

N° d'ordre :

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

UNIVERSITE MOULOU D 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

**Etude bibliographique des différents procédés
d'oxydation avancées appliqués au traitement des
margines**

Présenté le **03/12/2020**, par:

- **BOUZOUANE Thileli**
- **HAMICHE Djamila**

Devant le Jury composé de :

M^r : LATEB Yacine	MAA	UMMTO	Président
M^{me} : YAHIAOUI Nouara	MAA	UMMTO	Examinatrice
M^{me} : IBOUKHOULEF Hamida	MCA	UMMTO	Promotrice

Année universitaire : 2019/2020

Remerciements

On tient tout d'abord rendre à grâce à Allah, le tout puissant pour ses bénédictions, sa miséricorde et la force qu'il nous a donné tout au long de ces années.

*Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude les plus reconnaissants à notre promotrice **Madame « IBOUKHOULEF Hamida »** maitre de conférences à l'université de Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, pour nous avoir accueillies au sein de son équipe. On peut maintenant lui dire quelle a été notre joie de préparer un mémoire sous sa direction. Sa disponibilité tout au long de ce projet, pour ses orientations, ses critiques judicieuses, son attention inlassable, son soutien moral, sa générosité, et son enthousiasme de chercheur ont instauré une ambiance propice au travail. Nous la remercions aussi pour le temps qu'elle nous a consacré.*

*Nous aimerions aussi remercier les membres du jury **Monsieur «LATEB Yacine»** Et **Madame «YAHIAOUI Nouara »** pour l'intérêt qu'ils ont porté à nos travaux en acceptant de l'examiner et de l'enrichir par leurs propositions.*

Nous estimons exprimer nos vifs sentiments de gratitude et de reconnaissance pour tout le cadre administratif qui a fait en sorte d'assurer et de mettre toutes les dispositions essentielles pour la réussite de notre année universitaire.

De même nous remercions toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail.

Dédicaces

Rien n'est plus beau à offrir que le fruit d'un labeur qu'on dédie du fond du cœur à ceux qu'on aime et qu'on remercie en exprimant la gratitude et la reconnaissance durant toute notre existence. J'ai le grand plaisir de dédier le fruit de mes efforts:

A mes chers parents

Autant de phrases aussi expressives soient-elles ne sauraient montrer le degré d'amour et d'affection que j'éprouve pour vous. Je prie le bon Dieu de les bénir, de veiller sur eux, en espérant qu'ils seront toujours fiers de moi.

A mon cher fiancé « Yacine »

Tes prières m'ont toujours accompagné, je t'offre en guise de reconnaissance, ce travail qui, sans ton aide, ta générosité infinie, tes encouragements n'aurait vu le jour. Nulle dédicace ne pourrait exprimer mes sentiments et mon profond attachement.

A mes beaux parents

Aucune dédicaces aussi parfaite et douce soit-elle, ne saurait exprimer toute ma reconnaissance et tout je vous porte.

A mes sœurs « Nadine » « Fatima » et mon cher frère « Zidane »

A ma tante « Ouiza »

A mes beaux frères « Nabile » et « Lounes »

A la mémoire de mes grands parents paternelle, maternelle

Que dieu vous accueille dans son vaste Paradies

A mon binôme Djamila

Thileli

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail en premier lieu à mes chers parents, à ma grand-mère qui ont œuvré depuis ma tendre enfance, pour ma réussite de part leur amour, leur soutien inconditionnel, tous les sacrifices consentis pour mon instruction et mon bien être. Pour toute votre assistance et votre présence dans ma vie, pour votre patience et votre générosité, recevez à travers ce travail l'expression de mes sentiments les plus sincères et de mon éternelle gratitude. Puisse le tout puissant vous donner santé, bonheur et longue vie afin que je puisse vous combler à mon tour ;

A mon cher Mari « KAMAL », pour tes sacrifices, ton soutien moral et matériel, que dieu le tout puissant nous accorde un avenir meilleur ;

A mes frères et sœurs: Amirouche, Sofiane, Kahina, Yamina(Kenza);

A la famille HAMICHE et AGOUAZI ;

A mes beaux-parents, mes belles-sœurs, mes beaux-frères, leurs femmes ainsi que leurs enfants;

A mes chères amies;

A ma chère binôme « Thileli »

A tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.

