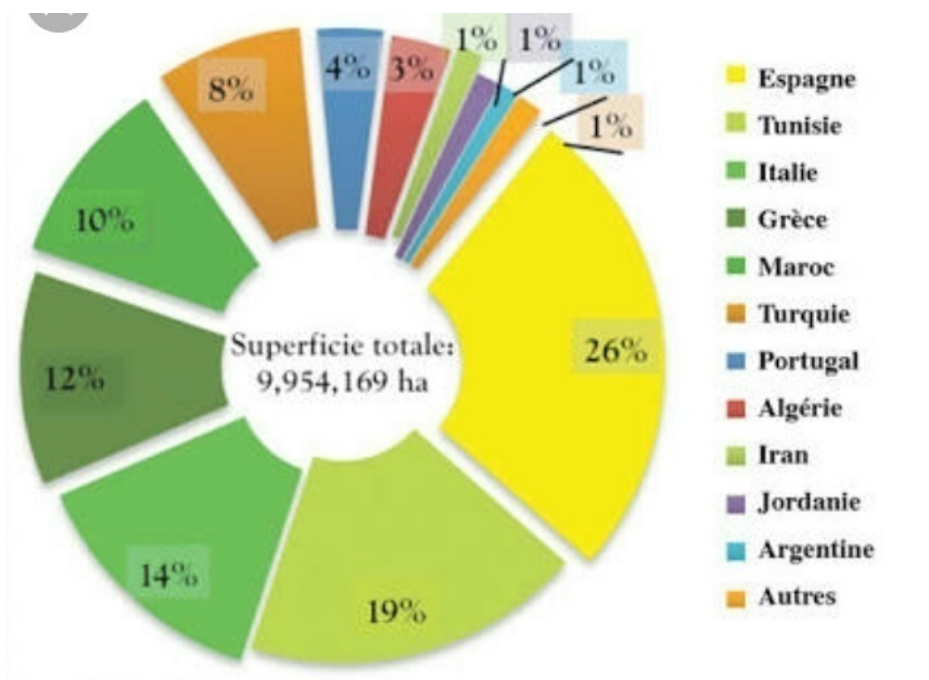


**Figure 1:** Répartition des producteurs d'huile d'olive dans le monde (association française de l'internationale d'olive 2012).

Les dernières statistiques connues (FAO, 2012) indiquent que le patrimoine oléicole mondial est composé de 930 millions de pieds d'arbres dont 840 sont localisés en méditerranée, ce qui représente plus de 90% de l'ensemble du verger oléicole mondial, les superficies occupées par ce verger sont de l'ordre de 10 millions d'hectares [9].

L'olivier est la 2<sup>ème</sup> plus importante culture fruitière et oléagineuse cultivée à travers le monde après le palmier à l'huile. Sa culture est liée à la région méditerranéenne où elle revêt une grande importance économique, sociale et écologique. En effet, 95 % des oliveraies mondiales se concentrent dans cette région assurant plus de 95 % de la production mondiale [10].

La figure 2 qui représente la répartition de la filière oléicole mondiale montre que l'Espagne reste largement en tête pour les surfaces oléicoles avec 2.58 millions d'hectares, devançant la Tunisie (1.84 million d'hectares), l'Italie (1.35 millions d'hectares), la Grèce (1.16 million) et le Maroc (1.02) million [11].



**Figure 2:** Répartition de la filière oléicole mondiale (2018)

Une quantification plus précise sur ces pays sélectionnés a été reportée sur le tableau 1.

**Tableau 1 :** Production mondiale d’huile d’olive dans les pays sélectionnés de 2015/2016 à 2017/2018 (en millier de tonnes métrique) [12].

Pays	2015/2016	2016/2017	2017/2018
Algérie	82	63	80
Argentine	22	38	44
Australie	20	21	21
Jordanie	30	20	25
Liban	23	25	23
Maroc	130	110	140
Syrie	110	110	100
Tunisie	140	100	280
Turquie	170	177	280
Autres	62	58	59
Etats- unis	14	15	16

### I.5. L’oléiculture en Algérie

L'olivier est l'arbre fruitier le plus cultivé en Algérie. Cette culture occupe une place très importante avec plus d'un tiers du verger arboricole algérien. Une diversité très importante caractérise cette espèce. L'oléiculture est la première richesse arboricole du pays [10].

L'Algérie fait partie des pays du pourtour méditerranéen dont le climat est le plus favorable à la culture de l'olivier. Elle se positionne après l'Espagne, l'Italie, la Grèce et la Tunisie, qui sont par ordre d'importance les plus gros producteurs au monde d'huile d'olive [13].

Le tableau 2 représente les diverses variétés de l'olivier en Algérie.

**Tableau 2** : Les variétés de l'olivier en Algérie [14]

Variétés	Aire de culture	Destination	Caractéristiques
<b>Sigoise</b>	Ouest algérien (Oran, Tlemcen)	Table + huile	Très estimée pour la conservation et l'huilerie, rendement élevé en huile, variété auto fertile.
<b>Chemlal</b>	Centre algérien Kabylie	Huile	Huile très apprécié. Résiste en culture sèche. Inconvénients : autostérile, floraison tardive.
<b>Azeradj</b>	Centre algérien	Table + huile	Très bon pollinisateur de chemlal
<b>Bouchouk La Fayette</b>	Centre algérien	Table + huile	Intéressante pour la région de Bougaa.
<b>Limli</b>	Est algérien	Huile	Variété conseillée dans région de Jijel à Sidi-Aich.
<b>Hamma De Constantine</b>	Est algérien	Table	Meilleure variété de la région constantinoise pour la conservation, nécessite des irrigations.
<b>Bouricha</b>	Est algérien (collo-oued el kebir)	Huile	Cultivée dans les régions à forte pluviométrie.
<b>Aberkane</b>	Kabylie	Table + huile	/
<b>Ferkani</b>	Tébessa, Aurès	Huile	Vigueur moyen. Résistante au froid et à la sécheresse, fruit moyen de forme allongée.

L'oléiculture est maintenue depuis longtemps dans les régions montagneuses. La filière oléicole de montagne est localisée principalement dans la région de Kabylie notamment la Wilaya de Bejaïa et Tizi-Ouzou. Cette dernière possède un verger oléicole et des capacités de production importantes qui font sa renommée, elle contient 37 variétés d'olives, avec trois principales reconnues par l'office oléicole international (chemlal, Azeradj et Lemli). La répartition de l'olivier en Algérie est présentée dans le tableau 3.

**Tableau 3:** Superficie oléicole nationale par grande région [9]

Zones	Wilaya	Superficie Occupée (ha)	%	Olivier en masse (Nbre)	Olivier en isolé (Nbre)
Centre	Bejaia	51 874	13.53	4 031 385	429 097
	Tizi-Ouzou	34 315	9	3 289 352	255 282
	Bouira	34 245	8.93	3 145 575	278 900
	Boumerdes	7 455	1.94	662 985	82 465
<b>Totale</b>		<b>127 889</b>	<b>33.4</b>	<b>11 129 297</b>	<b>1 045 744</b>
Est	B.B.Arreridj	23 885	6.23	2 099 310	76 180
	Sétif	19 409	5.06	1 884 787	346 660
	Jijel	14 183	3.7	1 223 470	293 628
	Skikda	10 624	2.77	1 098 817	384 257
	Mila	9 947	2.59	793 549	201 157
<b>Totale</b>		<b>78 048</b>	<b>20.35</b>	<b>7 099 927</b>	<b>1 301 882</b>
Ouest	S.B.Abbes	6 784	1.76	759 363	249 289
	Mascara	13 014	2.39	1 512 700	139 650
	Relizane	9 926	2.59	1 474 130	57 570
	Tlemcen	8 939	2.33	1 097 160	241 280
	Mostaganem	7 593	1.98	1 018 400	200 040
	Saida	3 812	0.99	437 030	27 625
<b>Totale</b>		<b>50 032</b>	<b>13.05</b>	<b>6 298 783</b>	<b>915 454</b>
<b>Autres wilaya</b>		<b>127 474</b>	<b>33.25</b>	<b>20 136 326</b>	<b>2 442 577</b>
<b>Totale Algérie</b>		<b>383 443</b>	<b>100</b>	<b>44 664 333</b>	<b>5 705 657</b>

En termes de production nationale d'olives, l'oléiculture connaît des variations importantes d'une année à l'autre, dues à divers facteurs tels que la productivité alternante caractéristique de certaines variétés, la pluviométrie, les incendies de forêts dans certaines régions du pays et les pratiques culturelles.

C'est en Kabylie que l'on consomme le plus d'huile d'olive à l'évidence, la cuisine de cette région est à base d'huile d'olive exclusivement. Elle avoisinerait les 30 litres par personne voire plus, selon les estimations des professionnels de la région de Tazmalt.

Le tableau ci-dessous représente les statistiques sur la culture oléicole de la wilaya de Tizi-Ouzou.

**Tableau 4:** Statistiques sur la culture oléicole de la wilaya de Tizi-Ouzou. (Direction des services agricole).

Année	Superficie occupée (ha)	Oliviers cultivés (Nombre)	Production d'olives pour l'huile (qx)	Huile (qx)	Margine (hl)	Grignons (qx)
1999/2000	30 595.75	2 995 800	254 524	44 554	/	/
2000/2001	30 750	3 011 900	49 8497	82 740	/	/
2001/2002	31 178	3 029 664	9 9196	16 874	/	/
2002/2003	31 789	3 101 890	348 000	59 300	/	/
2003/2004	31 789	3 101 890	468 827	81 698.54	/	/
2004/2005	32 276.73	3 150 690	433 033	77 686	/	/
2005/2006	32 447.83	3 176 490	356 800	63 644	/	/
2006/2007	32 650.04	3 196 430	290 600	59 838	/	/
2007/2008	32 838	3 215 289	263 941	41 455.66	/	/
2008/2009	32 971.41	3 228 567	743 120	135 423.52	/	/
2009/2010	33 027.08	3 256 316	204 000	33 807	/	/
2010/2011	32 888.80	3 242 605	821 760	143 566	/	/
2011/2012	33 104.80	3 265 751	179 231	32 280	/	/
2012/2013	33 722	3 386 639	506 637	90 356	/	/
2013/2014	34 315	3 544 634	288 000	49 000	/	/
2014/2015	36 290.00	4 174 014	534 642	/	177 815.95	209 686
2015/2016	38 600	4 405 888	429 207	8 866	169 900	146 780
2017/2018	38 650	4 205 802	760 500	19 373.70	270 005.90	267 774.66
2018/2019	38 826.01	4 978 747	504 208	10 236	213 088.40	174 227
2019/2020	38 861.56	4 462 228	107 053	19 876.15	413 304	440 303

## I.6. Technologie de fabrication de l'huile d'olive

L'huile d'olive est le produit méditerranéen par excellence. On la retrouve à travers l'histoire depuis la civilisation grecque jusqu'à nos jours [5].

La technique d'extraction de l'huile d'olive date de l'antiquité. Elle n'a pas connu de grands changements même si elle a évolué au fil des siècles, le principe de base est resté toujours le même, malgré les multiples innovations du matériel qui se sont succédé jusqu'à l'ère moderne la production industrielle n'a pas éradiqué la méthode artisanale. Elle demeure toujours une opération purement mécanique ce qui veut dire que le produit final est du pur jus de fruit qui n'a subi aucune transformation chimique [1].

L'opération d'extraction d'huile d'olive passe par plusieurs étapes : [5]

### I.6.1. Opération préliminaires

**a) Nettoyage, triage, calibrage :** Juste après la récolte les olives fraîches arrivent au moulin. Lors d'un premier tri les feuilles sont séparées des olives, grâce à un système mécanique (machine munie d'une ventilation), le reste des branches est ensuite éliminé et les olives sont désormais prêtes à être nettoyées. Un lavage intensif est nécessaire pour enlever les résidus de la terre, du sable ou de toutes autres impuretés.

**b) broyage :** Après le nettoyage, les olives sont ensuite acheminées vers un broyeur. Cette opération permet de former une pâte où se mélangent, jus, pulpes et noyaux broyés.

**c) malaxage :** il libère ensuite toute la matière grasse de la pulpe. Un long pétrissage favorise l'apparition de grosses gouttes d'huile flottant à la surface. La pâte ainsi formée se compose de matières solides et de liquides où se mélangent eau et huile.

#### **d) Séparation des phases**

Il existe deux opérations :

##### **d.1. Séparation des phases liquide-liquide :**

C'est par une simple décantation ou par centrifugation que se fait la séparation entre la phase aqueuse et la phase huileuse. Elle est basée sur la différence de densité entre l'huile d'olive et l'eau de végétation [16].

##### **d.2. Séparation des phases liquide-solide**

Son objectif est la séparation de la phase solide (grignon) de la phase liquide (eau de végétation ou l'huile). Ce processus peut être réalisé de deux façons : par presse ou par centrifugation horizontale [17].

## **I.6.2. Procédés d'extraction d'huiles d'olives**

### **I.6.2.1. Système classique**

L'extraction par pression, c'est la méthode ancienne qui sépare le mout d'huile du grignon par une filtration sous l'effet de la pression. A l'origine la pâte était placée dans des doubles disques de fibre de coco tressée, reliées par le bord extérieur et percés au centre, appelé « scourtins ». Le mout d'huile se sépare de la fraction solide et s'écoule du système drainant le long des parois et le long de l'aiguille et est recueilli sur le plateau [17].

Une fois l'extraction terminée, la pile est démontée et les grignons sont retirés des scourtins. Après décantation, l'huile pressée à froid est extraite. La quantité d'olive traitées est 250 à 300 Kg en une durée moyenne de 1heure [17].

### **I.6.2.2. Système discontinu par presse**

Le principe reste le même aujourd'hui, mais les scourtins ont été remplacés par d'autres disques qui ne sont pas reliés entre eux par le bord extérieure. Le système de presse manuelle a également été remplacé par un système hydraulique plus puissant [18]. La durée totale de l'opération de pressage réalisée en une seule fois, varie entre 45 à 60 min [18].

### **I.6.2.3. Système continu ou par centrifugation à 3 phases**

Les centrifugeuses horizontales à 3 phases ont été les premières à être développées (1970). Ces installations d'extraction par centrifugation sont dites de 3 phases car elles séparent: les grignons, l'huile avec un peu d'eau, les margines avec un peu d'huile [18].

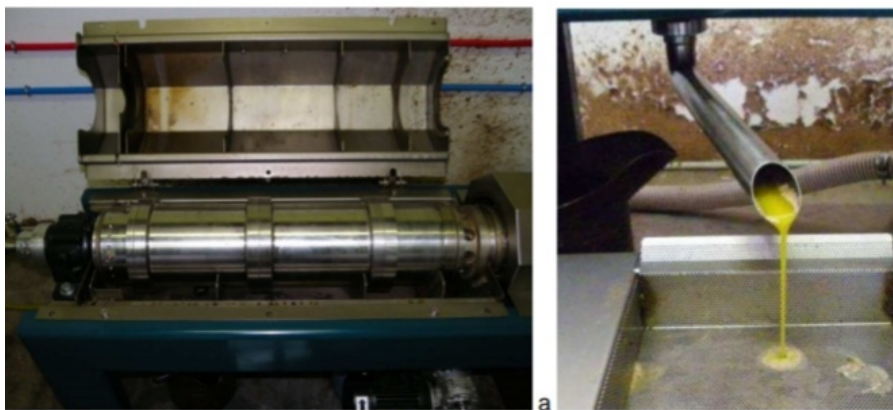


**Figure 3:** sortie d'une centrifugeuse 3 phases, à droite les grignons humides, à gauche l'émulsion huile/eau [17].

L'introduction de ces installations « continues » a permis de réduire les coûts de transformation et la durée de stockage des olives. Le principal inconvénient de ce système est qu'il requiert un ajout d'eau pour fonctionner [18].

#### I.6.2.4. Système continu à 2 phases

Les avancées technologiques ont développées des centrifugeuses horizontales à 2 phases (huile et grignons). L'intérêt de ce système est qu'aucune étape supplémentaire n'est requise après centrifugation, lorsque l'appareil est réglé, l'huile d'olive sera directement séparée des grignons humides [19].



**Figure 4 :** (a) système à 2 phases ouvert, (b) huile d'olive à la sortie du système [17]

Ce procédé continu d'extraction des huiles à deux phases ne nécessite pas l'adjonction d'eau pour la séparation des phases huileuses et solide contenant les grignons et les margines. Il se caractérise par sa capacité de traitement qui est élevée (jusqu'à 100 tonne d'olives/jour).

Parce qu'il ne nécessite pas d'eau tiède pour la dilution de la pâte, le décanteur à 2 phases est plus respectueux de l'environnement.

Tous les processus d'extraction de l'huile d'olive sont regroupés dans la figure 5.

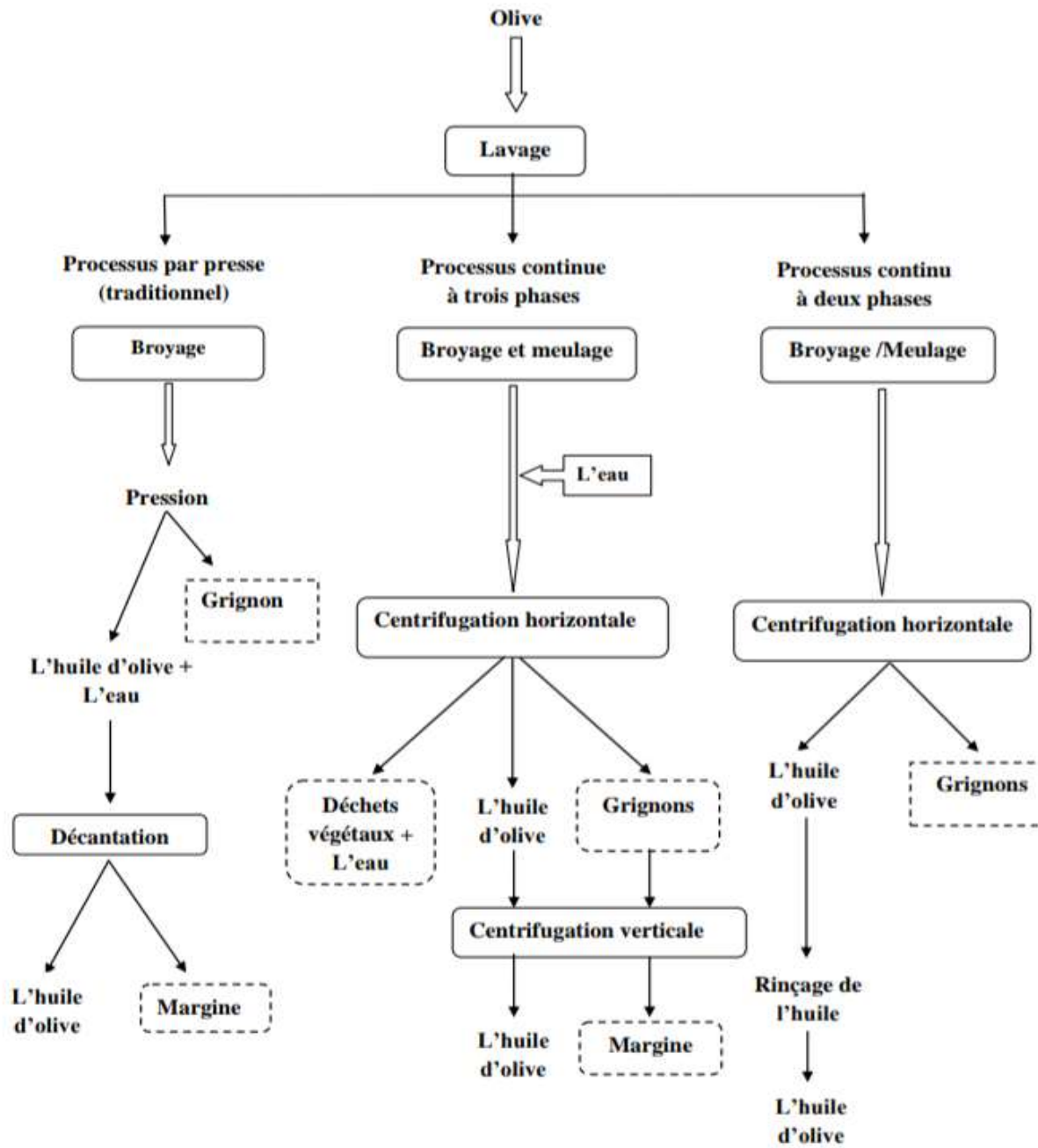


Figure 5 : Principaux processus d'extraction de l'huile d'olive

## **I.7. Généralités sur les margines**

### **I.7.1. Sous produits de l'oléiculture**

L'opération d'extraction d'huile d'olive nécessite de grandes quantités d'eau, par conséquent elle engendre des quantités importantes de déchets solides (grignons d'olive) et liquide (margines). Ces quantités sont variables, allant de 400 à 500 L/t d'olive pour les unités traditionnelles et une tonne de margine par tonne d'olive pour les unités moderne [20].

### **I.7.2. Définition des margines**

Les margines appelées aussi eau de végétation, constituent les rejets des moulins à l'huile d'olive. Ces effluents sont des eaux usées de couleur brune à brun rougeâtre, d'aspect trouble, très acide (pH compris entre 4.5 et 5.2), très saline (conductivité électrique située entre 8 et 16 mS/cm due surtout aux ions potassium, chlorure, calcium et magnésium) à cause du salage des olives lors de leurs conservation. Ces effluents présentent un grand pouvoir polluant des cours d'eau, dû surtout à leur couleur et leur concentration élevée en matière organique et en polyphénols [21]. La margine est caractérisée par des niveaux élevés de DCO et DBO qui peuvent atteindre respectivement 200 g/L et 100 g/L [22].

### **I.7.3. Origine des margines**

L'ensemble de déchets liquides qu'on appelle typiquement « les margines » est constitué en fonction du système de séparation utilisé dans l'opération d'extraction, à savoir :

- Eaux de lavage du fruit : la quantité utilisée varie entre 80 et 120 litres par tonnes d'olive et qui dépend du type de produit qui arrive de la campagne. Elles sont constituées de particules de poussières ou de terre, ainsi que des petites quantités de matière grasse issus du fruit plus au moins abîmés. Ces eaux sont facilement recyclables par simple opération de décantation et/ou de filtrage en raison de leur faible contenu organique [23].
- Eaux de rinçage des trémies de stockage
- Eaux de végétation de l'olive elle-même, tel que, 40 à 50 % d'eau provient du fruit d'olive [23].
- Eaux ajoutée au cours du malaxage [23].
- Eau de nettoyage d'huile : se sont les eaux issues de la dernière centrifugation de l'huile où on ajoute des proportions d'eau chaude. Elles représentent l'ensemble des déchets aqueux contenu dans l'huile d'extraction et de l'eau chaude ajoutée [23].

## I.7.4. Composition chimique des margines

### I.7.4.1. Fraction minérale

Les margines se composent de quantités significatives de sels minéraux (tableau 5). Une proportion de 80 % de ces sels sont solubles tel que les phosphates, les sulfates et les chlorure. Les 20 % qui restent sont insoluble (carbonate et silicate) [24].

**Tableau 5:** composition minérale des margines [24]

Paramètres	Valeurs (g/l)
Chlorures	0.56-1.25
Magnésium	0.65-1.05
Calcium	0.71-2.3
Sodium	1.15-1.31
Potassium	4.37-7.5
Phosphore	0.08-0.32
Matière minérale	12.05-23.7
Carbone	1.27-3.74

### I.7.4.2. Fraction organique

La fraction organique des margines a une composition très complexe et hétérogène, de nature et concentration très différentes.

➤ **Les glucides** : ils jouent un rôle important dans la texture des olives. Selon Hamdi, (1993) [27] la teneur en sucre oscille entre 2 à 8 % du poids de la pulpe fraîche.

Les glucides rencontrés contiennent principalement des composés ligno-cellulosique et des pectines qui représentent respectivement 3 % et 0.6 % [25].

Les sucres représentent entre 4.1 et 4.8 % du poids total des margines pouvant se répartir comme suit : arabinose, (62-71%), galactose (17-25 %), rhamnose (2-3%), Xylose (12%), glucose (1%) [25].

➤ **Les composés azotés** : les margines présentent une partie azotée constituée principalement par des protéines dont la teneur est de l'ordre de 1.2 à 2.4 %. Tous les acides aminés ont été identifiés dans les margines. Les plus abondants sont l'acide aspartique, l'acide glutamique et l'arginine. Les principaux acides organiques rencontrés sont les acides formiques, oxalique, lactique, oléique [19].

- **Les vitamines:** les vitamines sont définies comme un groupe de composés organique. Plusieurs vitamines ont été identifiés dans les margines en particulier la vitamine « D » dont la concentration est d'une valeur de 124 mg/Kg, de teneur qui peut être exploité à l'échelle industrielle [26].
- **L'huile:** La concentration d'huile résiduelle contenue dans les margines est très variable selon le procédé d'extraction utilisé. Elle varie entre 0,02 et 1% (v/v). L'acide oléique est l'acide gras le plus abondant avec un pourcentage de 65% par rapport à la totalité d'huile [26].
- **Les acides organique:** Les principaux acides organiques rencontrés dans les margines sont les acides : fumarique, glycérique, lactique, malique et malonique. Leur proportion varie entre 0,5 et 1,5% [26].
- **Les composés phénoliques:** c'est une vaste classe de substances organiques cycliques très variées. Dans les margines, les composés phénoliques ont une structure variable. Ils proviennent de l'hydrolyse enzymatique des glucides et des esters de la pulpe d'olive au cours du processus d'extraction.

Leur solubilité dans l'huile est cependant bien inférieur à celle dans les eaux de végétation, ce qui explique leur concentration élevée dans les margines. En générale, la teneur en composés phénoliques varie entre 2 et 6 g/l et elle peut même dépasser les 9 g/l [16].

La composition chimique des margines est représentée dans le tableau 6.

**Tableau 6 :** composition chimique des margines [27].

Composant	Teneur en eau %
Eau	83-88%
Matières organiques	10.5-15 %
Matières minérales	1.5-2 %
Matières azotée totales	1.25-2.4%
Matières grasse	0.03-1%
Polyphénols	1.0-1.5%

### **I.7.5. Caractéristiques des margines**

#### **I.7.5.1. Les facteurs influençant sur la qualité et la quantité des margines**

La qualité physico-chimique et la quantité des margines dépendent de l'opération d'extraction de l'huile d'olive. Elles sont aussi influencées par la variété d'olives, la saison de cueillette ; le taux de maturation des fruits, les conditions climatiques, la nature du sol et les pratiques agronomiques de culture et de récolte [28].

#### **I.7.5.2. Caractéristiques physico-chimiques des margines**

Les margines présentent une composition chimique très complexe et hétérogène. Elles contiennent une variété de composés organiques et minéraux, de nature et de concentration très différentes. Elles sont caractérisées par :

**a. L'acidité** : les margines sont très acide, leur pH varie entre 4.5 et 5.2 [20].

**b. La conductivité électrique** : elle est étroitement liée à la concentration des substances dissoutes (chlorure, sodium) et leurs nature. Dans le cas des margines les valeurs de la conductivité varient entre (8 et 16 mS/cm) [20].

**c. La demande chimique en oxygène (DCO)** : représente la quantité d'oxygène pour l'oxydation complète des matières organique des margines. Ces dernières ont un pouvoir polluant trop élevé avec une DCO variant entre 100 à 220 g d'O<sub>2</sub>/l [22].

#### **I.7.5.3. Caractéristiques biologiques**

Les effluents d'huilerie d'olive se caractérisent par une DBO<sub>5</sub> d'environ 100 g/l [22]. Dans ces derniers, seuls quelques micro-organismes arrivent à se développer, Ce sont essentiellement des levures et des moisissures. Toutefois, il y a absence de micro-organisme pathogène. Les levures et les champignons se développent mieux que les bactéries. Ces micro-organismes supportent la salinité élevée et le pH acide caractéristiques de ces effluents et résistent plus que les bactéries aux substances phénoliques [29].

## **I.8. Impact des margines sur l'environnement**

Les margines posent un sérieux problème de contamination pour tout les pays oléicoles. 25 à 40 millions de m<sup>3</sup> de margines sont produites annuellement, dont 90 % sont localisés dans le bassin méditerranéen et déversés dans la nature sans traitement préalable. De plus, les nouveaux systèmes d'extraction de l'huile (centrifugation) multiplient par 3 la quantité d'eau utilisée et donc de margine [23].

Sachant qu'un habitant correspond environ à 54 g de DBO<sub>5</sub> par jours, 1 m<sup>3</sup> de margine équivalent à la pollution engendré par 1200 habitant. L'impact des margines sur l'environnement se caractérise par l'effet des margines sur les différents compartiments de l'environnement.

### **I.8.1. Pollution du sol :**

La forte acidité des effluents a un impact négatif sur le sol et ses constituants. La microflore bactérienne du sol peut être détruite suite à l'acidification du milieu.

En effet, épandues sur les sols, les margines diminuent la qualité de ces derniers. Les substances toxiques contenues dans ces eaux se fixent dans les sols. Certaines de ces substances telles que les phénols à forte concentration peuvent inhiber l'activité microbienne du sol ainsi que la germination des plantes [30].

Par ailleurs, le caractère visqueux des margines entraines la formation d'un dépôt huileux sur le sol et provoque son imperméabilisation en premier stade et son asphyxie par la suite [30].

### **I.8.2. Pollution de l'air :**

La décharge des margines dans les bassins d'évaporation à ciel ouvert, sur les terres ou dans les eaux naturelles génère des processus de fermentation et l'émission de plusieurs gaz, notamment le méthane, le dioxyde de carbone et le sulfure d'hydrogène. Ce qui conduits au dégagement d'odeurs désagréables [31].

### **I.8.3. Pollution des eaux :**

Les margines sont peu dégradables à cause des substances phytotoxiques et antimicrobiennes (phénols, acide gras volatiles, insecticides ....etc.) qu'elles contiennent. Les margines sont plus souvent rejetées dans des récepteurs naturels, des cours d'eau, sans aucun traitement préalable et nuisent fortement à la qualité de ces eaux de surface.

La très forte charge en matières organiques empêche ces eaux de s'auto-épurer et la pollution peut s'étendre sur de très longues distances [30].

Les concentrations de phénol existant dans les margines constituent à elles seules un risque important quant à la pollution des nappes souterraines suite aux déversements de ces dernières dans les oueds, milieu favorable à une alimentation directe de la nappe [30]. Les eaux souterraines peuvent ainsi être polluées, ce qui affecte la qualité de l'eau potable.

Les margines étant très riches en éléments azotés, peuvent causer aussi une pollution par les nitrates des nappes situées dans la zone ou à proximité d'une zone d'épandage [30].

## Chapitre 2 : Traitements et Valorisation des margines

### II.1. Traitement des margines

Les margines constituent une source d'inquiétude, leur haut pouvoir polluant à lui seul oblige à mener une gestion adéquate pour prévenir l'impact potentiel négatif sur le milieu récepteur. Jusqu'à nos jours, le traitement des margines constitue un problème complexe vu la qualité et la quantité des substances chimiques qu'elles renferment. Donc l'application d'un traitement simple s'avère insuffisant [32].

Dans la littérature, on rencontre de multiples procédures de traitement des margines. Le choix du système de traitement approprié est lié à plusieurs facteurs locaux, à savoir le système utilisé pour l'extraction de l'huile, la possibilité de stockage et le rapport entre la charge produite par les huileries et la population locale.

Toutefois, les procédés de traitement envisageables pour l'élimination de la charge polluante des margines peuvent être classés physiques, chimiques et biologiques. Ils peuvent être utilisés seuls ou combinés.

#### II.1.1. Procédés physiques

##### II.1.1.1. Traitement thermique

###### II.1.1.1.1. Evaporation naturelle

Elle consiste en une évaporation naturelle favorisée par le degré d'ensoleillement, l'humidité de l'air et la vitesse du vent [19]. Cette méthode a été la première utilisée en Espagne par la direction générale de l'environnement en 1980. C'est le mode d'élimination le moins coûteux dans des conditions favorables pour les pays méditerranéens [24].

Ce procédé consiste à stocker les margines dans des bassins de faible profondeur, elles sont ensuite séchées pendant plusieurs semaines selon les conditions climatiques. Une série de phénomènes biologiques interviennent pour dégrader la matière organique. Les agents de cette dégradation sont surtout des bactéries Gram négatif et des levures qui se trouvent à l'origine dans les olives, il s'agit d'un phénomène d'autoépuration capable de réduire la DBO<sub>5</sub> à moitié en 2 mois [33].

Les caractéristiques de ces bassins sont généralement les suivantes : [34]

- Profondeur de 60-70 cm et, en tout cas, non supérieure à 1,50 m, pour assurer une évaporation totale avant la campagne oléicole suivante.
- Leur capacité est fonction de la capacité de production des huileries qui s'en servent (300 à 70 000 m<sup>3</sup>).
- Imperméabilisation avec des lames en matière plastique (géomembrane) et avec un fond bétonné ou argileux.
- Emplacement éloigné des zones urbaines ou passantes.
- Clôture périmétrale pour des raisons de sécurité.

Les travaux de Cabello et al. [35] ont montré qu'au cours de ces processus, une série de modification est observée. Elle se manifeste par :

- Une faible variation des microorganismes dépendant de la température ambiante et de la profondeur des bassins ;
- Une diminution de la matière organique n'intervient que pendant le premier mois du séjour ;
- Une légère modification du pH.

D'autres critères ont été signalés par Balice et al [36] notamment une diminution progressive de la quantité de matières organiques solubles tel que : les tannins. Par contre, la quantité des MES décroît rapidement durant les deux premiers mois du stockage.

Parmi les avantages de ce procédé est la simplicité de sa construction et même le suivi et l'entretien ne nécessitant pas une main-d'œuvre qualifiée.

Cependant, il s'est avéré que ce système présente plusieurs inconvénients : [37]

- Problème d'esthétique et odeurs nauséabondes ;
- Grande superficie ;
- Problème de transport ;
- Faible biodégradation ;
- Formation d'une pellicule lipidique étanche à la surface qui entrave la pénétration de la lumière et limite l'évaporation naturelle jusqu'à 50 %.

### II.1.1.1.2. Evaporation Forcée

Des essais d'évaporation forcée ont été réalisées en Tunisie entre l'office nationale de l'assainissement et l'école des ingénieurs de Sfax. A partir des bassins de stockage des effluents, les margines sont pompées puis projetées par des asperseurs sur des panneaux juxtaposés, ayant une importante surface d'échange avec l'air.

Lors de son passage sur les panneaux sous forme de film mince, une grande partie de l'eau contenue dans les margines devrait s'évaporer. La partie restante s'écoule et rejoint le bassin pour être pompée de nouveau sur les panneaux. Il est à signaler que ce type de traitement a été testé en France sur les effluents vinicoles. Une opération pilote a été réalisée sur le site des lagunes de Mèze dans la région du Languedoc-Roussillon [30].

Cette méthode a l'avantage d'utiliser une superficie réduite des bassins d'évaporation, en revanche les huiles et les graisses sont récupérées manuellement [37].

Du point de vue économique ces procédés sont coûteux et ne résolvent pas bien, non seulement le problème des sédiments de fond, mais aussi les émissions atmosphériques, en plus des coûts de maintenances qui sont élevés [24].

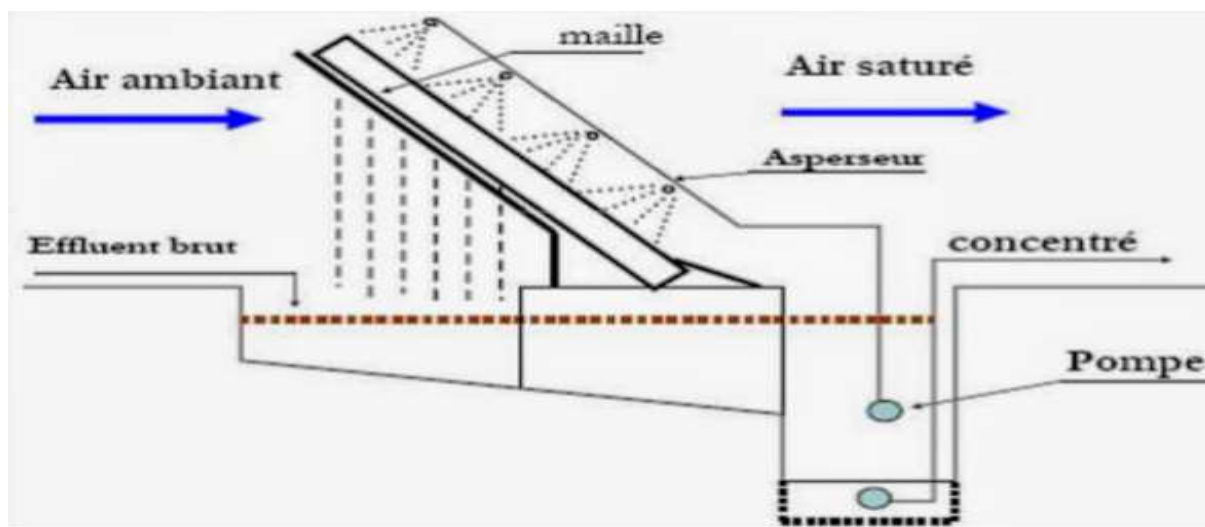


Figure 6: schéma explicatif de l'évaporation forcée

### II.1.1.1.3. Distillation

La technique de distillation des margines a été réalisée sur une installation pilote par l'office national d'assainissement de Sfax (Tunisie), après plusieurs essais au laboratoire. Le procédé adopté est celui de la distillation étagée avec une circulation naturelle pour les deux premiers étages et une circulation forcée pour le troisième. Le taux d'abattement de la demande chimique en oxygène (DCO) pour les trois étages était de 90%. Cependant, le

distillat a une DCO de 10 g d'O<sub>2</sub>/l et le condensât contient des concentrations appréciables en composés volatiles. Par conséquent, un traitement complémentaire du distillat, est nécessaire avant son rejet ou sa réutilisation en irrigation.

Les effluents d'huileries d'olive peuvent être concentrés à l'aide d'un distillateur. Ce processus permet de réduire le volume de ces effluents et le résidu peut être utilisé comme combustible pour chauffer le distillateur ou comme fertilisant en l'agriculture. L'eau condensée peut être réutilisée après une épuration adéquate [32].

En conclusion, il s'est avéré que le procédé de distillation étagé a donné d'excellents résultats au niveau de l'épuration. Puisqu'il permet de réduire considérablement la DCO initiale. Toutefois, des problèmes d'exploitation ont été identifiés lors de ces essais, il fut constaté que des phénomènes d'incrustation se produisaient sur les surfaces d'échange de chaleur en contact avec les margines ou leurs différents constituants. Ainsi, l'exploitant sera toujours amené à procéder d'une manière fréquente à des opérations de décapage [30].

Des problèmes de corrosion ont été également constatés dus aux teneurs élevées en chlorure combinées à une valeur faible de pH. Au vu de ces problèmes il ressort clairement qu'une installation à l'échelle industrielle basée sur le principe de la distillation, serait une installation très sophistiquée faisant l'objet en permanence d'une conduite et d'un entretien requérant, un personnel hautement qualifié et des frais d'exploitation élevés [30].

#### **II.1.1.2. Procédés membranaires**

Les procédés à membranes s'emploient souvent dans le traitement de certains liquides résiduels. Ce procédé se base sur l'utilisation de filtration pour séparer la phase dissoute de la phase liquide suivant la taille des particules et leurs charges électriques. On peut citer : l'ultrafiltration(UF), la nanofiltration (NF) et l'osmose inverse (OI) [38].