Djamila

Liste des figures

Figure I.1: Les principaux procédés d'extraction de l'huile d'olive.....	5
Figure I.2: Grignons ou tourteaux.....	6
Figure I.3: Margines ou eaux de végétation.....	6
Figure I.4: Impact des margines sur l'environnement.....	10
Figure I.5: Différentes filières de valorisation des margines.....	19
Figure II.1: Nombre de travaux publiés sur les POA depuis 1991 jusqu'à 2019.....	22
Figure II.2: Représentation schématique et classification des différents traitements basés sur les procédés d'oxydation (POA).....	24
Figure II.3: Efficacité de la dégradation des margines par différents systèmes dans les conditions: $[O_3]= 600 \text{ mg.h}^{-1}$; $m_{\text{BiFeO}_3}=0,6 \text{ g}$; $[H_2O_2] = 8 \text{ M}$; $\text{pH} = 4,6$; $T=30^\circ\text{C}$	38
Figure (II.4): Effet de concentration de l'oxyde persulfate sur le taux d'élimination des composés phénoliques dans les conditions: $\text{pH}=4,6$; $T=30^\circ\text{C}$ et une masse de BiFeO_3 de $0,6 \text{ g}$	40
Figure (II.5): Effet de pH sur le taux d'élimination des composés phénoliques dans les conditions: $T=30^\circ\text{C}$ une concentration de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}=0,05 \text{ M}$ et une masse de BiFeO_3 de $0,6 \text{ g}$	41
Figure (II.6): Effet de masse de BiFeO_3 sur le taux d'élimination des composés phénoliques dans les conditions: $\text{pH}=4,6$ et une concentration de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} =0,05 \text{ M}$	42

Liste de Tableaux

Tableau I.1: Production mondiale de l'huile d'olive durant les années 2018/2019 et 2019/2020.....	2
Tableau I.2: Répartition géographique de la production des olives destinés à la fabrication de l'huile et le nombre des huileries en Algérie.....	3
Tableau I.3: Nombre des huileries de la wilaya de TIZI-OUZOU.....	3
Tableau I.4: Caractéristiques des margines brutes des premiers pays producteurs d'huile d'olive.....	8
Tableau I.5: Différents composants des margines.....	9
Tableau I.6: Conséquences environnementales des rejets de margines sur le milieu naturel.....	11
Tableau I.7: Principales technologies appliquées pour le traitement des margines.....	17
Tableau II.1: Avantages et inconvénients du processus homogène de Fenton.....	27
Tableau II.2: Avantages et inconvénients de procédé photo-catalyse hétérogène.....	31
Tableau II.3: Avantages et inconvénients des différents POA.....	35

Liste des Abréviations

DBO₅ : Demande Biologique en Oxygène en 5 jours

DCO : Demande Chimique en Oxygène

COT : Carbone Organique Total

EF : Electro-Fenton

ESH : Electrode Standard à Hydrogène

HO° : Radicaux hydroxyle

M : Mole

MES : Matières en suspension

POA : Procédés d'Oxydation Avancée

pH : Potentiel d'Hydrogène

T: Température

CPT : Composés Phénoliques Totaux

UV: Lumière Ultra-Violet

Liste des Figures	
Liste des Tableaux	
Liste des Abréviations	
Introduction Générale	1

CHAPITRE I : Margines et Traitements

I.1. Margines et environnement	
I.1.1. Production de l'huile d'olive.....	2
I.1.2. Procédés d'extraction de l'huile d'olive.....	4
I.1.2.1. Sous-produits de l'oléiculture.....	6
I.1.2.2. Caractéristiques des margines.....	7
I.1.2.3. Composition des margines.....	8
I.1.3. Impact des margines sur l'environnement.....	9
I.2. Problématique	
I.3. Procédés de traitement des margines.....	12
I.3.1. Procédés thermiques.....	12
I.3.2. Procédés physico-chimiques.....	13
I.3.3. Procédés physiques.....	14
I.3.4. Procédés biologiques.....	15
I.4. Valorisation des margines.....	18