##### **II.1.1.2.1. L'ultrafiltration**

L'ultrafiltration est un procédé physique de séparation soluté/solvant sur membrane qui s'applique aux solutions aqueuses, sous l'action d'une force hydrostatique n'excédant généralement pas quelques bars. Cette différence de pression assure le tri des divers solutés, par tamisage moléculaire. La taille des molécules retenues par l'ultrafiltration va de 0.002 à 0.1 μ selon la membrane choisie. L'ultrafiltration est un traitement adapté aux margines qui sont très chargées [39].

Dans le but de traiter les margines, Yahiaoui et al [39] ont traité une margine qui présentait une DCO de l'ordre de 28 g d'O<sub>2</sub>/l, par ultrafiltration comme prétraitement. Ils ont aboutit à un perméat d'une DCO de l'ordre de 1011 mg d'O<sub>2</sub>/l.

#### **II.1.1.2.2. La nanofiltration**

Dans la dernière décennie, les techniques de la nanofiltration (NF) ont été de plus en plus mis en œuvre dans les processus de traitement de l'eau : comme les eaux souterraines et les eaux de surface, le dessalement de l'eau saumâtre et l'eau de mer, la décontamination des eaux usées de nature très diverse, y compris la cokéfaction, les stations de lavage des industries de textile et de la tannerie, de pâtes et des papiers, de l'industrie pharmaceutique et agro-alimentaire comme les produits laitiers, la tomate et l'huile d'olive, entre autres [37].

Ochando-Pulido et Stoller [44] ont utilisé la théorie du flux limite pour modéliser la performance de la nanofiltration (NF) dans le traitement des effluents issus du processus d'extraction de l'huile d'olive en deux phases, en particulier les margines et les eaux de lavage des olives. Les résultats obtenus à partir des expériences de pression cyclable présentent un motif de flux limite avec un très faible encrassement à long terme pour toutes les charges analysées. En fin, les limites standards pour la réutilisation des effluents traités à des fins d'irrigation ont été atteints (DCO inférieure à 1500 mg d'O<sub>2</sub>/L) [40].

#### **II.1.1.2.3. L'osmose inverse**

L'osmose inverse permet de séparer une solution en deux phases: l'une concentrée et l'autre diluée sous une pression allant jusqu'à 80 bars. Des essais de traitement des margines ont été réalisés par cette technique, les résultats obtenus ont montré que celles-ci étaient limpides et incolores (Ranalli. 1991a) [41]. Ces deux procédés (ultrafiltration et osmose inverse) permettent d'éliminer 100% de la DCO initiale. En revanche, ils nécessitent un prétraitement, une demande énergétique élevée, et une altération rapide des membranes utilisées Drouiche et al. [37].

## II.1.2. Procédés chimiques

### II.1.2.1. Procédé électrochimique

L'électrochimie a prouvé son efficacité pour le traitement des effluents chargés en matière organique, soit sous forme d'un prétraitement pour transformer les composés réfractaires en produits biodégradables, soit en traitement final pour minéraliser complètement les composés organiques.

Sbaï et Loukli [42] ont fait appel à l'électrochimie comme traitement de raffinage des margines après le procédé de coagulation-floculation (comme prétraitement). Ce traitement électrochimique a permis d'atteindre un taux de réduction de la coloration de l'ordre de 86 %, 30 % DCO, 54 % de polyphénols et 41 % de turbidité.

Ces valeurs étaient de 42 % de DCO, 58 % de MES, 22 % de polyphénols, 83 % de turbidité et 42 % de coloration juste après le prétraitement par coagulation-floculation [42].

Les mêmes auteurs ont utilisés des margines diluées 25 fois dans le même contexte (c'est-à-dire un traitement par électrolyse à l'aide d'un réacteur électrochimique). Ils ont réussi à atteindre en 7 h d'électrolyse une réduction de la couleur de 70 %, de la DCO 68 de %, des polyphénols 70 % et 97 % de turbidité [21].

## II.1.3. Procédés physico-chimique

### II.1.3.1. Coagulation-floculation

La coagulation est l'une des méthodes les plus efficaces pour éliminer les matières organiques en suspension. Elle consiste à traiter les margines avec les produits tensio-actifs ou certains coagulant [42].

Plusieurs auteurs ont testés les techniques de coagulation-floculation en utilisant différent coagulant, tel que le sulfate d'aluminium  $Al_2(SO_4)_3$ , le chlorure ferrique  $FeCl_3$ , le sulfate ferrique  $Fe_2(SO_4)_3$  et la chaux  $Ca(OH)_2$  [42].

Les tests de coagulation-floculation réalisés par Achak et al [20] ont montré que l'application de sulfate d'aluminium (1,5 g/L) provoque l'élimination des polyphénols de l'ordre de (23 %), des MES (24 %) et de la couleur (15 %). L'application de la chaux à une dose de 20 g/L par ces mêmes chercheurs a entraîné une réduction de DCO (43 %), MES (50 %) et une élimination importante des polyphénols (75 %) [42].

### II.1.3.2. L'électrocoagulation

L'électrocoagulation est une technique dérivée de la coagulation-floculation. Son avantage est qu'elle permet de générer, *in situ*, des cations métalliques pouvant assurer la déstabilisation électrostatique à pH acide ou neutre [43]. Ces derniers sont nécessaires à la formation d'ions complexes dont les polluants organiques sont englobés. Le passage du courant électrique dans l'eau permet la dissolution des anodes. Le gaz formé entraîne à la surface les particules de matière en suspension provoquant ainsi le phénomène de flottation [40].

Rais et al. [3] ont étudié la faisabilité de traitement des margines par électrocoagulation. Ils ont obtenu des réductions de couleur et de charge polluante globale (14 % de polyphénols, 99.7% du phosphore, 95.8 % du potassium et 37 % du sodium) ce qui explique la réduction de la matière minérale et de la conductivité électrique environ (85.7 %) ils ont également obtenu une élimination de 92 % de la matière organique non biodégradable.

Une étude du procédé d'électrocoagulation d'une margine provenant d'une unité de production d'huile d'olive au Maroc a été réalisée par Hanafi et al [43]. Les valeurs optimales du pH, du temps d'électrolyse et du courant imposé ont été évaluées respectivement à 7 unités de pH, 15 min de traitement et 0.5 A. Dans ces conditions ils ont obtenu une réduction de la couleur (96-99 %), de la DCO (80-85 %), des polyphénols (75-80 %), des orthophosphates (94-99 %), de l'ammonium (80-85 %), du Zinc (70-75 %) et du fer (71-76 %) pour des margines diluées 5 fois.

Tezcan et al [44] ont étudié la faisabilité du traitement des margines par électrocoagulation en utilisant des électrodes en fer ou aluminium avec addition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et chlorure polyaluminium (PAC) comme aide coagulant. Pour une DCO initiale de 45 g/l, les taux de réduction obtenus varient entre 62 et 86 % pour la DCO, par contre la turbidité et les graisses ont été totalement éliminées après 3 h de traitement. En absence de l'aide coagulant, cette technique n'est pas efficace. Elle peut être utilisée comme une étape de prétraitement avant les processus de traitement anaérobie.

### **II.1.3.3. L'adsorption**

L'adsorption consiste à la concentration des polluants organiques dans un support solide avec une grande superficie spécifique.

Zerrouq et al [51] ont étudié la faisabilité de traitement par adsorption sur une margine de Fès. Ils ont eu un abattement avoisinant les 60 % de DCO et 100 % de teneur en polyphénols ainsi une augmentation du pH de 5.5 à 6.35, avec une argile jaune comme adsorbant.

Galiatstou et al [62] ont effectué une étude d'élimination des composés phénoliques par adsorption sur charbon actif, le taux d'élimination de ces derniers était de l'ordre de 73 % après 8 h de traitement. Le taux de réduction de la DCO ne dépassait pas 34 % après 5 h de traitement.

Jeddi et al [63] ont étudié la contribution à la réduction de la contamination des composés phénoliques contenus dans les margines par le procédé d'adsorption sur la bentonite. Ils ont constaté que le rendement d'élimination des composés phénoliques (l'acide caféique et l'acide tannique) augmente, les résultats montrent également que le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est 5 h, où le taux d'élimination varie entre 12 et 40 % pour l'acide caféique et il atteint les 80 % pour l'acide tannique au bout de 30 min.

### **II.1.4. Procédés biologiques**

Le traitement biologique des margines est le procédé qui permet la dégradation des matières organiques biodégradables (matières en suspension et matières dissoute) grâce à l'action des micro-organismes. Ces derniers jouent un rôle très important dans le processus de dépollution et permettent la réduction de la toxicité des éléments polluants engendrés par l'activité naturelle ou humaine. Ils sont subdivisés en procédés aérobie, anaérobie et lagunage.

#### **II.1.4.1. Traitement anaérobie**

Les traitements anaérobies sont utilisés pour le traitement et l'exploitation des effluents d'huilerie d'olive à cause de leur charge élevée en matières organiques. Dans ce procédé, les protéines, les lipides ou les hydrates de carbone, sont dégradées par fermentation en produits intermédiaire principalement en acide et en alcools [23].

Cette fermentation anaérobique est l'une des principaux traitements permettant de réduire le contenu des margines en matière organique et en substances toxiques, et de générer, en même temps de l'énergie sous forme biogaz, utilisée pour la production de l'électricité et de la chaleur [23].

Des études ont montré que pour une efficacité d'épuration de 80%, il faut un temps de rétention seulement 20 jours, avec en plus l'avantage de produire une quantité non négligeable de biogaz : 855 l/Kg de matière organique digérée [45].

La digestion anaérobie permet une réduction de DCO de l'ordre de 70 à 85 % .Son rendement est proportionnel à la concentration en micro-organismes. Parmi les avantages de ce traitement : [23]

- Les bactéries anaérobies ont la capacité de transformer en méthane la plupart des substances organiques ;
- Les mauvaises odeurs ne sont pas émises.

#### **II.1.4.2. Traitement aérobie**

Les effluents d'huileries d'olive étant très chargés en matière organique, ils ne peuvent pas être traités directement par voie aérobie. De ce fait plusieurs auteurs ont recommandé de les diluer avant leur traitement, soit avec l'eau (70 à 100 fois) soit avec des eaux usées domestiques lors de leur épuration avec les boues activées [38].

Ces effluents peuvent être traités efficacement seulement pour des concentrations en DCO de l'ordre de 1g /l. Ce mode de traitement est utilisé comme une étape de prétraitement pour améliorer la digestion anaérobie des margines, dont le but est de réduire la teneur en polyphénols et leur toxicité associée [25].

Plusieurs travaux ont été réalisés sur le traitement et le prétraitement des effluents d'huileries d'olive par voie aérobie en utilisant des souches de micro-organismes tel que *basidiomycètes* ou des suspensions mixtes de micro-organismes ils ont aboutit a des abattements très important en terme de DCO et de polyphénols [38].

#### **II.1.4.3. Traitement par lagunage**

Le principe est basé sur la biodégradation des composés contenus dans les margines par lagunage. Les effluents sont collectés temporairement dans un bassin situé en aval des sites polluants. Un milieu riche en matières organiques est créé dans le bassin sous des

conditions d'anaérobiose. Les matières organiques sont ainsi dégradées sous l'action de micro-organismes et l'on peut aussi obtenir une dénitrification des eaux [33].

En aval, l'eau obtenue est de qualité physico-chimique acceptable et peut être rejetée dans le milieu naturel. Ce mode de régénération des eaux nécessite par contre de grandes surfaces car les bassins de rétention doivent avoir une faible profondeur [33].

### **II.1.5. Procédés d'oxydation avancée**

Dans l'optique de limiter divers type de contamination dans l'environnement, des stratégies de traitement efficace et écologique ont été développées. Parmi ces stratégies se trouve l'application de procédés d'oxydation avancée (POA) [46]. Parmi ces POA on peut citer : l'oxydation en voie humide, l'ozonation O<sub>3</sub>, oxydation par le peroxyde d'hydrogène, procédé Fenton et les ultrasons...etc.

#### **II.1.5.1. Oxydation en voie humide**

Rivas et al. [47] ont obtenu une réduction de 50% en DCO à 180°C sous une pression de 7 MPa après 6 heures de traitement en utilisant le peroxyde d'hydrogène et l'oxyde de cuivre (CuO). L'association de ce procédé avec une réaction de Fenton a conduit à une décoloration complète des margines et un abattement de 77% de la DCO après une heure de traitement à 200 °C

Plusieurs déchets liquides sont visés par l'oxydation en voie humide (OVH) :

- Les déchets liquides huileux ;
- Les déchets aqueux de synthèse chimique ;
- Les effluents de lessivage chimique ;
- Les solvants en phase aqueuse ;
- Les déchets de peinture ;
- Les boues résiduaires ....etc [48].

Les principaux points forts de cette technique résident dans le peu d'espace qu'elle requiert, et dans le fait que l'eau traitée peut être évacuée normalement dans les lits de fleuves. Toutefois, les désavantages sont dus à la demande énergétique importante qu'exige ce mode de traitement, le coût élevé de l'installation et la nécessité du matériel qui résiste à la corrosion et aux conditions de la pression et température de travail [48].

### II.1.5.2. Ozonation

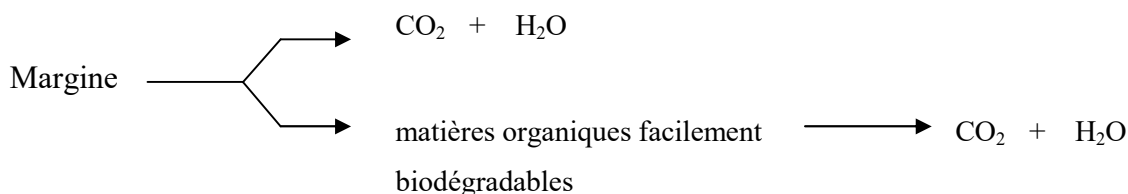
L'ozone est certes un oxydant puissant, mais il n'est pas capable d'oxyder complètement la charge organique des margines [49].

Andreozzi et al [49] ont montré que les taux de réduction de la DCO durant l'ozonation, dans les conditions les plus favorables, ne dépassent pas 20 à 30 %. Cañizares et al [50] ont constaté eux aussi que l'ozonation des margines à pH alcalin n'a pas permis d'atteindre une minéralisation complète de la charge organique

### II.1.5.3. Oxydation catalytique par le peroxyde d'hydrogène

Cette méthode est valable pour les concentrations faibles. Elle consiste à oxyder les matières organiques par un oxydant, en l'occurrence  $H_2O_2$ , en présence d'un catalyseur solide Cu-TiO<sub>2</sub>. Le système  $H_2O_2$ , Cu-TiO<sub>2</sub> s'est montré efficace dans l'oxydation du phénol en milieu aqueux dilués [51].

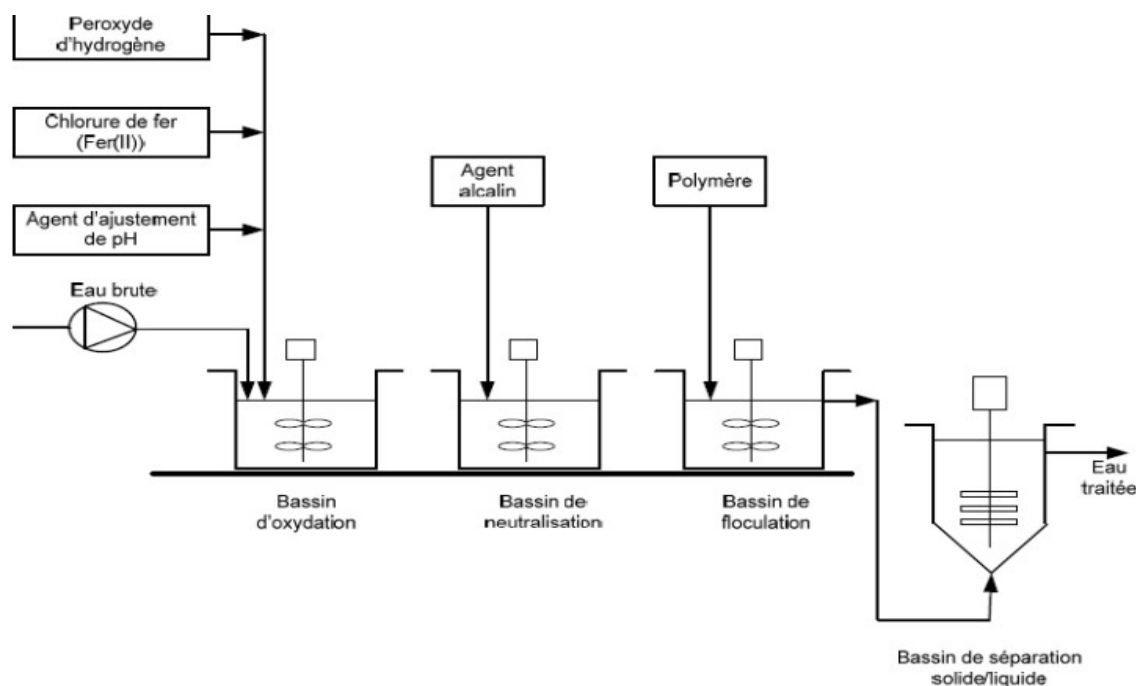
Le but est de transformer les matières organiques des margines en  $CO_2$  et  $H_2O$  et en d'autres sous-produits moins nocifs que les phénols.



### II.1.5.4. Procédé Fenton

Le système d'oxydation radicalaire le plus connu est le réactif de Fenton. Le traitement chimique par réactif de Fenton est une technique qui consiste à initier des réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) par des sels métalliques (en particulier des métaux de transition) en vue de générer des espèces radicalaires ( $OH^\circ$ ,  $H_2O_2$  ...etc) très réactives vis-à-vis des polluants organiques. Ces ions métalliques peuvent être présents dans l'effluent à traiter, sous forme libre ou le plus souvent complexés. Contrairement aux autres POA, le procédé Fenton génère dans certains cas des résidus métalliques (hydroxyde de fer) qu'il faut éliminer, ce qui représente un coût supplémentaire [46].

Généralement, le procédé Fenton est composé de quatre étapes principales : ajustement de pH, oxydation, neutralisation et coagulation/précipitation (figure 7) [46].



**Figure 7** : Traitement d'effluent par le procédé Fenton [46]

Kallele et al. [52] ont démontré que le procédé de Fenton à base de  $Fe^0$  à valence nulle et de  $H_2O_2$  permet une haute efficacité de dégradation des polluants organiques. Les résultats obtenus après le temps de 3 heures ont montré une décoloration complète des effluents d'huileries d'olive et 50 % de la DCO dans des conditions optimale (2.0 à 4.0 de pH, 9.5 M de  $H_2O_2$  et 20 g/l de  $Fe^0$ ). Les mêmes auteurs ont confirmé qu'à pH acide, l'élimination de la DCO augmentait avec la concentration initiale de  $H_2O_2$  et atteignait la valeur maximale d'élimination de la DCO d'environ 92 % en utilisant 1 M comme dose optimale de  $H_2O_2$ .

### II.1.6. Procédés combinés

Les margines ne peuvent être traitées par un simple procédé biologique, physique ou chimique. Une série de traitements par couplage de procédé a pour objectif d'être compétitif par rapport au traitement conventionnel, c'est-à-dire d'avoir des meilleures performances épuratoires et un coût plus faible que si le traitement avait été réalisé par un seul des procédés. Nous allons présenter quelques exemples des procédés de couplage :

#### II.1.6.1. Couplage d'ultrafiltration et d'un réacteur électrochimique

Yahiaoui et al [39] ont traité une marge par la combinaison de deux procédés physico-chimique : ultrafiltration comme prétraitement et un réacteur électrochimique bipolaire à électrode en fer comme procédé d'affinage. La marge prélevée présentait une

DCO de l'ordre de 28 g d'O<sub>2</sub>/l et l'ultrafiltration a conduit à un perméat d'une DCO de l'ordre de 1011 mg d'O<sub>2</sub>/l.

Une partie du perméat a été traitée par un réacteur électrochimique à électrode bipolaire plane à base de fer, après optimisation des conditions, le taux de réduction de DCO a atteint 92 %.

### II.1.6.2. Couplage de POA et d'un traitement biologique

Le couplage d'un POA et de traitement biologique est considéré comme une nouvelle approche. L'objectif principal de cette stratégie est l'utilisation d'un POA pour convertir les composants initiaux et non biodégradable en sous-produits qui peuvent être assimilés par la biomasse [53].

Lafi et al. [53] ont étudié la combinaison d'une biodégradation et d'un processus d'oxydation avancée dans le but d'évaluer les performances de chaque processus par rapport à l'autre ; la première séquence est une oxydation avancée par l'ozone (O<sub>3</sub>) suivie d'une biodégradation puis cette séquence combinée est inversée. La deuxième séquence est une oxydation avancée par UV/O<sub>3</sub> suivie d'une biodégradation aérobie qui est également inversée. Leurs résultats sont présentés dans le tableau suivant :

**Tableau 7:** Valeurs expérimentales de la DCO finale pour les procédés de traitement simple et combinés [53].

Séquence de traitement	DCO finale (%)
1. Ozonation	21.5
2. suivie d'une biodégradation aérobie	83.4
<b>Combinaison (1 et 2)</b>	<b>87.0</b>
1. Biodégradation aérobie	69.5
2. Suivie d'une Ozonation	34.4
<b>Combinaison (1 et 2)</b>	<b>80.0</b>
1. UV/O <sub>3</sub>	28.9
2. Suivi d'une biodégradation aérobie	86.9
<b>Combinaison (1 et 2)</b>	<b>90.7</b>
1. Biodégradation aérobie	60.0
2. Suivie de UV /O <sub>3</sub>	54.4
<b>Combinaison (1 et 2)</b>	<b>81.8</b>

Comme représenté dans le tableau 7, la réduction de la DCO obtenue en utilisant un processus de biodégradation unique est toujours plus grande que celle du processus de traitement des margines utilisant une oxydation simple avancé par O<sub>3</sub> ou par UV/O<sub>3</sub>. En outre, le pourcentage d'élimination de DCO obtenu en utilisant un traitement biologique aérobie des

margines préalablement traité par ozonation atteint une valeur d'environ 87 % qui est supérieur à celle d'un traitement biologique unique dans les mêmes conditions expérimentales. Cela implique que le prétraitement par ozonation améliore le processus aérobie, ce résultat est attribué au fait que l'O<sub>3</sub> oxyde les composés phénoliques qui sont des inhibiteurs du processus aérobie. Tandis que le processus d'ozonation unique n'est pas suffisant pour éliminer tout les composés subsistants et que les micro-organismes n'ont pas été complètement acclimatés aux margines dans cette période [53].

D'autre part, la comparaison montre que l'oxydation avancée à l'aide de l'ozone suivie d'une biodégradation aérobie est moins efficace que l'oxydation par UV/O<sub>3</sub>. Un processus combiné successif d'oxydation avancé utilisant des UV/O<sub>3</sub> suivi d'une biodégradation aérobie aboutit à l'élimination la plus élevée de DCO qui est d'environ 90.7 %, cela suggère clairement que le processus UV/O<sub>3</sub> est plus efficace pour oxyder les composés phénoliques que le processus d'ozonation [53].

### **II.1.6.3. Traitement de la margine brute d'olive par distillation suivie de neutralisation par la chaux**

Ouabou et al [32] ont étudié la faisabilité de traitement des margines brute par distillation suivie d'une neutralisation par la chaux. Le prélèvement des margines a été effectuées au niveau de trois unités de trituration traditionnelles dans trois régions distinctes du Maroc durant la campagne oléicole 2009-2010. Ils ont ensuite procédé à une distillation simple pendant 3 heures. Les distillations obtenues ont été stockés à 4°C jusqu'à utilisation.

Les résultats obtenus montrent que la distillation peut être une technique efficace de traitement des eaux résiduaires des huileries. Le meilleur taux d'abattement de la matière organique exprimé en DCO et en composés phénoliques est 92 % et 95 % respectivement, montre l'intérêt de la distillation en tant que technique de traitement de la margine. Le taux d'humidité élevé de la margine (87 %), rend la distillation encore plus efficace. Le problème de l'acidité élevée du distillat peut être résolu par sa neutralisation par la chaux [32].

A un échantillon de margine brute, de la chaux a été ajoutée. L'augmentation de la concentration de la chaux entraîne une augmentation continue du pH jusqu'à une dose de 10.5 g/l de chaux où le pH se stabilise autour de 11. Par contre, l'addition de la chaux à un échantillon de distillat de margine provoque une augmentation rapide du pH qui se stabilise à 11 après adition de seulement 1.5 g/l de chaux [32].

L'analyse globale des résultats obtenus montre que les meilleurs abattements de DCO et des composés phénoliques 48% et 70% respectivement sont obtenus à pH 7,47. Cette élimination se fait par une précipitation en présence du  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  qui emprisonne et adsorbe la matière dissoute sur les floes [32].

#### **II.1.6.4. Désintoxication des eaux usées des moulins à l'huile par des procédés électrocoagulation et sédimentation**

Cette étude a examiné l'effet d'une méthode physico-électrochimique pour détoxifier les margines avant un processus de traitement anaérobie. Le processus de prétraitement proposé consistait en une étape d'électrocoagulation préliminaire dans laquelle la plupart des composés phénoliques étaient polymérisés. Suivie d'une étape de sédimentation. Le rapport  $\text{DBO}_5/\text{DCO}$  des margines électrocoagulées a augmenté de 0,33 (valeur initial) à 0,58 [54]. De plus, l'étape de sédimentation a permis l'élimination de 76,2 %, 75% et 71% des composés phénolique, turbidité et de matière en suspension respectivement, après 3 jours de décantation ordinaire.

La combinaison de l'électrocoagulation et de la sédimentation a permis une réduction de la DCO et une décoloration d'environ 43% et 90% respectivement. Ce prétraitement diminue de 66,4% l'inhibition de la luminescence de *Vibrio Fisheri*.

Des expériences de méthanisation anaérobie en continu menées en parallèle avec des margines brute et des margines électrocoagulées avant et après sédimentation ont prouvé que la margine prétraitée finale était converti en méthane à haut rendement tandis que la margine brute était très toxique pour les micro-organismes anaérobies [54].

#### **II.1.6.5. Traitement des effluents d'huileries par un procédé combinant un traitement intensif (Jet-Loop Reactor) suivi d'un traitement extensif (bassins de stabilisation)**

L'expérimentation d'un procédé combinant à la fois un traitement intensif, par un réacteur aérobie de type Jet-Loop (JACTO), et un traitement extensif par bassins de stabilisation, est réalisé pour le traitement biologique des margines dans le but d'une éventuelle réutilisation agricole.

L'objectif de ce couplage est d'évaluer la contribution et la complémentarité de ces deux systèmes dans le traitement globale des margines. Ainsi, le réacteur « Jet-Loop » avec un volume fonctionnel de 100 litres et un temps de séjour de 10 jours, a contribué à une élimination maximale de 72% de la demande chimique en oxygène (DCO) et de 68% des composés phénoliques [55].

Ensuite, le traitement des margines au niveau du lagunage naturel avec un temps de séjour de 22 jours, a permis un abattement moyen globale de 66% de la DCO, tandis qu'aucune trace de composés phénoliques n'est détectée à ce niveau durant toute la période de traitement et ce dans tout les bassins du lagunage. Le suivi de la dynamique des germes indicateurs de la contamination fécale (coliforme fécaux) au niveau du bassin de stabilisation a montré un abattement moyen global de 99,9% [55].

## II.2. Valorisation des margines

De nombreuses études ont été conduites par plusieurs chercheurs avec la vision de développer différentes applications de valorisation des margines en vue de limiter leur effet polluant. Parmi ces applications on peut citer :

### II.2.1. Utilisation des margines comme fertilisant : Epannage

De part leurs teneurs élevées en minéraux, les margines peuvent être utilisées comme fertilisant pour remplacer une petite partie de la fumure classique. Selon Fiestas Ros [56], elles apportent 3,5 Kg de  $k_2O$ , 0.6 à 2 Kg de  $P_2O_5$  et 0,15 à 0.5 Kg de MgO par mètre cube.

Bien que les résultats relatifs à la charge organique, aux composés phénoliques et à la conductivité électrique semblent en faveur de l'épandage des margines sur les sols [57], d'autres recherches semblent être nécessaires pour confirmer les indications fertilisantes et/ou pour évaluer la persistance des composés récalcitrants [58].

Cependant l'utilisation des margines n'est pas sans risque :

- Problèmes de stockage vu que la période oléicole coïncide avec la période pluviale ;
- Colmatage du sol ;
- L'acidité et la salinité élevée peuvent provoquer des brûlures sur les plantes ;
- Contamination des eaux souterraines ;
- Inhibition de la germination due à l'effet phytotoxique exercé par les composés phénoliques sur les plantes ;
- Modification de la composition de la flore du sol ;
- Modification des caractéristiques physico-chimiques du sol ;
- Coût élevé de transfert des margines des huileries vers les terres agricoles [59].

Certaines recommandations spécifiques doivent être prises en compte dans la valorisation des margines par épandage : [24]

- La protection des eaux souterraines et superficielles ;
- L'étude du sol ;
- Les variations de la qualité des margines ;
- Les précautions à prendre vis-à-vis des cultures ;
- Le travail du sol ;
- Les conditions climatiques.



**Figure 8 :** Epandage des margines

### II.2.2. Compostage des margines

Les margines peuvent être utilisées pour obtenir un compost fertilisant pour les sols. Le compost s'obtient principalement par la dégradation aérobie de la matière organique présente dans les déchets solides (animaux et urbains). Une autre alternative possible pour l'obtention du compost peut consister en un mélange des déchets agricoles, forestiers et urbains avec les margines. Le but de ce processus serait de favoriser la croissance des microorganismes étant donné leurs teneurs élevées en substances facilement fermentescibles. En effet, le compost produit à partir des margines est totalement exempt de microorganismes pathogènes et est plus riche en phosphore et en potassium que le compost obtenu à partir des résidus solides urbains [23].

Les opérations de compostage se déroulent en 3 phases : [23]

- La préparation du support carboné : le support carboné (paille par exemple) est disposé en vrac dans une cuve ou un bassin étanche.
- La macération : la marge est épandue sur le support carboné et l'imprègne durant 24 h.
- Le mélange est mis sur une aire de compostage et un andain est formé après ressuage.

Le facteur limitant pour la rapidité du compostage paraît être l'humidité. La chaleur dégagée provoque un dessèchement du compost et un ralentissement du processus, l'humidification par les pluies ou par un arrosage assure une reprise et une remontée des températures.



**Figure 9:** le compostage des margines

### II.2.3. Production de biogaz

Ce processus de digestion anaérobie implique la rupture de la substance organique par des réactions biochimiques qui transforment les grandes molécules en petites molécules, jusqu'à leur transformation en méthane et gaz carbonique.

C'est ainsi que 1 m<sup>3</sup> de marge à 70 kg de DCO produit 24.5 m<sup>3</sup> de méthane (rendement du DCO en méthane de 60 % ou, 1 Kg de DCO produit 0.35 m<sup>3</sup> de méthane). Un procédé par « contact » a été testé dans plusieurs conditions, du stade expérimental au stade unité pilote, et utilisant des margines de 15 à 70 Kg DCO/m<sup>3</sup>, ainsi que des digesteurs de 3 à 70 m<sup>3</sup> de capacité. L'efficacité de l'épuration exprimée en % du DCO a été de 80 à 85 % [23].

### II.2.4. Production d'enzyme

La production industrielle des enzymes est possible par les levures et les champignons filamenteux en utilisant les margines.

La croissance de *cryptococcus Albidus* sur les margines durant 48 heures élimine environ 75 % de la DBO<sub>5</sub> tout en produisant de la biomasse et des enzymes (13 UI/ml) qui peut être améliorée à (29.6 UI/ml) en éliminant les phénols. Les principaux enzymes obtenus à travers ce traitement sont : lipase, laccases, ....etc.

La réutilisation de ces enzymes pectinolytiques dans le processus mécanique d'extraction d'huile d'olive permet d'augmenter le rendement en huile [59].

### **II.2.5. Production des protéines d'organismes unicellulaire:**

L'obtention des protéines d'organismes unicellulaire POU constitue une des solutions optimale pour la valorisation des effluents d'huileries d'olives.

Ce procédé ne manque pas d'intérêt car il se traduit par une diminution de la DBO (60 à 70%), et obtention de 13 Kg de levure par m<sup>3</sup> de margines. De plus les cellules de levure absorbent le colorant brun des margines qui empêche l'épuration parfaite des eaux polluées [23].

Ces levures ont aussi la capacité de transformer les substances organiques en biomasse à haut contenu en protéines et vitamines de grandes valeurs pour l'alimentation animale et même humaines [59].

### **II.2.6. Utilisation en alimentation animale**

Les margines ont été utilisées directement comme aliment pour le bétail. Cependant cette pratique reste à risque, vu la concentration élevée en sodium et des composés phénoliques qui peuvent engendrer un effet antitrypsique. Ce dernier est responsable de l'apparition des diarrhées chez les ruminants [38]. De même elles ont été fournies aux volailles à la place de l'eau potable. Cette expérience a montré qu'il y avait un léger abaissement du taux de mortalité de ces animaux [59].

### **II.2.7. Production d'antioxydant naturel**

L'expérience dans ce domaine est récente, il s'agit en particulier de la récupération des composants aromatiques, phénoliques et des solutions de glucides. Il est bien connu que les margines renferment un certain nombre d'antioxydants phénoliques naturels en particulier les ortho-diphénols. Parmi ces produits naturels figure l'acide caféique et plus particulièrement l'hydroxytyrosol [23].

Ces molécules antioxydantes interviennent dans la protection des corps gras insaturés contre l'auto-oxydation qui est responsable des phénomènes de rancissement. Les antioxydants ont donc un rôle conservateur en limitant l'altération des produits alimentaires. L'intérêt de ces antioxydants naturels est double : en plus de bénéficier du « label naturel » très apprécié par

les consommateurs, ils constituent une alternative appropriée pour les additifs artificiels impliquant parfois des risques de cancérogenèse [23].

### II.2.8. Utilisation en génie civil

La fabrication des briques non cuites en substitution aux briques cuites classiques a été essayée en utilisant différents types de liants (ciment, paille, margines). En tenant compte du rapport qualité et prix du produit obtenu. Les margines constituent le meilleur produit [33].



**Figure 10:** briques non cuites.

### II.2.9. Saponification

Elkacmi et al. [60] ont fait une étude sur la valorisation de cet effluent (le résidu huileux) par saponification : saponifier cette huile de mauvaise qualité nutritionnelle pour produire du savon de bonne qualité

Une saponification rapide est effectuée, en utilisant 150 ml de l'huile récupérée mélangé à 150 ml d'éthanol en présence de soude 30 %, sans oublier quelques gouttes de pierre ponce. Le mélange a été maintenu au reflux pendant 4 h à 50 °C, période suffisante pour l'achèvement de la réaction de la saponification. Elkacmi et al. [60] ont obtenus à partir de 150 ml d'huile, environ 141.67 g de savon.

### II.2.10. Production de charbon actif

Les margines peuvent être utilisées comme matière première pour produire des charbons actifs par des méthodes d'activation chimiques et physiques. Dans le premier cas, KOH et H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ont été utilisés comme agent d'activation, et dans le second cas, du CO<sub>2</sub> à 840°C pendant différentes durées. Les résultats obtenus indiquent que l'activation chimique

avec KOH à 840°C, dans une atmosphère inerte, a donné des charbons actifs avec la plus grande surface spécifique et des micro-méso et macroporosité plus développées [61].

### II.2.11. Récupération de quelques composés

- Récupération de la glycérine utilisée dans plusieurs domaines : en pharmacie, en cosmétique....etc.
- Extraction d'acide gras oléique des margines en tant que produit à valeur commerciale très importante par cristallisation fractionnée avec une pureté élevée de 95.49 % [60].

La valorisation des sous-produits de l'olivier est susceptible de contribuer à l'amélioration de la rentabilité du secteur oléicole. Actuellement les sous-produits de l'oléiculture sont partiellement ou totalement perdus dans plusieurs pays, alors que leurs possibilités d'emploi sont nombreuses. De plus, la valorisation de ces produits permet :

- D'une part, de résoudre en grande partie les problèmes posés par les effluents des huileries qui ont un pouvoir polluant très élevé,
- D'autres part, de contribuer à combler le déficit fourrager qu'on rencontre surtout dans les pays d'Afrique du Nord et du Moyen Orient.

La valorisation optimale des sous produits de l'olivier permettrait d'avoir à partir des margines, l'équivalent de 320 millions de m<sup>3</sup> de méthane (fermentation anaérobie) ou 29 à 92 mille tonnes de K<sub>2</sub>O, 5 à 16 mille tonnes de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 1,3 à 4,2 mille tonnes de MgO (fertilisants) [23].

## Chapitre III : Etude d'articles

Dans ce chapitre, nous allons présenter un résumé de travail de chercheurs qui ont essayé de traiter les margines par des procédés physico-chimique utilisés seuls ou combinés, ainsi que des techniques de valorisation.

### **Article 1 : Caractérisation des margines issues d'une huilerie moderne et essais de leur traitement par coagulation-floculation par la chaux et le sulfate d'aluminium**

Mounia Achak, Naaila Ouazzani, Abdelghani Yaacoubi and Laila Mandi

Revue des sciences de l'eau, 21(1), 53 – 67, 2008

Les objectifs de ce travail étaient de réaliser une caractérisation complète des margines brutes et celles décantées, chercher les conditions optimales pour mettre en œuvre les deux coagulants sulfate d'aluminium et la chaux (utilisés seul ou combinés) et déterminer les quantités de boues produites après traitement par coagulation-floculation pour chacun de ces deux coagulants.

Les margines utilisées proviennent de Marrakech (Maroc), elles sont acides (pH 4,55), et en raison de cette faible valeur le traitement biologique est limité. Ces margines sont salines (conductivité 8,4mS/cm), du fait du salage pratiqué pour la conservation des olives jusqu'à leur trituration. Elles possèdent également une teneur de 1,4g/L en polyphénols et une valeur de 72g/L de DCO.

Le tableau 8 qui représente la composition des margines brutes et décantées confirme que la décantation pendant 3 mois ne semble pas affecter les caractéristiques physico-chimiques des margines, à l'exception des MES qui passent de 57 à 32 g/L.

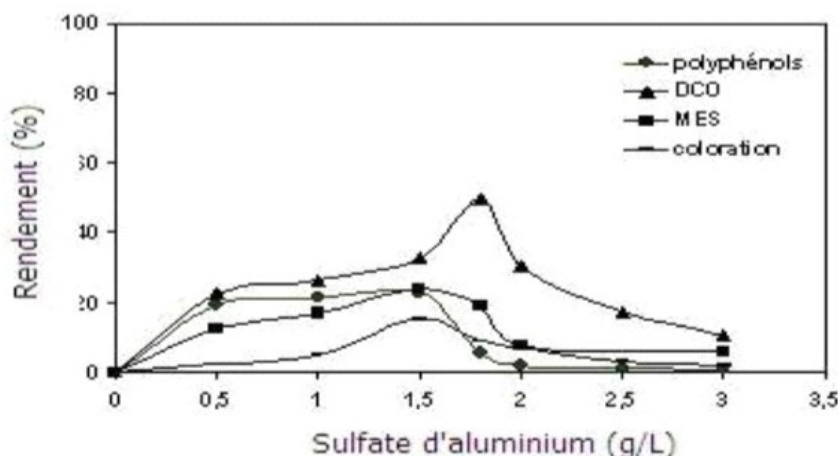
**Tableau 8:** Composition physico-chimique moyenne des margines brutes et décantées

Paramètres	Unités	Margines brutes	Margines décantées (3mois)
pH	-	4,55	4,67
Conductivité	mS /cm à 20°C	8,4	9,6
Matières sèche totale	g/L	56,75±2,51	32,29 ± 0,18
Matières sèche minérale	g/L	8,07 ± 0,37	7,15 ± 0,06
Matières sèche volatile	g/L	50,66 ± 2,31	26,28 ± 1,14
Alcalinité	g/L	3,72 ± 0,09	2,95 ± 0,03
NTK	g/L	1,40 ± 0,28	0,84± 0,28
Polyphénols	g/L	1,42 ± 0,10	1,39 ± 0,15
DCO brute	gO <sub>2</sub> /L	71,56 ± 2,31	65,31 ± 2,45
DBO <sub>5</sub>	gO <sub>2</sub> /L	41,82 ± 2,71	38,82 ± 2,35
Orthophosphate	mg/L	30,43 ± 1,43	26,99 ± 0,59
Phosphore total	mg/L	62,17 ± 3,70	60,46 ± 4,35
Chlorure	g/L	6,15 ± 0,74	5,68 ± 0,60
Potassium	g/L	2,97 ± 0,00	2,27 ± 0,00
Calcium	g/L	0,60 ± 0,00	0,55 ± 0,00
Sodium	g/L	0,37 ± 0,00	0,23 ± 0,00
Sucres totaux	g/L	0,22 0,02	0,14 0,03
Densité	g/L	1,1	1

Les tests de coagulation-floculation ont été réalisés en utilisant un Jar-test. Cette technique consiste à introduire dans une série de 6 béchers d'un litre chacun contenant 500ml de margines décantées, des doses croissantes de coagulant (sulfate d'aluminium et la chaux) les concentrations varient de 0 à 3g /L et de 0 à 30g/L, respectivement.