CHAPITRE II : Procédés d'oxydation avancée

II.1. Définitions.....	21
II.2. Réactivité et le mode d'action des radicaux hydroxyles.....	22
II.3. Classification des principaux procédés d'oxydation avancée.....	24
II.3.1. Procédés d'oxydation chimique en phase homogène.....	25
II.3.1.1. Ozonation simple (O ₃).....	25
II.3.1.2. Peroxonation (H ₂ O ₂ /O ₃).....	25
II.3.1.3. Procédé de Fenton	26
II.3.2. Procédés d'oxydation photochimique en phase homogène	27
II.3.2.1. Photolyse directe.....	27

II.3.2.2. Photolyse de peroxyde d'Hydrogène (H ₂ O ₂).....	27
II.3.2.3. Photolyse de l'ozone (O ₃).....	28
II.3.2.4. Photo-peroxonation (O ₃ / H ₂ O ₂ / UV).....	29
II.3.2.5. Procédé photo Fenton	29
II.3.3. Procédés d'oxydation chimique en phase hétérogène.....	30
II.3.3.1. Ozonation Catalytique.....	30
II.3.3.2. Photo- catalyse Hétérogène.....	30
II.3.4 Procédés électrochimiques d'oxydation.....	31
II.3.4.1. Oxydation Anodique.....	32
II.3.4.2. Procédés d'Electro-Fenton.....	33
II.3.5. Procédé d'oxydation par voie humide	34
II.3.6. Procédé d'oxydation avancée par voie sonochimique.....	34
II.4. Avantages et Inconvénients des différents POA.....	36
II.5. application: dégradation des margines par le photo-catalyseur BiFeO₃ associé à	
l'ozonation.....	38
II.5.1. Etude paramétrique	38
II.5.1.1. Dosage des composées phénoliques.....	38
II.5.1.2. Mesure de pH.....	38
II.5.2. Résultat de la dégradation des margines par différents systèmes.....	39
II.5.2.1. Effet de l'ozonation.....	39
II.5.2.2. Effet de l'oxydant.....	40
II.5.2.3. Effet du pH	42
II.5.2.4. Effet de la masse du catalyseur.....	43
Conclusion Générale.....	45
Références Bibliographiques.....	46
Résumé	

Introduction générale

L'olivier est un arbre d'exception, symbole de paix et de pérennité grâce à une longévité hors du commun. Il fait partie de la vie des civilisations méditerranéennes depuis très longtemps. L'huile produite à partir de son fruit est l'une des huiles les plus précieuses en raison de sa qualité nutritionnelle.

En contrepartie, cette industrie génère deux sous-produits, l'un solide appelé grignon d'olive et l'autre liquide dénommé margine. En Algérie ne subissant aucun traitement, ces derniers sont souvent rejetés dans le milieu naturel. Leur acidité élevée ainsi que leur forte teneur en composés phénoliques influent de manière négative sur l'environnement. Par conséquent, les margines doivent être traitées avant d'être rejetées.

Bien qu'il n'existe pas de solution parfaite pour leurs traitements, la recherche de méthodes de traitement alternatives ou complémentaires a conduit à l'émergence de nouvelles technologies. Parmi ces technologies, les procédés dits d'oxydation avancée (POA) sont en plein essor. Ces procédés produisent des entités très réactives telles que les radicaux hydroxyles qui permettent de décomposer les acteurs de cette pollution qui sont les composés organiques en molécules dégradables ou en composés minéraux tels que H_2O et CO_2 .

Ce travail, à caractère bibliographique, est structuré en deux chapitres:

Le premier chapitre concerne l'étude bibliographique, il traite respectivement des margines et leurs caractéristiques, impact sur l'environnement et les différents types de traitement.

Le deuxième chapitre, comporte deux parties.

Dans la première partie, on a mis l'accent sur les POA, leurs modes d'action ainsi que leurs efficacités en les comparant aux méthodes classiques.

La deuxième partie est consacrée à la présentation des résultats obtenus lors d'un travail effectué précédemment au niveau de l'équipe de valorisation des sous-produits oléicoles, portant sur le traitement des margines par la photocatalyse hétérogène en combinant l'ozone et les nanoparticules de $BiFeO_3$. Plusieurs expériences ont été faites afin d'optimiser les paramètres influençant la dégradation, à savoir: La nature et la concentration de l'oxydant ainsi que la masse de $BiFeO_3$, la température et le pH de la solution. Enfin, une conclusion générale a été dégagée.