Toutes les solutions ont été agitées d'abord pendant 3 min à 130 tr/min, suivi d'une vitesse de 30 tr /min pendant 30 min. Après 1h de décantation, le surnageant a été séparé du précipité pour être analysé. L'ajustement de pH à la valeur souhaitée a été effectué en utilisant l'acide sulfurique (4N) ou du NaOH (5N) avant l'ajout du coagulant. La quantité de boue produite a été déterminée par gravimétrie après séchage à 100°C pendant 4h.

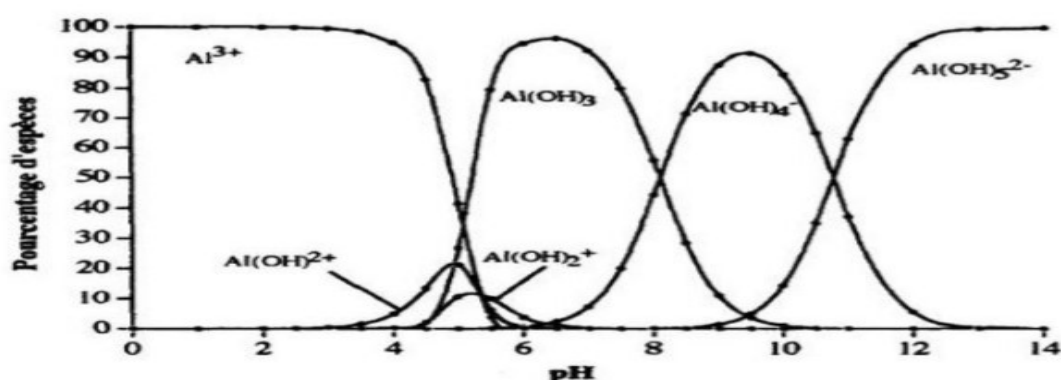
En utilisant le sulfate d'aluminium (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) seul sans correction du pH, les tests de coagulation-floculation ont provoqué une légère diminution de ce dernier de 4,67 à 4,54 et l'élimination optimale des polyphénols (23%), des MES (24%) et de la couleur (15%) a été obtenue avec une quantité de 1,5g/L, alors que l'optimum pour l'élimination de la DCO (50%) a été obtenu avec une quantité de 1,8g/L (figure 11).



**Figure 11:** Evolution du % de réduction des MES, de la DCO, des polyphénols et de la coloration en fonction de la concentration du sulfate d'aluminium

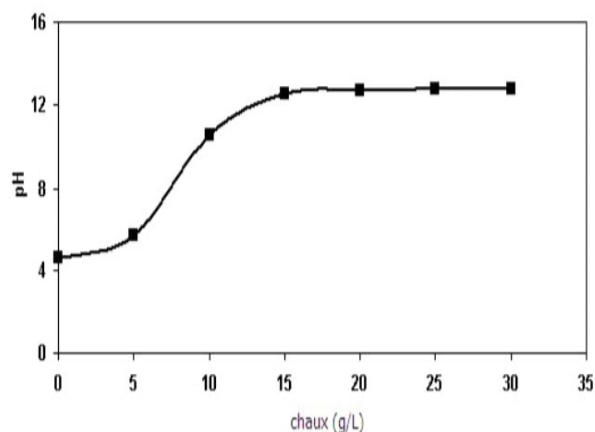
Ces abattements démontrent que la gamme du pH étudiée (4,54 - 4,67) ne permettait pas une importante élimination des charges polluantes, en particulier pour les polyphénols qui pourrait être expliqué soit par l'absence de la forme floculante de coagulant  $\text{Al}(\text{OH})_3$  qui emprisonnerait les espèces neutralisées, soit à la fonction OH liée aux polyphénols qui semble avoir tendance à diminuer le pouvoir complexant vis-à-vis de l'aluminium (figure 12).

Alors qu'en variant le pH de 4 – 9 avec la dose optimale du sulfate d'aluminium, les résultats obtenus montrent que le taux d'abattement des polyphénols passe de 23 % à 41 % pour un pH entre 6,31-7,08. Ils attribuent ce résultat au changement de mécanisme de coagulation qui passe d'un phénomène de neutralisation de charge négative à un phénomène d'adsorption des colloïdes sur des floes  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . À un pH entre 6,31-7,08, les mécanismes d'adsorption sont favorisés en raison de l'espèce  $\text{Al}(\text{OH})_3$  qui prédomine dans ce domaine du pH (figure 12).

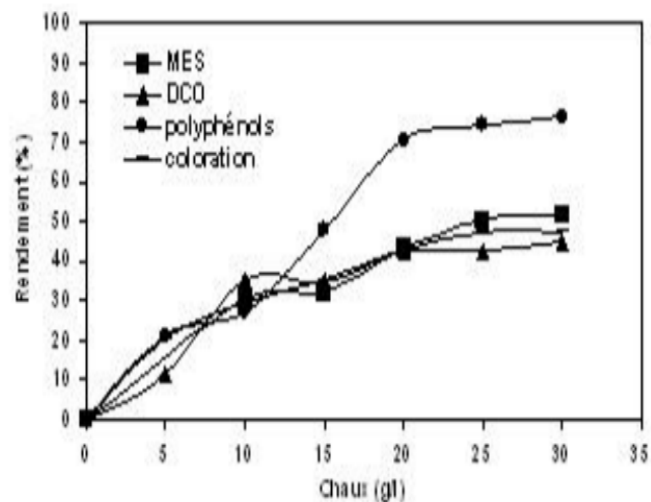


**Figure 12:** Diagramme de répartition des espèces hydrolysées de l'aluminium en fonction du pH .

L'application de la chaux seule implique une augmentation du pH jusqu'à une dose de 15g/L, après le pH s'est stabilisé autour de 12. Une application de 20g/L de chaux a entraîné une réduction de 43% de DCO, 50% des MES et une élimination importante des polyphénols 75%. Cependant les boues produites après coagulation étaient importantes (35g/L).

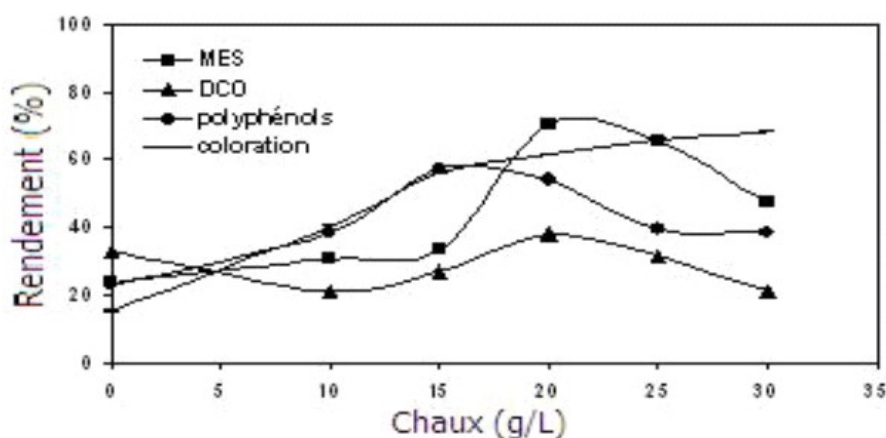


**Figure 13 :** Evolution du pH en fonction de la dose de la chaux ajoutée.



**Figure 14:** Evolution du % de réduction des MES, de la DCO et des polyphénols en fonction de la concentration de la chaux.

L'influence de la combinaison des deux coagulants a aussi été étudiée. Le premier test c'est de varier les doses de chaux et maintenir la concentration du sulfate d'aluminium constante (1,5 g/L). Après analyses, les chercheurs constatent que l'addition successive de chaux à 1,5g/L de sulfate d'aluminium a fait augmenter nettement le pH, et induit une amélioration des MES (71%), DCO (38%), polyphénols (54%) et 61% de coloration à une dose de 20g/L de chaux (figure 15).



**Figure 15:** Evolution du % de réduction des MES, de la DCO, des polyphénols et de la coloration en fonction de la concentration de la chaux ajoutée ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, 18 \text{H}_2\text{O}$ , = 1.5 g/L).

Alors qu'en fixant la dose de la chaux à 15 g/L au lieu de la dose optimale qui est de 20 g/L et ce afin de minimiser la quantité de boue produite, et en variant la concentration du sulfate d'aluminium. Ils constatent que l'ajout successif de ce coagulant à 15g/L de chaux n'impliquait qu'une légère variation du pH et permettait l'élimination de 48% des MES, 36% de DCO, 35% des polyphénols et 70% de coloration pour une dose optimale de 3g/L.

Sur le tableau 9, nous avons reporté, les résultats des différents paramètres de pollution (DCO, MES, Polyphénols et coloration) obtenus lors des essais de coagulation floculation avec les coagulants sulfates d'aluminium et chaux utilisés seuls ou combinés.

**Tableau 9** : Comparaison entre les taux d'abattement des différents paramètres d'élimination

Coagulant	Dose optimale	DCO	MES	Polyphénols	Coloration	Production de boue
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ seul	1.5 g/L 1.8 g/L	50 %	24 %	23 %	15 %	-
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ seul + optimisation du pH	1.5 g/L	40 %	27 %	41 %	-	26 g/L
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ seule	20 g/L	43 %	50 %	75 %	50 %	35 g/L
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = 1.5$ g/L et variation de $\text{Ca}(\text{OH})_2$	20 g/L	38 %	70.5 %	54 %	61 %	40 g/L
$\text{Ca}(\text{OH})_2 = 15$ g/L et variation de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	3 g/L	36 %	48 %	35 %	70 %	30 g/L

Ils constatent que la comparaison entre la coagulation par le sulfate d'aluminium seul et le sulfate d'aluminium ajusté par la chaux, que la correction du pH par la chaux n'affecte pas le taux d'abattement de la DCO et des polyphénols mais améliore la réduction des MES d'un pourcentage de l'ordre de 43.5 %.

De même que pour la comparaison entre la coagulation par la chaux seule à une dose de 20 g/L et la chaux avec le sulfate d'aluminium montre que la correction du pH par la chaux n'affecte pas le taux d'abattement de la DCO et des MES mais améliore la réduction de la coloration d'un pourcentage de l'ordre de 20 %.

Lors de la comparaison des deux combinaisons on peut conclure que le meilleur abattement en MES est obtenu avec une quantité de 1,5g/L de sulfate d'aluminium et 20g/L de chaux, mais avec production de 40g/L de boues. Tandis que le meilleur abattement en coloration est obtenu avec une dose de 3g/L de sulfate d'aluminium et 15g/L de chaux, avec production de seulement 30g/L de boues.

Les essais de traitement par coagulation-floculation ont montré que les quatre essais de coagulations utilisés permettent de débarrasser les margines brutes de leurs matières en suspension et de diminuer leur charge organique en DCO et en polyphénols.

Au final, la meilleure coagulation-floculation a été obtenue par application de 20g/L de chaux (utilisée seule) avec production de 35g/L de boues et par l'association de 1,5 g/L de sulfate d'aluminium et 20 g/L de chaux, ce qui a permis une meilleure élimination des particules colloïdales, une bonne réduction de matière organique causant la coloration et des substances toxiques responsable de l'effet inhibiteur des margines.

## **Article 2 : Traitement électrochimique des margines et identification des composés avant et après traitement par chromatographie en phase gazeuse couplée par spectroscopie de masse (CPG/SM)**

**Sbai G., Loukli M.**

Larhyss Journal, 22, 139-152, 2015

Les objectifs de ce travail étaient la caractérisation des margines provenant des bassins de stockage de la ville de Fès (Maroc) et l'identification des composés phénoliques présents par CPG/SM et ce avant et après un traitement électrochimique. Le réacteur utilisé pour cette expérience a une capacité maximale 5L, travaillant sous une agitation de 300 tr/min avec une intensité et une tension maximale de 5A et 15V respectivement.

Les échantillons prélevés ont été décantés puis le surnageant a été filtré par filtre sous vide de porosité 2,7 $\mu$ m. Cependant la caractérisation a été faite sur des margine brutes et filtrées et le résultat est porté sur le tableau 10.

**Tableau 10** : Les caractéristiques des margines brutes et filtrées

<b>Paramètres</b>	<b>Margine brute</b>	<b>Margine filtrée</b>
<b>pH</b>	5,02	4,20
<b>Matière sèche g/L</b>	26,67	-
<b>Conductivité mS /cm</b>	7,89	5,86
<b>Teneur en eau %</b>	15	17
<b>O<sub>2</sub> dissout mg/L</b>	0,5	0,89
<b>Polyphénols g/L</b>	1,22	0,89
<b>Alcalinité meq/L</b>	63	61
<b>Turbidité NTU</b>	436	332
<b>DCO g O<sub>2</sub> /L</b>	32,71	31,02
<b>Ammonium mg/L</b>	118	-
<b>Chlorure mg/L</b>	163	-
<b>Fer mg/L</b>	-	12,74
<b>Zinc mg/L</b>	-	4,68
<b>Potassium g/L</b>	-	2,15
<b>Calcium g/L</b>	-	0,72
<b>Sodium g/L</b>	-	0,42

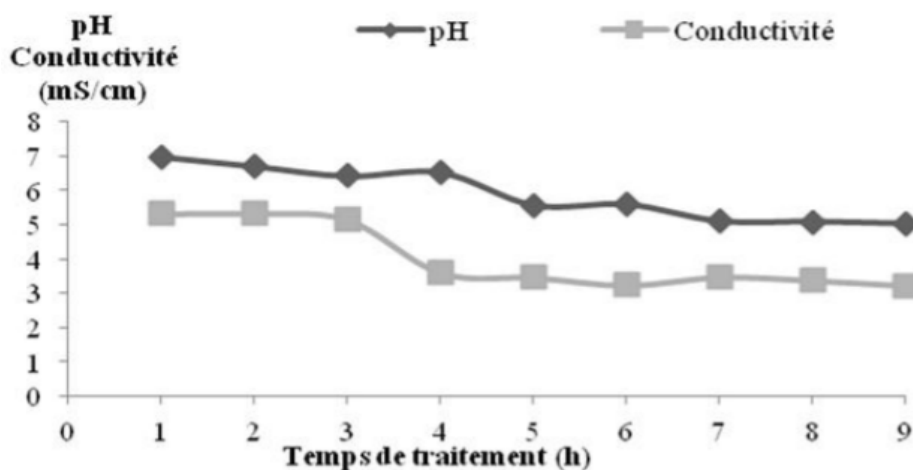
La comparaison entre ces deux margines montre que les caractéristiques restent similaires à l'exception des matières sèches totales. Ceci serait dû à l'adsorption des grosses molécules sur les particules qui décantent.

Les analyses ont montré que l'effluent est acide (pH 5,02) cela est dû à la richesse des margines en acides organiques ainsi une forte charge saline en raison de salage des olives pour leur conservation avant trituration, cela explique sa conductivité électrique élevée (7,89 mS/cm). Une DCO de l'ordre de 32,71g/L et une teneur en composés phénoliques de 1,22g/L sont obtenues.

Dès la mise sous tension, les chercheurs ont suivie l'évolution du pH et de la conductivité tout au long de la cinétique. Leurs résultats sont reportés sur la figure 16 où on constate une augmentation de la valeur du pH (5 – 7) pendant la première heure du traitement et qui décroît après 3 heure de traitement, et continu à diminuer progressivement jusqu'à atteindre une valeur de 5 après 7 heures de traitement.

Cela est peut être dû à la formation d'une mousse à la surface de la solution et la paroi intérieure du réacteur. Cette mousse est due à l'oxydation des matières grasses et organiques.

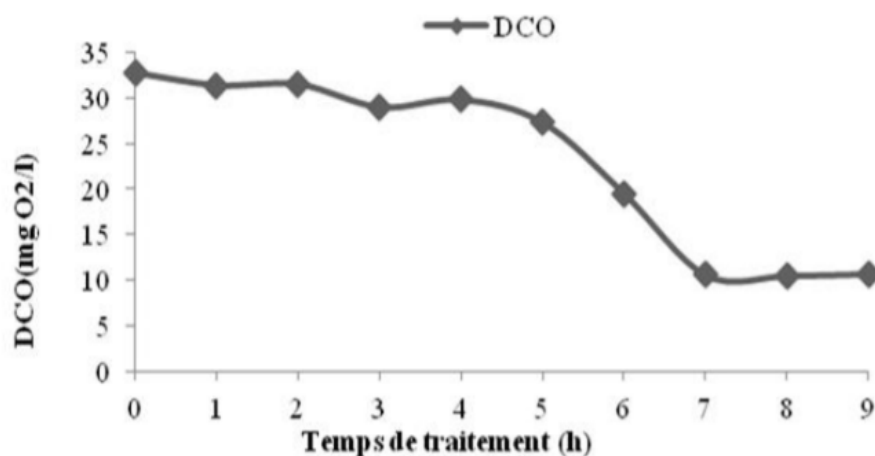
D'autre part on remarque une diminution de la conductivité après 3 heure de traitement, mais celle-ci va ensuite se stabiliser après 7 heures de traitement autour de 3mS/cm



**Figure 16** : Evolution de pH et conductivité en fonction du temps

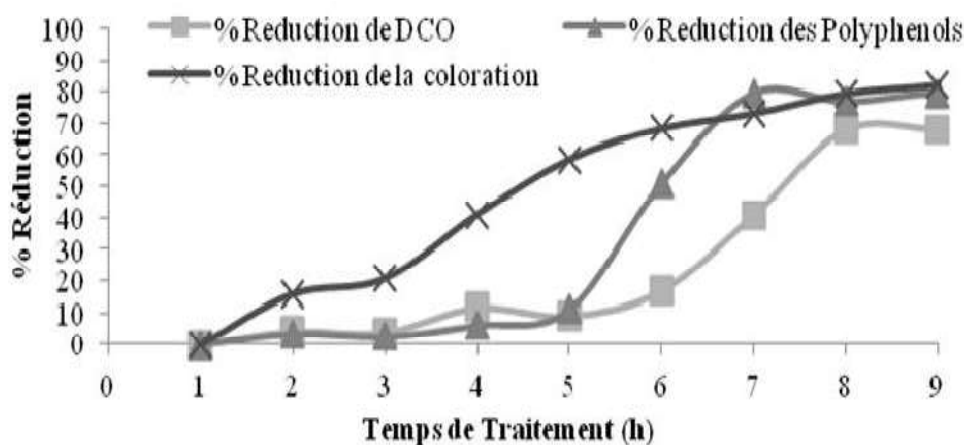
Pour évaluer l'efficacité de traitement électrochimique Sbai et Loukili ont suivi l'évolution de la DCO en fonction du temps d'électrolyse. Pour ceci, un volume de 5 litres de margines diluées 25 fois avec l'eau distillée a été utilisé, une intensité de courant de 4,5A est

appliqué ainsi qu'un potentiel de 15V. L'évolution de la DCO en fonction du temps (figure 17) a montrée un abattement de plus de 68% après 7 heures de traitement suivi d'une concentration quasi stable de 11g O<sub>2</sub>/L de DCO obtenue après 9 heures de traitement.