Chapitre I
Marges et Traitements

I. MARGINES ET TRAITEMENTS

I.1 Margines et environnement

I.1.1 Production de l'huile d'olive

❖ Dans le monde

A la fin décembre 2019, le Conseil Oléicole International (COI) a estimé à 3,121 millions de tonnes la production mondiale d'huile d'olive pour la campagne 2019/2020. L'Union Européenne (UE) reste le premier producteur, avec 70% de la production mondiale. Les perspectives de la production dans l'UE devraient atteindre environ 1,989 millions de tonnes d'huile d'olive pour la campagne 2019/2020 enregistrant ainsi une baisse de 12% par rapport à la campagne 2018/2019 (2264 millions de tonnes) (**Tableau I.1**).

En ce qui concerne les autres zones géographiques en dehors de l'UE, le COI estime à environ 1,133 millions tonnes la production totale enregistrant ainsi une hausse de 24% par rapport à la campagne précédente due principalement à la hausse de la production en Tunisie avec 350 mille tonnes (+150%), la Turquie avec 225 milles tonnes (+16%) et 608 milles tonnes d'huile d'olive pour le reste des pays producteurs (601 milles tonnes en 2018/2019).

Tableau I.1: Production mondiale de l'huile d'olive durant les années 2018/2019 et 2019/2020[1].

Production	2018/2019(en MT)	2019/2020(en MT)	Variation (%)
Espagne	1790	1230	-31%
Italie	174	322	85%
Tunisie	140	350	150%
Grèce	120	300	150%
Turquie	194	225	16%
Maroc	200	145	-28%
Portugal	100	120	20%
Algérie	97	82	-15%
Total UE	2264	1989	-12%
Total monde	3178	3121	-2%

❖ En Algérie

L'Algérie fait partie des principaux pays méditerranéens dont le climat est des plus propices à la culture de l'olivier. Elle se positionne après l'Espagne, l'Italie, la Tunisie, la Grèce, la Turquie, le Maroc et le Portugal qui sont par ordre d'importance, les plus gros producteurs d'huile d'olive (**Tableau I.1**).

La production des olives destinés à la fabrication de l'huile ainsi que le nombre des huileries sont répartis géographiquement dans le tableau suivant (**Tableau I.2**), dont la wilaya de Bejaia qui est à la tête de classement pour la quantité des olives produites ainsi que la wilaya de Tizi Ouzou pour le nombre des huileries.

Tableau I.2: Répartition géographique de la production des olives destinés à la fabrication de l'huile et le nombre des huileries en Algérie [2].

Wilaya	Production d'olives en tonnes	Nombre d'huileries
Bejaia	73 423	416
Tizi-Ouzou	49 094	464
Bouira	29 488	209
Sétif	23 760	49
Jijel	22 934	150
Skikda	21 184	77
B.B Arrerijj	12 928	85
Autres wilayas	91 599	220
Total	324 411	1680

❖ A Tizi-Ouzou

Selon la Direction des Services Agricoles (DSA), la wilaya de TIZI-OUZOU a atteint, au terme de la saison 2018/2019, la quantité de 102 36 hL d'huile d'olive, ce qui note que la quantité d'olives récoltée et triturée est de 504 208 quintaux (15-20 L/quintaux).

A la fin de saison 2018/2019, plus de 213 088,40 quintaux de grignon d'olive et 174 227 hL des margines ont été abandonnés dans la nature.

Tableau I.3: Nombre des huileries de la wilaya de TIZI-OUZOU [3].

Huilerie	Variation
Traditionnelle	284
Moderne	109
Semi-automatique	57

I.1.2. Procédés d'extraction de l'huile d'olive

Les systèmes d'extraction de l'huile d'olive impliquent différentes étapes telles que le lavage des olives, le broyage, le malaxage et l'extraction. La quantité et les propriétés physico-chimiques de l'huile et des sous-produits dépendront de la méthode utilisée pour l'extraction.

Les procédés discontinus (presse) et continus sont des méthodes utilisées dans la production d'huile d'olive. En continu, selon la méthode de séparation utilisée deux technologies sont connues : La centrifugation biphasée et la triphasée [4].