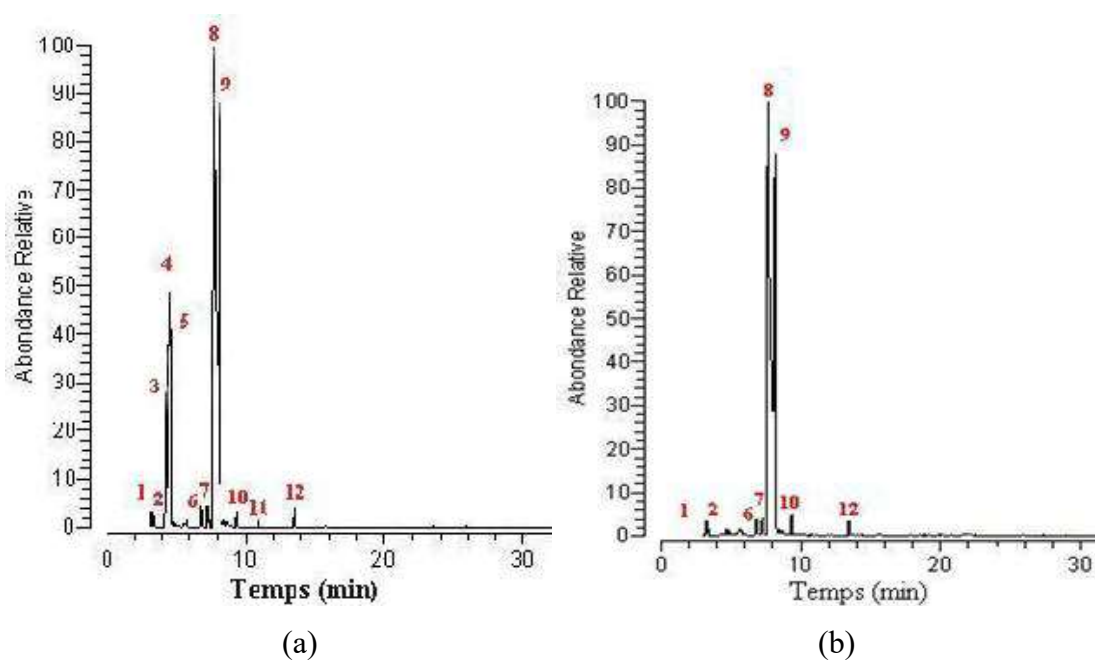
**Figure 17** : Variation de la DCO au cours du traitement.

La figure 18 qui représente les différents taux d'abattement de la DCO, de la coloration et des polyphénols en fonction du temps de traitement montre que ces chercheurs ont réussi à atteindre une réduction de 70% de coloration et 80% de polyphénols après 6 heures de traitement, ainsi qu'un abattement de 68% de DCO sont obtenus après 7 heures de traitement.



**Figure 18** : Réduction des polyphénols, de la DCO et la coloration en fonction du temps de traitement .

Le suivi des taux d'abattement des polyphénols ainsi que leur détection est réalisé par CPG/SM. Les chromatogrammes des extraits phénoliques des margines brutes et traitées sont présentés sur la figure 19.



**Figure 19** : Les chromatogrammes des extraits phénoliques purifiés des margines brutes (a) et des margines traitées (b) par voie électrochimique

Les chercheurs observent :

- la disparition de quatre composés
  - 1,1-diméthoxypropan-2-one au Tr = 4,21 min
  - Triéthoxyméthane au Tr = 4,57 min
  - 1-Hydroxypropan-2-one au Tr = 10,79 min
  - 1-éthoxybutane au Tr = 10,79 min
- une stabilité face à l'oxydation avec une légère diminution en intensité des pics :
  - Pentaoxaclohexanadécane à Tr = 7,6 min
  - L'acide «3-(4-(2-methoxy)phenol)acrylique à Tr = 8,05min.

En plus du traitement, ces chercheurs ont voulu estimer la quantité d'énergie consommée. En appliquant la loi de Faraday, la quantité d'électricité est de l'ordre de 2,36 kWh/L pour obtenir une DCO finale de 11 g d'O<sub>2</sub>/l, sachant que les margines présentaient une DCO initiale de l'ordre de 32,71 g d'O<sub>2</sub>/l, soit un taux d'abattement de DCO de l'ordre de 68 %.

En conclusion, les chercheurs pensent que l'électrolyse des margines à l'aide d'un réacteur électrochimique est un procédé de traitement compact et efficace pour la réduction de la couleur (70 %), de la demande chimique en oxygène (68%), des polyphénols (70 %), de chlorure (82 %), de l'ammonium (74 %), du zinc (72%), du fer (73%) et 79% de la turbidité avec un coût électrique modéré seulement 2,36 kWh/L.

### **Article 3 : Traitement des margines par un procédé couplant la coagulation floculation et la voie électrochimique**

**G. Sbai, M. Loukili**

European Scientific Journal, 11 (9), 2015.

Cet article est rédigé par les mêmes chercheurs que l'article 2. Ils ont travaillé sur les mêmes margines, cependant le traitement appliqué dans ce cas est la combinaison de deux procédés physico-chimiques ; la coagulation floculation (comme prétraitement) et un traitement électrochimique par électrolyse (comme procédé d'affinage).

La margines utilisée ont les mêmes caractéristiques que les précédentes, mais cette fois ci elles vont être diluées 10 fois. Les résultats de la caractérisation après dilution sont sur le tableau 11.

**Tableau 11** : Caractéristiques physico-chimiques des margines brutes et diluées

<b>Paramètres</b>	<b>Margine brute</b>	<b>Margine filtrée diluée 10 fois</b>
<b>pH</b>	5,02	6,7
<b>MES (g/L)</b>	26,67	10,5
<b>Conductivité (mS /cm)</b>	7,89	1,24
<b>Absorbance</b>	-	1,191
<b>Teneur en eau%</b>	15	-
<b>O<sub>2</sub> dissout (mg/L)</b>	0,50	4 ,39
<b>Polyphénols (g/L)</b>	1 ,22	0,89
<b>Alcalinité (meq/L)</b>	63	20,1
<b>Turbidité(NTU)</b>	436	167
<b>DCO (g O<sub>2</sub>/L)</b>	32 ,71	27,16
<b>Chlorure (mg/L)</b>	163	131

Du tableau 11, nous constatons que l'effet de la dilution fait augmenter le pH et la concentration en oxygène dissous. Sinon, tous les autres paramètres diminuent de leurs valeurs.

Dans l'essai de prétraitement des margines par coagulation-floculation, Sbai et Loukili ont constaté que l'addition progressive de sulfate d'aluminium aux margines dilués 10 fois puis filtrées, a provoqué une baisse notable du pH de 6,70 à 4,34 et une augmentation de la conductivité de 1,24 à 2,02 ms/ cm et que la dose de 1,5 g/L de sulfate d'aluminium était la

dose optimale qui a permis une élimination de la DCO (42 %), des polyphénols (22 %), des MES (58 %), de la turbidité (83 %) et de la coloration (42 %).

Concernant l'essai par électrolyse, Sbai et Loukili ont récupéré les margines après coagulation-floculation avec un pH= 4,55 (pH de la dose optimale du coagulant 1,5 g/L), les ont transféré dans un réacteur où l'intensité du courant était fixé à 5A, une tension 14V sous une agitation de 200tr/ min.

Au cours de traitement, ils ont observé la formation d'une mousse à la surface du réacteur ainsi un changement de coloration qui passait du marron foncé à jaune pâle, dû foncement à l'oxydation des matières organiques. Et après 5 heures de traitement ils ont réussi à atteindre une réduction de coloration de l'ordre de 86% après 5 heure de traitement et un degré dépassant 41% de turbidité.

Le bilan en termes d'efficacité du traitement est présenté dans le tableau suivant.

**Tableau 12** : Caractéristiques des effluents traités

<b>Paramètres</b>	<b>Avant Traitement</b>	<b>Après coagulation- floculation</b>	<b>Après traitement électrochimique</b>
<b>pH</b>	6,7	4,55	3,78
<b>Conductivité (mS/cm)</b>	1,24	1,78	7,26
<b>MES (g/L)</b>	10,5	4,4	0
<b>Absorbance (490 nm)</b>	1,191	0,688	0,094
<b>O2 dissout (mg/L)</b>	4,39	5,21	7,16
<b>Polyphénols (g/L)</b>	0,89	0,69	0,32
<b>Turbidité (NTU)</b>	167	19,2	11,3
<b>DCO (g O<sub>2</sub>/L)</b>	27,16	13,03	9,11
<b>Chlorure (mg/L)</b>	131	-	25,4

Finalement il a été constaté que le couplage coagulation-floculation électrolyse a permis d'obtenir un abattement en DCO supérieur à 72%, 68% des polyphénols, 93% turbidité et enfin une réduction de 92% de coloration.

## **Article 4 : Traitement des margines d'une huilerie moderne par infiltration-percolation sur un filtre à sable**

Mounia Achak, Naila Ouazzani et Laila Mandi

Revue des sciences de l'eau, 22 (3), 421–433, 2009.

Achak et al. ont étudié la faisabilité du traitement des margines par la technique d'infiltration percolation sur filtre à sable et d'étudier l'effet de la dilution des margines par des eaux usées urbaines sur la stimulation de la biodégradation dans le filtre et sur les performances épuratoires de cette technique.

L'infiltration-percolation est un traitement biologique par cultures bactériennes fixées sur support fin. Les eaux usées ayant préalablement subi une décantation primaire sont déversées et réparties sur un massif de sable, à l'air libre. En percolant à travers ce massif, les matières en suspension apportées par l'effluent à traiter sont retenues primordialement par filtration mécanique sur la plage d'infiltration.

Alors que la dilution des margines par des eaux usées urbaines a été réalisée dans le but d'améliorer l'activité biologique dans le filtre. Donc avant d'entamer leurs expériences, l'auteur et ses collaborateurs ont commencé par déterminer le pourcentage de dilution des margines brutes par des eaux urbaines. Ce choix est basé sur une étude du pH et de la DBO<sub>5</sub> pour chaque mélange de dilution. Les résultats sont reportés sur le tableau 13.

**Tableau 13** : Variation du pH et de la DBO<sub>5</sub> dans les différents mélanges.

<b>% dilution par les eaux usées urbaines</b>	<b>Oxygène consommé au 5<sup>ème</sup> jour à pH neutralisé (mg/L)</b>	<b>pH du mélange (margines + eaux usées urbaines)</b>
<b>0 %</b>	660	4,67
<b>10 %</b>	650	4,76
<b>20 %</b>	630	4,88
<b>30 %</b>	610	4,72
<b>40%</b>	570	4,70
<b>50 %</b>	560	5,00
<b>75 %</b>	540	5,10
<b>90 %</b>	520	5,73
<b>100 %</b>	190	7,60

D'après le tableau 13, les chercheurs constatent que :

- Les dilutions de 0 à 40 % par des eaux usées urbaines permettent de traiter une quantité importante de margines, mais le pH acide du mélange n'est pas convenable pour le développement bactérien au sein du filtre à sable.
- les dilutions de 75 à 100 % favorisent un pH convenable pour le développement bactérien lors du traitement par infiltration-percolation, mais ne permettent pas de traiter une quantité importante de margines.
- la dilution à 50 % favorise un pH convenable pour le développement bactérien et permet de traiter une quantité appréciable de margines. Cette valeur a été retenue pour la dilution des margines brutes.

Passons maintenant aux caractéristiques des margines utilisées dans cette étude. Elles ont été prélevées dans une unité moderne de la région de Marrakech (Maroc). Elles présentent un pH très acide (4,93) et sont très chargées en matières organiques de l'ordre de 28 g d'O<sub>2</sub>/L en DCO brutes et 1,42 g/L de polyphénols. Après la dilution à 50 % par les eaux usées urbaines, le pH augmente à 5,01, la DCO et les polyphénols diminuent respectivement à 25,58 g d'O<sub>2</sub>/L et 1,39 g/L.

Le pilote expérimental est constitué de deux colonnes C<sub>1</sub> et C<sub>2</sub> qui sont remplies sur une épaisseur de 10 cm de gravier en haut et en bas de 60 cm de sable. L'alimentation de la colonne 1 (C<sub>1</sub>) se fait par des margines brutes et la colonne 2 (C<sub>2</sub>) par des margines diluées avec des eaux usées urbaines. Pour répartir correctement l'effluent sur toute la surface de chacun des lits, une alimentation par bâchées est assurée quotidiennes de 1 cm, espacées de 12 heures, soit 2 cm/j (1,5 L/j). L'écoulement se fait par percolation à travers le substrat. L'eau de percolation est récupérée au moyen d'un entonnoir sur lequel repose chaque colonne.

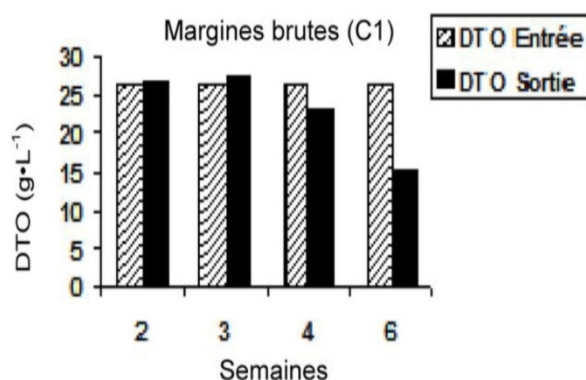
Pour le fonctionnement du lit, l'évolution du débit à la sortie des deux colonnes en fonction du temps montre que ce dernier diminue au cours de la percolation, il passe de 10 à 1,63 mL/h dans le cas des margines brutes et de 6 à 1,25 mL/h dans le cas des margines diluées. Cela est dû probablement au développement important du biofilm, et ce, pour les deux colonnes. Au bout de six semaines, les débits deviennent faibles, indiquant le début du colmatage du filtre.

De ce fait, la durée maximale de fonctionnement du filtre est donc de l'ordre de six semaines pour le cycle inondation-séchage étudié. De plus, il n'y a pas de différence entre les deux colonnes du point de vue de leur fonctionnement hydraulique.

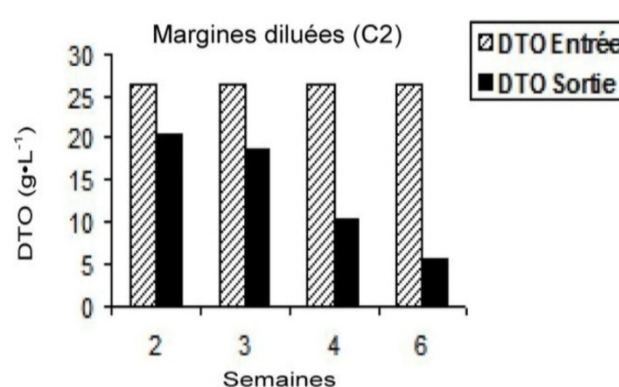
D'après les résultats obtenus après l'infiltration des margines à travers le sable, Achak et al ont observé que :

- Augmentation du pH de sortie (après filtration) des deux colonnes (7 pour les margines brutes et 8 pour les margines diluées). Cette augmentation peut être due au caractère alcalin du sable et pourrait être aussi le résultat de la fixation des acides organiques, responsables du pH acide des margines.
- Augmentation aussi de la conductivité électrique des margines brutes, elle passe de 10.2 à 15.4 mS/cm qui est liée au lessivage des minéraux du sable et à la minéralisation de la matière organique. Dans le cas des margines diluées, il n'y a aucune tendance dans le changement de la conductivité, cette dernière passe de 5.89 à 6.7 mS/cm.
- Elimination de 36 % de la DCO brute, 53 % des polyphénols, 67 % de l'azote Kjeldahl (NTK) et 74.5 % de l'azote ammoniacal pour les margines brutes.
- Par contre, les essais de percolation des margines mélangées à 50 % avec les eaux usées urbaines, montre une amélioration de l'efficacité quant à l'élimination de la DCO brute (75 %), des polyphénols (90 %) de NTK (50 %) et de l'ammonium (87%).

L'évolution de la DTO des margines brutes et des margines diluées à l'entrée et à la sortie du filtre est présentée dans les figures 20 et 21.



**Figure 20:** Evolution de la demande totale en oxygène (DTO) en fonction du temps des margines brutes.



**Figure 21 :** Evolution de la DTO en fonction du temps des margines diluées.

D'après les figures 20 et 21, Achak et al ont constaté que cette demande en oxygène n'est pas du tout satisfaite dans le cas du filtre recevant les margines brutes (DTO à l'entrée identique à DTO à la sortie) sauf légèrement à la 6<sup>e</sup> semaine, tandis que la différence entre la DTO à l'entrée et à la sortie de la colonne des margines diluées est très élevée.

Toutes ces observations indiquent que la dilution des margines par des eaux usées urbaines assure une élimination meilleure et rapide de la pollution par rapport aux margines brutes. Leur enrichissement par des micro-organismes permet d'avoir une forte minéralisation de la matière organique.

### **Article 5 : Optimisation des conditions de traitement des margines par super oxydant $K_3Fe_xMn_yO_8$**

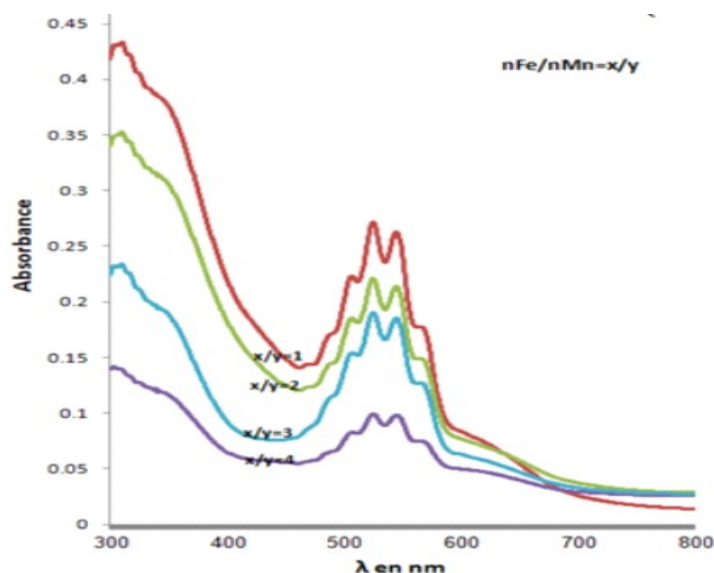
Zahari A, Tazi A.1, Azzi M.

J. Mater. Environ. Sci. 5 (2), 484-489, 2014.

Cet article propose un traitement physicochimique des margines par les permanganoferrates de potassium synthétisés de formule chimique  $K_3Fe_xMn_yO_8$ . Le choix d'utiliser ce matériau réside dans le fait que le  $K_3Fe_xMn_yO_8$  renferme de nombreuses propriétés coagulante-floculante, oxydante, désinfectante,... Il est doté d'un pouvoir oxydant exceptionnel avec un potentiel standard  $E^\circ(FeO_4^{2-}/Fe^{3+}) = 2,2V$ .

L'objectif de ce travail donc est l'optimisation des conditions de l'oxydant permanganoferrates de potassium ( $K_3Fe_xMn_yO_8$ ) pour atteindre les meilleurs abattements de DCO, lors de traitement des margines brute diluée  $10^4$  fois, les polyphénols totaux et enfin sur les mêmes margines mais sans polyphénols.

Les ferrates (VI) utilisées ont été synthétisés au laboratoire par voie sèche à température ambiante. Zahari et al avaient vérifié que le produit synthétisé contient du manganèse au degré d'oxydation +VII. Les quatre spectres UV-visible de la figure 22 ont montrés que plus le taux de manganèse augmente dans la matrice, plus l'intensité de pic augmente. De même les quatre échantillons absorbent à la même longueur d'onde  $\lambda = 537nm$  ; une valeur intermédiaire entre celle du  $Mn^{VII}$  ( $\lambda = 550nm$ ) et celle du  $Fe^{VI}$  ( $\lambda = 510nm$ ).



**Figure 22** : Comparaison des spectres UV-visible de  $K_3Fe_xMn_yO_8$

Avant de procéder au traitement, une caractérisation de l'effluent est imposée. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

**Tableau 14** : Caractéristiques physico-chimiques des différents effluents

	Margine brute diluée $10^4$ fois	Polyphénols	Margine sans polyphénols
<b>pH</b>	4,95	5,03	5,98
<b>DCO g d'O<sub>2</sub>/L</b>	320	9,01	71,7
<b>MES g/L</b>	17,35	/	2,932

En premier lieu, ils ont étudié l'effet de ( $K_3Fe_xMn_yO_8$ ) sur la marge brute, en cherchant les doses optimales de ferrate nécessaire pour obtenir des meilleures taux d'abatteurs en DCO. Pour cette synthèse, différentes concentrations de ferrate (1, 1.5, 2, 2.5 et 3g/L) pour différents rapports molaires  $n(Fe) / n(Mn) = 1, 2, 3$  et 4 ont été ajoutés à une margines brute diluées  $10^4$  fois, avec un temps d'attaque de 30 min. Les résultats de ces expériences sont présentés dans le tableau ci-dessous :

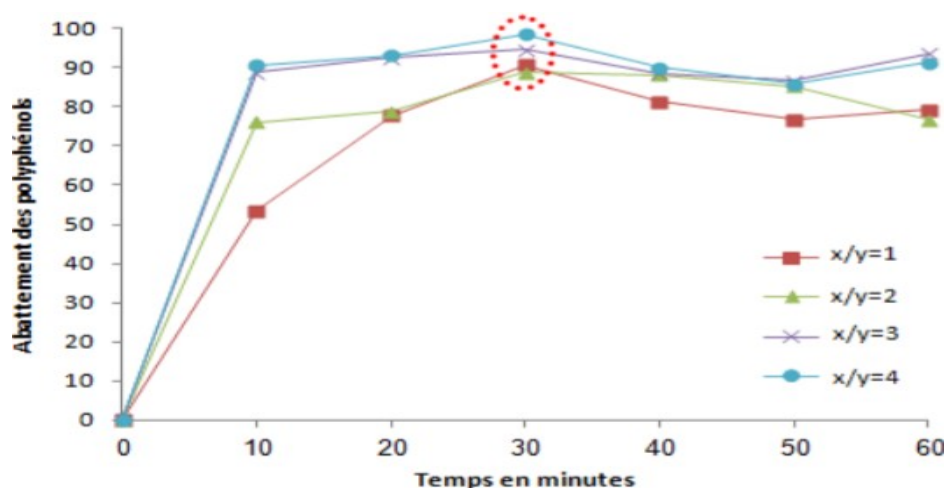
**Tableau 15** : DCO maximale pour une concentration optimale de  $K_3Fe_xMn_yO_8$

Permanganoferrate VI	x/y = 1	x/y = 2	x/y = 3	x/y = 4
<b>[K<sub>3</sub>Fe<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>8</sub>]<sub>optimale</sub>(g/L)</b>	3	3	2,5	2
<b>DCO (%)</b>	92%	98%	99,7%	99,9%

D'après ces résultats on constate que les deux rapports molaires 3 et 4 ont révélé l'efficacité de  $(K_3Fe_xMn_yO_8)$  pour le traitement des margines brutes, environ 100% d'abattement en DCO pour les concentrations 2,5g/L et 2g/L respectivement. On remarque que plus le taux en Fe VI dans la matrice augmente plus l'abattement de la DCO est efficace.

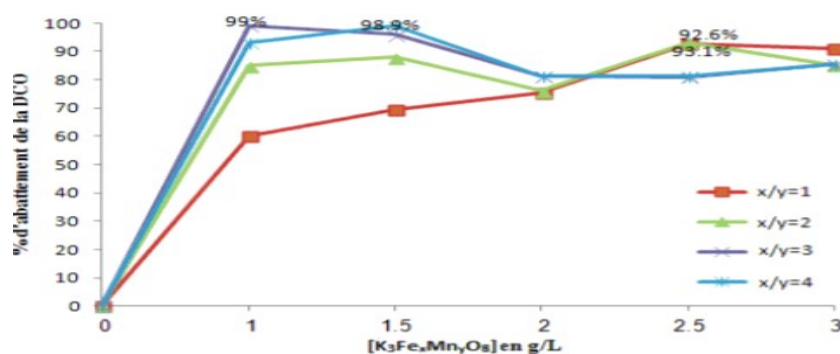
Zahari et al ont extraits les polyphénols en mélangeant un volume de margine délipidée à l'acétate d'éthyle. Après 10 minutes de centrifugation à 3200tr/ min, les polyphénols et l'acétate d'éthyle sont récupérés. L'acétate d'éthyle s'évapore à 37°C et les polyphénols sont récupérés dans le méthanol.

Le suivi des abattements de la DCO des polyphénols extraits de la margine a été aussi l'objet de cette étude. De la figure 23 on observe un abattement de 98,5% pour le rapport molaire 4 et 3 avec une concentration de 1,5g/L de  $K_3Fe_xMn_yO_8$ .



**Figure 23:** Evolution en fonction du temps de la dégradation des polyphénols extraits de la margine par  $K_3Fe_xMn_yO_8$

De même que la figure 24 qui illustre le taux d'abattement de DCO des margines sans polyphénols en fonction des concentrations de  $(K_3Fe_xMn_yO_8)$  pour  $x/y = 1, 2, 3$  et  $4$ , on remarque que ce taux d'abattement atteint un maximum de 93% pour les deux rapports molaires 1 et 2 avec les concentrations respectives 2,5 et 3g/L. Tandis qu'un abattement de 100% est apparu pour les rapports molaires 3 et 4 avec des concentrations respectives 1 et 1,5g/L.



**Figure 24 :** taux d'abattement de la DCO de la marge sans polyphénol en fonction de la  $[K_3Fe_xMn_yO_8]$  pour  $x/y = 1, 2, 3$  et  $4$ .

On conclut que le traitement physico-chimique par  $K_3Fe_xMn_yO_8$  est très efficace pour une durée de traitement de seulement 30 minutes. En effet, l'abattement des marges avec ou sans phénols atteint presque les 100% pour les rapports molaire 3 et 4 de  $(K_3Fe_xMn_yO_8)$ . Cette performance pourrait être expliquée par le taux de Fer (VI) dont le pouvoir oxydant est accentué par la présence du Mn (VII) pris comme ion stabilisant du Fer(VI). Cependant elle n'en reste pas moins une solution pour des marges diluées  $10^4$  fois.

### Article 6 : Traitements des margines par les procédés d'oxydation avancés

Mia Ivanov, Katarina Perić, Tomislava Vukušić, Tea Štefanac, Višnja Stulić, Klara Kraljić,  
Goran Smoljanić, Tibela Landeka Dragičević, Zoran Herceg  
Environmental Engineering, 6 (2), 71-78, 2019.

Ivanov et al ont étudié l'effet du traitement au plasma froid, des ultrasons de haute intensité et des rayons UV avec l'ajout d'additifs ( $H_2O_2$ ,  $6H_2O$ ) sur la dégradation et l'élimination des composés complexes des margines. Les échantillons de marge (avec et sans additifs) ont été traités par :

- Une décharge plasma à haute tension à des fréquences de 60 Hz et 120 Hz en combinaison avec des gaz composés (azote, air et oxygène) pendant 30 min,
- Des radiations UV pendant 30 min,
- Des ultrasons à haute intensité pendant 10 min.

Le traitement des margines dans un réacteur à plasma hybride avec des tailles de procédés sélectionnés et utilisant le traitement par rayonnement UV et/ou US, Ivanov et al ont obtenus les résultats suivants :

- En utilisant la méthode colorimétrique avant et après le traitement, l'intensité de la coloration diminue. Le changement de couleur le plus significatif est survenu dans les échantillons traités avec du plasma froid avec de l'azote et de l'air soufflé à une fréquence de 120 Hz avec addition de ( $\text{FeCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$ ), alors que dans les échantillons traités aux US et/ou UV, le changement de couleur est plus faible.
- Par rapport à la réduction la plus élevée de DCO, elle a été obtenue dans l'échantillon traité avec du plasma froid à une fréquence de 60 Hz avec de l'azote et l'ajout de ( $\text{FeCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$ ).

Ivanov et al ont constaté que la valeur la plus élevée du carbone dissous total est obtenue par un traitement aux ultrasons et aux rayons UV avec addition préalable de 30 % de  $\text{H}_2\text{O}_2$  dans un volume de 51  $\mu\text{l}$ . L'inconvénient de cette combinaison est que  $\text{H}_2\text{O}_2$  a une mauvaise absorption des rayons UV.

La combinaison de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et de rayonnement UV avec le réactif de Fenton s'est avérée efficace pour la valeur de DCO à 1897 mg/L. En outre l'ajout de 0.2 g de  $\text{TiO}_2$  avec un traitement aux ultrasons et aux UV a provoqué le changement le plus significatif de la valeur de la DCO.

## Article 7 : Valorisation des margines pour améliorer la qualité des sols dans les zones arides Tunisiennes

Bouajila Khedija1, Ellefi Kamel et Taamallah Houcine

Algerian journal of arid environment, 5 (1), 92-105, 2015.

Les sols des régions arides sont relativement pauvres en matières organiques. L'épuisement de la matière organique de ces sols accentue la dégradation et la diminution de leur fertilité favorisant ainsi les processus d'érosion et de désertification. Afin de préserver ces sols et maintenir leur productivité, l'apport des amendements organiques devient indispensable. Cependant ces amendements, les margines peuvent constituer un éventuel amendement pour les sols des régions arides pauvres en cet élément.

Dans ce cadre, Bouajila et al ont été procédé un essai d'épandage de margine sur un sol sablonneux de Médenine (Sud de la Tunisie).

Les caractéristiques physico-chimiques du sol et des margines utilisés dans cette étude sont présentées dans les tableaux 16 et 17 respectivement.

**Tableau 16 :** Caractéristiques physico-chimiques du sol

Granulométrie (%)				Calcaire (%)		Gypse (%)	M.O (%)	CE (dS/m)	pH
A	L	SF	SG	Total	Actif				
2.02	7.90	86.50	2.90	15.50	2.50	4.01	0.30	0.95	7.90

(A: Argile; L: Limon; SF: Sables fins; SG: Sables Grossiers; MO: Matière Organique; CE: Conductivité électrique)

**Tableau 17 :** Caractéristiques chimiques des margines utilisées

pH	MS %	CE (mS/cm)	MO %	MM %	P %	MAT %	K <sup>+</sup> (% MS)	Na <sup>+</sup> (% MS)	Ca <sup>++</sup> %	Mg <sup>++</sup> %
5.50	11.50	18.60	8.85	1.37	0.03	0.07	2.92	0.13	0.07	0.06

(MS: Matière Sèche, MO: Matière Organique, MM: Matière Minérale, MAT: Matière Azoté Total, CE: Conductivité Electrique, P: phosphore assimilable, K: potassium échangeable, Na: sodium, Ca: calcium, Mg: magnésium).

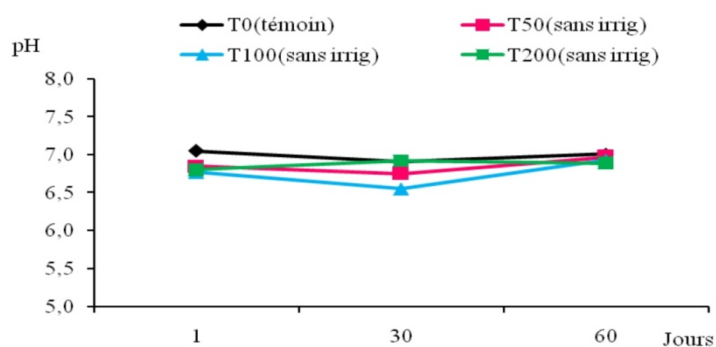
Les margines ont été collectées au niveau du bassin de décantation d'une huilerie moderne. Elles ont été suffisamment homogénéisées avant leur utilisation, puis incorporées au sol déjà préparé et mis dans les pots (dans les mêmes volumes de 4 L chacun). Selon les traitements suivant : T<sub>50</sub>:50 m<sup>3</sup>/ha ; T<sub>100</sub>:100 m<sup>3</sup>/ha et T<sub>200</sub>:200 m<sup>3</sup>/ha, les pots ont reçu un seul épandage des margines.

Le nombre total des pots est 84 pots dont : 12 pots traités par la margine, sans irrigation ; 36 pots traités par la margine et irrigué aussi chaque semaine à raison de 250

ml/pot correspondant à 12.5 mm d'eau salée et 36 pots traités par la margine, avec une irrigation douce chaque semaine.

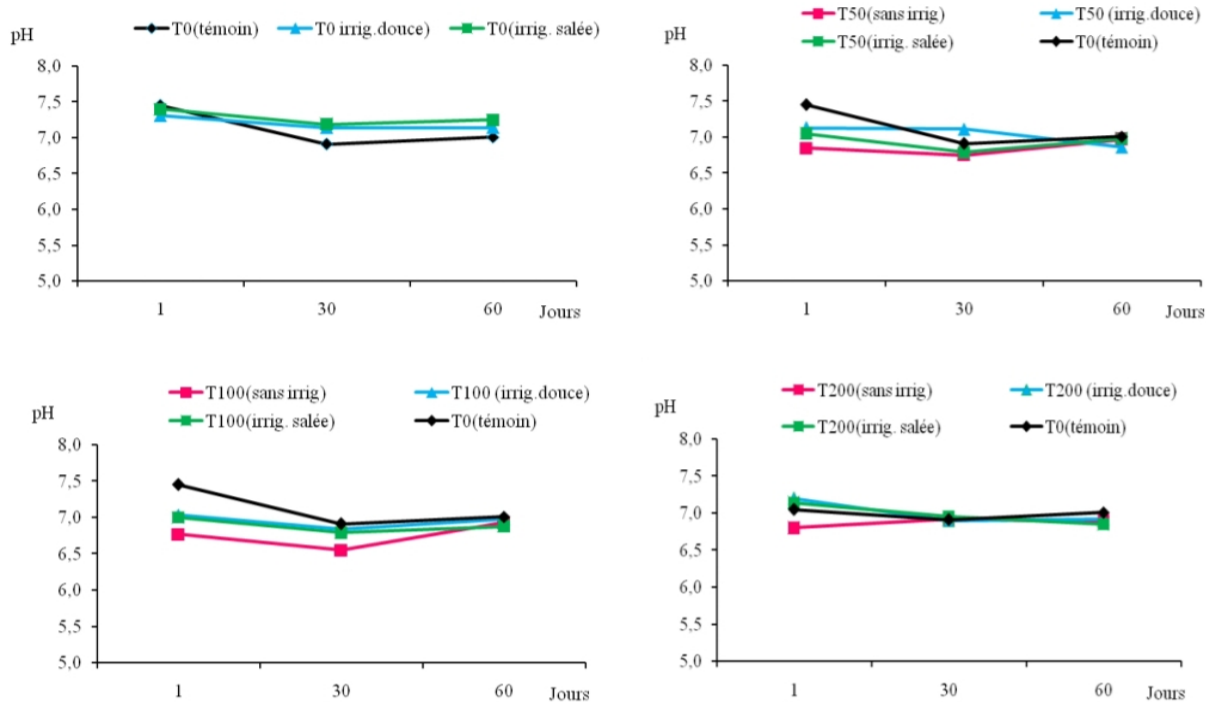
Trois échantillons de chaque traitement ont été prélevés après chaque date de prélèvement ( $D_1$  le premier jour du démarrage de l'expérience,  $D_2$  après 30 jours et  $D_3$  après 60 jours), des extractions périodiques de matières organique, azote, pH, potassium, conductivité électrique ont été effectuées. Les échantillons analysés ne concernent que la couche superficielle qui a été traitée avec les margines.

Les résultats obtenus par Bouajila et al, sur le suivi de l'évolution du pH de l'essai conduit en pots et qui sont présentés sur la figure 25, montrent que l'application des margines sur des sols alcalins et calcaires, n'affecte pas le pH du sol. En effet, le pH du sol diminue légèrement pour tous les traitements par les margines. Bien que les margines avaient un pH acide (5.5), leur épandage à différentes doses ne modifie pas le pH du sol (7.90).



**Figure 25 :** Effet de l'épandage de margine sur le pH du sol (sans irrigation)

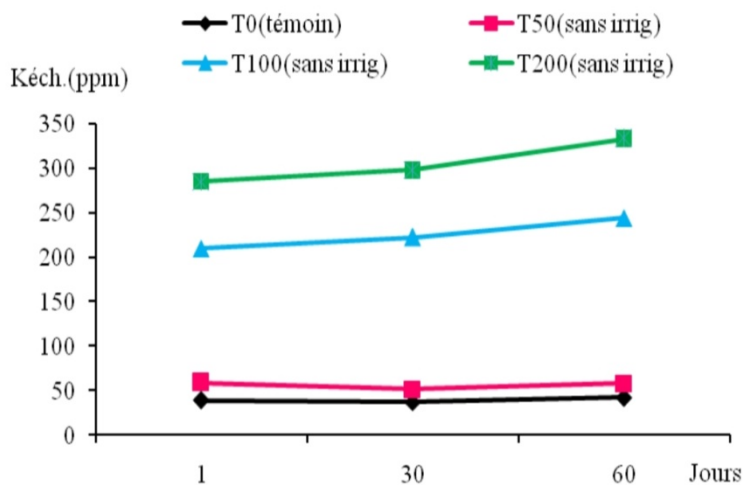
Il y a lieu à signaler que le pH des échantillons du sol traités par les différentes doses de margine et soumis à des doses des irrigations par l'eau douce et ceux ayant subi des irrigations par l'eau salée, ne présentent pas des différences remarquables avec le sol témoin pour les trois traitements, au cours du temps.



**Figure 26 :** Effet de l’irrigation douce et salé sur le pH des sols traités avec différentes doses de margines

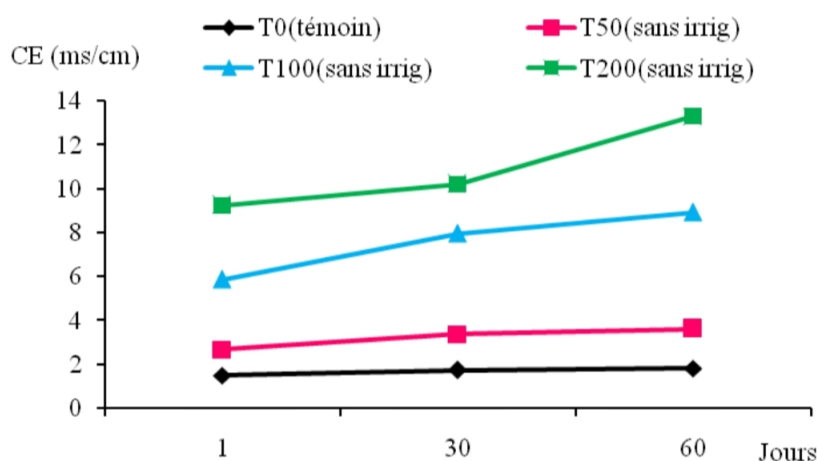
En outre, le taux de potassium augmente au fur et à mesure par rapport au témoin dans les sols secs et irrigués avec l’eau douce ou salée. En effet, la concentration de  $K_{ech}$  passe de 39 mg/Kg à : 50, 240 et 330 mg/Kg pour les traitements 50 ; 100 et 200 m<sup>3</sup>/ha. Ces résultats confirment la richesse des margines en potassium (2.92 %).