➤ Procédé discontinu de presse (ou classique)

Les systèmes à presses sont des systèmes classiques. Le procédé commence par un broyage des olives suivi du malaxage puis le pressage. Ce procédé permet la récupération de trois phases: deux phases liquides, l'huile et l'eau de végétation (margine), et une phase solide: les grignons [5,6].

➤ Procédé continu à trois phases

La séparation huile/masse par centrifugation à l'aide d'une centrifugeuse horizontale appelée "décanteur", qui effectue un travail en continu. Le résultat de l'opération est l'huile, les margines, et les grignons ou des résidus solides [5,6].

➤ Procédé continu à deux phases

C'est une variante du système précédent. Dans ce procédé, le décanteur sépare l'huile et mélange les grignons et les eaux de végétation en une unique phase de consistance pâteuse appelée grignon humide ou grignon à deux phases [5,7].

Les trois principaux procédés d'extraction sont résumés dans la figure ci-dessous (**figure I.1**)

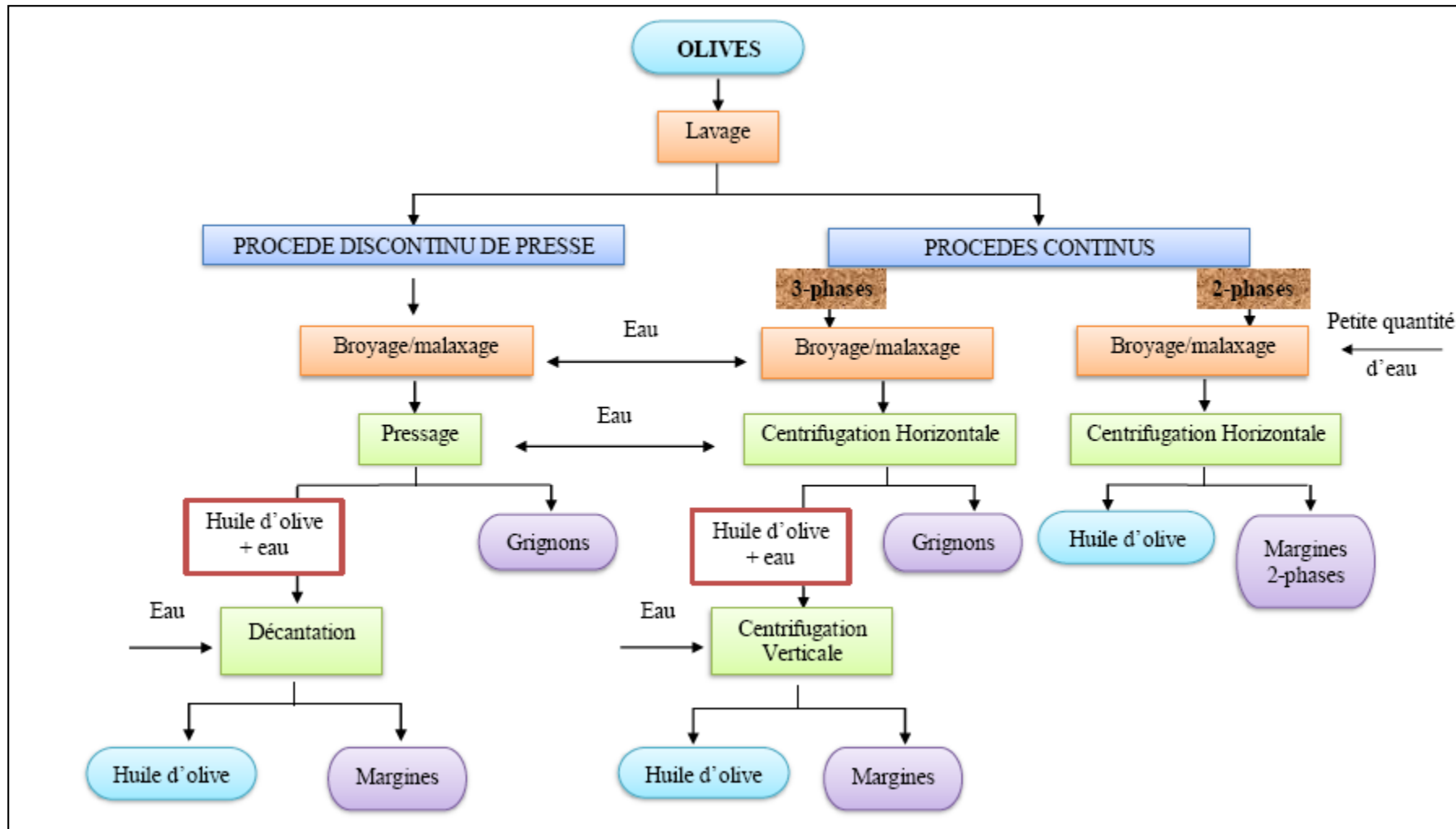


Figure I.1: Les principaux procédés d'extraction de l'huile d'olive [8].