Le suivi de l’évolution du potassium échangeable dans le sol de l’essai conduit en pots, présenté sur la figure 27.



**Figure 27:** Effet des margines sur le potassium échangeable

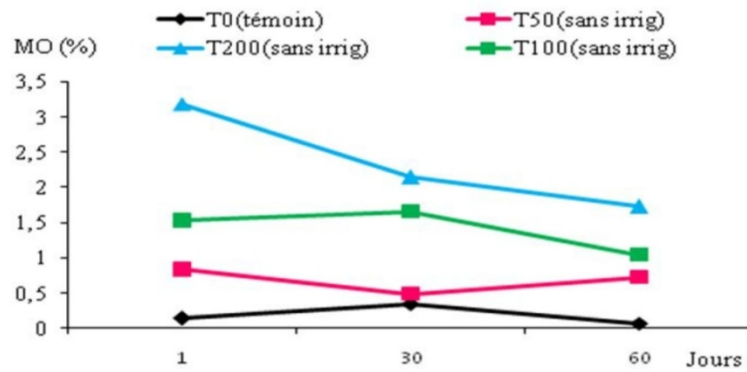
L'essai en pot montre que la salinité augmente significativement avec les doses des margines. En effet, la conductivité électrique est passée de 1.5 mS/cm à plus de 13 mS/cm pour les échantillons ayant reçu la dose la plus élevée T (200 m<sup>3</sup>/ha). En ce qui concerne la dose 50 m<sup>3</sup>/ha, le maximum atteint est de 3.62 mS/cm. Tandis que, le maximum atteint pour la dose de 100 m<sup>3</sup>/ha est de l'ordre de 8.91 mS/cm (figure 28).



**Figure 28** : Effet des margines sur la conductivité électrique

L'essai en pots montre aussi que les irrigations avec l'eau douce ou salée provoquent une légère augmentation de la salinité du sol. En effet, la conductivité électrique passe de 1.5 mS/cm à plus de 15 mS/cm pour les échantillons du sol ayant la dose la plus élevée T (200 m<sup>3</sup>/ha) et irrigués deux fois avec l'eau salée.

Le taux de matière organique a augmenté par rapport au témoin figure 29, il est passé de 0.3 % au 0.81 %, 1.53 % et 3.2 % pour les traitements T<sub>50</sub> (50 m<sup>3</sup>/ha) ; T<sub>100</sub> (100 m<sup>3</sup>/ha) et T<sub>200</sub> (200 m<sup>3</sup>/ha). Cependant, et à la fin de l'essai, un léger abaissement des taux de la matière organique par rapport à l'état initial, est noté. Le sol témoin passe de 0.3 à 0.16 % de matière organique et il est respectivement de 0.3 % ; 1.03 % et 1.7 % pour les traitements T<sub>50</sub> ; T<sub>100</sub> et T<sub>200</sub>. Cet abaissement pourrait être dû à la minéralisation ou bien l'humification du carbone par les microorganismes. En outre, les deux types d'irrigation ne modifient que légèrement la teneur de la matière organique dans les sols.



**Figure 29:** Effet des margines sur la décomposition de la matière organique.

Cependant, les auteurs concluent que le temps consacré à la réaction de l'essai est relativement court et ne permet pas de percevoir la différence entre les différents traitements. D'autres essais similaires et dans des bonnes conditions devront être réalisés pour pouvoir déterminer les effets de cet effluent et des irrigations soit avec l'eau douce ou salée sur le sol et les cultures et d'identifier les doses d'application appropriées.

# Conclusion générale

Les rejets des margines non traitées et extrêmement chargées en matière organique provoquent un déséquilibre environnemental pour les pays producteurs d'huile d'olive, surtout avec l'utilisation des installations d'extraction continues à trois phases qui génèrent d'énormes quantités de margines. Leurs traitements ainsi que leur valorisation sont devenus une nécessité afin de protéger l'environnement et la santé publique.

Dans ce document, nous avons essayé d'apporter quelques notions sur les différents traitements et valorisation des margines qui existent à l'heure actuelle, sachant que :

- Chaque technique de traitement a ses avantages et inconvénients;
- Les résultats à l'échelle laboratoire sont satisfaisant, mais ils méritent d'être testés même à l'échelle industrielle;

Des mesures préventives peuvent être prises pour sensibiliser d'avantage les propriétaires des huileries tel que :

- Donner la priorité aux actions qui visent l'introduction du procédé écologique dans les huileries.
- Organiser des ateliers d'informations et de suivi en présence des intervenants dans le secteur.

L'étude d'article a mis le point sur des techniques physico-chimiques donnant des résultats satisfaisants. En conclusion, ces points méritent une étude tant approfondie que précise qu'expérimentale, piste de recherche que nous souhaitons développer ultérieurement.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Labdaoui D. 2017. Impact socio-économiques et environnemental du modèle d'extraction des huiles d'olives à deux phases et possibilités de sa diffusion dans la région de Bouira, Thèse de doctorat, université de Mostaganem.
- [2] Zaier, H., Chmingui, W., Rajhi, H., Bouzidi, D., Roussos, S., & Rhouma, A. (2017). Physico-chemical and microbiological characterization of olive mill wastewater (OMW) of different regions of Tunisia (North, Sahel, South). *JNS Agri Biotech*, 48(2), 2888-2897.
- [3] Rais, Z., El Haji, M., Benabbou, M., Majbar, Z., Lahlou, K., Taleb, M., ... & Nawdali, M. (2017). Margines: traitement, valorisation dans la germination des graines de tomate et dans la filière de compostage. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 30(1), 57-62.
- [4] Catherine B, André B. histoire de l'olivier (2012). Claire Jordan-Ruf, Edition Quae. Page 14 et 178
- [5] Philippe A, François I. l'olive (2003). Libris. Page 71
- [6] Martine A. petit traité de l'huile d'olive (2011). Edition le Sureau. page 11
- [7] Cherrab, M., Zaoui, D., Bennani, A., & Serrhini, M. N. (2002). Étude du pouvoir pathogène des isolats de *Verticillium dahliae* Kleb. Issus de l'olivier (picholine marocaine) au Maroc. *Revue Marocaine des Sciences Agronomiques et Vétérinaires*, 22(1), 31-37.
- [8] conseil oléicole international(2001). Le Marché international de l'huile d'olive. *Olivae* 85, 22-25.
- [9] Sadou, M. S. (2018). Les acteurs de la filière huile d'olive: approche qualité. Commune de Fréha, Wilaya Tizi-Ouzou, Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou.
- [10] Fellah, S., & Djerroudi, O. (2018). Caractérisation des variétés d'olives dans la zone de Hassi Ben Abdellah «cas de l'exploitation de BENSACI», Université Kasdi Merbah Ouargla.
- [11] Répartition de la filière mondiale. <https://images.app.goo.gl/QH3m8jFEDrcQeRot9>
- [12] Production mondiale de l'huile d'olive <https://fr.statista.com/statistiques/550355/production-mondiale-d-huile-d-olive-dans-des-pays-selectionnes/>
- [13] Bouharoun, S. & Chaouche, A. (2016). Influence de la région et de la date de récolte sur la qualité de l'huile d'olive, Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou.
- [14] Benrachou, N. (2013). Etude des caractéristiques physicochimiques et de la composition biochimique d'huiles d'olive issues de trois cultivars de l'Est algérien. *Biochimie Appliquée*. Université Badji Mokhtar Annaba, 1-85.

- [15] Boudissa, F. (2012). Influence des radiations micro-ondes sur l'extraction de l'huile de grignon d'olive imprègne de margines, Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou.
- [16] Aggoun-Arhab, M. (2016). Caractérisation de la composition en micro constituants des margines issues de la production oléicole et utilisation comme complément dans la ration chez la vache laitière. Institut National de l'Alimentation et des Technologies Agroalimentaire (INATAA), Thèse de doctorat, Université Frères Mentouri -Constantine.
- [17] Veillet, S. (2010). Enrichissement nutritionnel de l'huile d'olive: Entre Tradition et Innovation, Thèse de doctorat Université d'Avignon.
- [18] Chimie H (2006), Technologie d'extraction de l'huile d'olive et gestion de sa qualité. Transfert de technologie en agriculture, bulletin mensuel d'information et de liaison du PNTTA, ministère de l'agriculture du développement rural et des pêches maritimes (Maroc).
- [19] Iboukhoulef, H. (2014). Traitement des margines des huileries d'olive par les procédés d'oxydation avancée basé sur le système fenton-like ( $H_2O_2/Cu$ ), Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou.
- [20] Achak, M., Ouazzani, N., & Mandi, L. (2009). Traitement des margines d'une huilerie moderne par infiltration-percolation sur un filtre à sable. *Revue des sciences de l'eau*, 22(3), 421-433.
- [21] Sbai, G., & Loukli, M. (2015). Traitement électrochimique des margines et identification des composés avant et après traitement par chromatographie en phase gazeuse couplée par spectroscopie de masse. *LARHYSS Journal* P-ISSN 1112-3680/E-ISSN 2521-9782, (22), 139-152.
- [22] Gueham, S., Harikeche, S., & Benhammada, N. E. (2019). Vérification d'un système de traitement des margines, Thèse de doctorat, Université Mohamed Seddik Benyahia de Jijel.
- [23] Nefzaoui, A. (1991). Valorisation des sous-produits de l'olivier. In : Tisserand J.-L.(ed.), Alibiés X. ed). *Fourrages et sous produits méditerranéen*. Zaragoza : CIHAM, 1991., 16, 101-108.(options méditerranéenne : série A. séminaires méditerranéen ; n. 16)
- [24] Sifoun N. 2008. Traitement des effluents des huileries d'olive par oxydation au  $H_2O_2$ , mémoire de magister. Université M'Hamed Bouguera Boumerdes.
- [25] Leulmi, N. (2011). La valorisation nutritionnelle des margines et de leur impact sur la réduction de la méthanogénèse ruminale chez l'ovine, mémoire de magister (Université Mentouri de Constantine).

- [26] Bedbabis, S., Rouina, B. B., Boukhris, M., & Ferrara, G. (2014). Effect of irrigation with treated wastewater on soil chemical properties and infiltration rate. *Journal of Environmental Management*, 133, 45-50.
- [27] Contribution spéciale de sustainable business associates (2003). Pollution and development issues in the Mediterranean Basin, 2<sup>ème</sup> conférence internationale, Switzerland Environmental Solutions For Emerging Countries (SESEC).
- [28] Zghari, B., Benyoucef, F., & Boukir, A. (2018). Impact environnemental des margines sur les eaux d'oued ousefrou: caractérisation physico-chimique et évaluation par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CPG-SM) the environmental impact of olive mill wastewater in ousefrou. *American Journal of Innovative Research and Applied Sciences*, 2429, 5396.
- [29] Naciri, A (2015). Valorisation bioénergétique des margines et du lactosérum par des souches de levures thermo tolérantes. Mémoire de Master en Sciences et Techniques : Biotechnologie Microbienne, Université Sidi Mohamed Ben Abdellah Fes, Maroc.
- [30] Etude d'élaboration d'un plan national de gestion des margines (2007). Direction générale de l'environnement et de la qualité de la vie. Ministère de l'environnement et du développement durable. Tunisie.
- [31] Larid, I., Elaichi, K (2019). Etude de profil des polyphénols extraits à partir des margines : Essai de biodégradation et de biotransformation avec la microflore indigène et sélectionnée, Mémoire de master, Université Saad Dahlab de Blida.
- [32] Ouabou, E., Anouar, A., & Hilali, S. (2014). Traitement de la margine brute d'huile d'olive par distillation suivi de neutralisation par la chaux. *Journal of Applied Biosciences*, 79, 6867-6872.
- [33] Hamdi, M. (1991). Nouvelle conception d'un procédé de dépollution biologique des margines, effluents liquides de l'extraction de l'huile d'olive, Thèse de doctorat, Université de Provence.
- [34] Hammouch, M., Benkhai. O. (2015). Procédé de traitement thermique des margines et installation de nouveaux bassins d'évaporation dans la région de Sefrou, Licence Sciences et Techniques : Géoresources et Environnement, Université Sidi Mohamed Ben Abdellah de Fès, Maroc.
- [35] L.Cabello, J.A. Fiestas Ros de Ursinos (1981) ; Différentes utilisations des margines. Séminaire international sur la valorisation des sous-produits de l'olivier. FAO, Tunis. Tunisie.

- [36] V Balice., C. Carrieri, O. Cera, A. Difacio (1983). Natural biodegradation in olive mill effluents stored in opened basins. In: International symposium on olive by products valorization, FAO, 101-108. Seville, Spain.
- [37] Barry, A.I., Diarra, A. (2018). Traitement des margines par énergie solaire. Licence Sciences et Techniques Eau & Environnement, Université Cadi Ayad de Marrakech, Maroc.
- [38] Ghomari, O (2015). Traitement des margines de la région de Fès, Master Sciences et Techniques : Biotechnologie Microbienne, Université Sidi Mohamed Ben Abdellah de Fès, Maroc.
- [39] Yahiaoui, O., Lounici. H., Pauss A. & Mameri, N, (2011). Traitement des margines par un procédé couplant l'ultrafiltration et un réacteur bipolaire à électrodes en fer planes. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 50 (1), 37-41.
- [40] Ochando-Pulido, J. M., Stoller, M., Di Palma, L., & Martinez-Ferez, A. (2014). Threshold performance of a spiral-wound reverse osmosis membrane in the treatment of olive mill effluents from two-phase and three-phase extraction processes. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 83, 64-70.
- [41] Ranalli A. (1991). L'effluent des huileries d'olive : Propositions en vue de son épuration. *Références aux normes italiennes en la matière*, 37, 30-39.
- [42] Sbai, G., & Loukili, M. (2015). Traitement des margines par un procédé couplant la coagulation floculation et la voie électrochimique. *European Scientific Journal*, 11(9).
- [43] Hanafi, F., Sadif, N., Assobhei, O., & Mountadar, M. (2009). Traitement des margines par électrocoagulation avec des électrodes plates en aluminium. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 22(4), 473-485
- [44] Tezcan Ü., Uğur S., Koparal A.S., Bakir Ögütveren Ü, (2006). Electrocoagulation of olive mill wastewaters. *Separation and purification technologie* 52, 136-141
- [45] Bernou, A., & Boucendala, M. (2015). Essai de traitement des effluents d'huileries d'olives par l'adsorption et combinaison avec le procédé fenton. Thèse de doctorat, Université A.M. Oulhadj de Bouira.
- [46] Zaviska, F., Drogui, P., Mercier, G., & Blais, J. F. (2009). Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires. *Revue des sciences de l'eau*, 22(4), 535-564.
- [47] Rivas F.j, Beltran F.j. Gileno O., Frades J., Treatment of oil mill wastewater by Fenton's reagent. *J.Agric. Food Chem* : 49 (2001), 1873-1880.
- [48] Kadouch, S (2019). Cours de master 1, chimie environnement, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou.

- [49] Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., & Marotta, R. (1999). Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis today*, 53(1), 51-59.
- [50] Cañizares, P., Lobato, J., Paz, R., Rodrigo, M. A., & Sáez, C. (2007). Advanced oxidation processes for the treatment of olive-oil mills wastewater. *Chemosphere*, 67(4), 832-838.
- [51] Zerrouq F, Kherbeche A et Chaqroune A (2002). L'effluent d'huilerie d'olive, traitement par adsorption catalytique. *Cahiers de l'association scientifique Européenne pour l'eau et la santé*, 7(1).
- [52] Elkacmi, R., Bennajah, M (2019). Advanced oxidation technologies for the treatment and detoxification of olive mill wastewater : a general review. *departement of chemistry and environnement , Faculty of science and technology, University Sultan Moulay Slimane, Morocco.*
- [53] Lafi, W. K., Shannak, B., Al-Shannag, M., Al-Anber, Z., & Al-Hasan, M. (2009). Treatment of olive mill wastewater by combined advanced oxidation and biodegradation. *Separation and Purification Technology*, 70(2), 141-146
- [54] Khoufi S et coll. *J Hazard Mater* (2007). Détoxification des eaux usées des moulins à l'huile par des procédés d'électrocoagulation et de sédimentation. 142(1-2) :58-67.
- [55] Jail, A., Boukhoubza, F., Nejmeddine, A., Duarte, J. C., Sayadi, S., & Hassani, L. (2010). Treatment of olive mill wastewater by a process combining an intensive treatment (Jet-Loop Reactor) followed by an extensive treatment (stabilization ponds). *Environmental Technology*, 31(5), 533-543.
- [56] Fiestas Ros, J.A. (1986): Vegetation water used as fertilizer, *Proceedings of international Symposium on olive By-Products Valorisation. FAQ, UNDP. Sevilla. Spain* 321-330
- [57] Levi-Minzi, R., Saviozzi, A., Raffaldi, R., Martorana, F. (1992) : Dynamique de certaines caractéristiques des margines épandues sur le sol. *Oléa*. 47: 459-463
- [58] Mekki, A, Dhouib, A. & Sayadi, S. (2006): Changes in microbial and soil properties following amendement with treated and untreated olive mill wastewater. *Microbiol Res*. 161 (2): 93-101
- [59] Abdelhafidh, A (2012), Impact du contenu phénolique extrait de margines issues de deux modes de trituration sur la méthanogénèse ruminale in vitro. *Mémoire de magister université larbi Tébessi-Tebessa.*
- [60] Elkacmi, R., Kamil, N., Bennajah, M., & Kitane, S. (2016). Extraction of oleic acid from Moroccan olive mill wastewater. *BioMed research international*.

[61] Moreno-Castilla, C., Carrasco-Marín, F., Lopez-Ramon, M. V., & Alvarez-Merino, M. A. (2001). Chemical and physical activation of olive-mill waste water to produce activated carbons. *Carbon*, 39(9), 1415-1420.

[62] Galiatsatou, P., Metaxas, M., Arapoglou, D., & Kasselouri-Rigopoulou, V. (2002). Treatment of olive mill waste water with activated carbons from agricultural by-products. *Waste Management*, 22(7), 803-812.

[63] Jeddi, S., Oussini, A., El Ouahhaby, M., Mghafri, H, (2016). Valorisation of natural substances (NMS) at adsorption techniques : cases of olive mill wastewaters.7(2) 488-496.

## **Résumé**

Les eaux usées d'huileries d'olives « margines » engendrent des problèmes environnementaux inquiétants. Elles se produisent durant les processus de trituration des olives qui se font selon trois systèmes : presse, deux phases et trois phases.

Ces effluents sont souvent rejetés dans les fleuves causant ainsi une pollution importante sur les différents compartiments de l'environnement (eau, air et sol), cela est dû à leurs concentrations élevées en matières organiques et en polyphénols.

Pour pallier à ces problèmes environnementaux, plusieurs procédés de traitement (thermique, physico-chimiques et biologiques) ainsi que, plusieurs voies de valorisation (agricoles et industrielles) ont été testées dans le but de les transformer en produits de hautes valeurs. Ces derniers pourront être utilisés sans risque sanitaire ou environnementale.

Dans notre recherche, on s'est intéressée à étudier plusieurs articles concernant le traitement des margines par combinaison de plusieurs procédés réalisés par divers chercheurs, qui ont aboutit à des meilleurs abattements en polyphénols, DCO et coloration.

**Mots clés :** margines, trituration, polyphénols, DCO, traitement, valorisation.

## **Abstract**

Olive oil wastewater (OMWW) causes environmental problems worrying. They occur during the olive crushing process which takes place according to three systems : press, two phases and three phases.

These effluents are often discharged into rivers causing significant hair loss on the different environmental compartments (water, air and sol), this is due to their high concentration of organic matter and polyphenols.

To over come these environmental problems, several treatment processes (thermal, physico-chemical and biological) as well as, several valuation routes (agricultural, industrial) have been tested with the aim of transforming them into high value products. The latter can be used without health or environmental risk.

In our research, we were interested in studying several articles concerning the treatment vegetable waters by combining several processes carried out by various researchers, which resultes in better reducyions in COD, polyphenols and coloring.

**Key words:** Olive mill wastewater, trituration, COD, treatment, valuation.