I.1.2.1. Sous-produits de l'extraction de l'huile d'olive

Ces dernières années, le développement de l'activité agro-industrielle a engendré une large production de déchets qui sont notamment issus de la transformation des matières premières de l'agriculture. Comme toutes les industries agro-alimentaires, l'opération d'extraction nécessite des grandes quantités d'eau, par conséquent elle engendre des quantités importantes de déchets solides (grignons d'olive) et liquide (margines).

❖ Grignons ou tourteaux

Les grignons sont les résidus solides issus de la première pression ou centrifugation et sont formés des pulpes et noyaux d'olives. Ce produit peut être utilisé en compostage après traitement, transformé en un produit destiné à l'alimentation animale ou en huile dite de grignons d'olive après extraction chimique [9]. Ces premiers sont présentés dans la figure ci-dessous (**Figure I.2**).



Figure I.2: Grignons ou tourteaux

❖ Margines ou eaux de végétation

Les déchets liquides dénommés "les margines" [10], obtenues lors de l'extraction de l'huile d'olive, constituent un important facteur de pollution. Elles se présentent comme un liquide résiduel aqueux, de couleur brune rougeâtre à noir due de la présence de polyphénols [15], d'aspect trouble et une odeur spécifique d'huile d'olive [16], leurs goût est amer, ces margines sont représentées dans la figure ci-dessous (**Figure I.3**).



Figure I.3: Margines ou eaux de végétation

Elles renferment une fraction organique importante, qui est due principalement, à la présence des macromolécules; tels que: les polysaccharoses, les lipides, les protéines et des molécules aromatiques monocycliques et polymériques [11]. En plus des tanins, polyalcools, pectines [12] de l'huile résiduelle et des acides organiques carbohydrates [13]. La présence des sels de potassium, magnésium, phosphate [9], carbonate, sodium, calcium et le fer [8] sont responsables de la charge minérale.

Ces margines ont un pH acide et elles sont chargées de matières en suspension [14].

I.1.2.2. Caractéristiques des margines

Les caractéristiques et la composition des margines ne sont pas constantes et varient en fonction de :

- L'eau utilisée dans les moulins varie considérablement en raison d'exigences en matière d'équipement (la centrifugation a besoin de quantités d'eau nettement plus importantes), des conditions et des pratiques opérationnelles locales. L'eau utilisée aux différentes étapes de la production, mélangée à l'eau provenant du lavage des olives. Ces eaux utilisées dans les différentes étapes permettent de différer la concentration des margines.
- La composition des margines varie en fonction de plusieurs facteurs tels que la variété, la maturité et la teneur en eau des olives, le sol de culture, le moment de la récolte, la présence des pesticides et des engrais, ainsi que les conditions climatiques.
- Le stockage entraîne des modifications substantielles de la composition causées par la fermentation anaérobie de plusieurs composés organiques, avec l'émission de substances volatiles, l'augmentation de l'acidité, la précipitation des solides en suspension...etc [17].

❖ Caractéristiques physico-chimiques

Les caractéristiques des margines brutes des 8 premiers pays producteurs d'huile d'olive sont données dans le tableau I.4 ci-dessous.

Tableau I.4: Caractéristiques des margines brutes des premiers pays producteurs d'huile d'olive.

Pays	pH	σ (mS/cm)	DCO (gO ₂ /L)	DBO ₅ (gO ₂ /L)	CPT (g/L)	Réf
Espagne	5,89-6,99	6,31-6,93	70,6-76,26	2-6,85	5-8,65	[18]
Italie	5	/	28,4	/	1,409	[19]
Tunisie	4,77	16,61	98	/	8,8	[20]
Grèce	5,24	/	140	/	4,3	[21]
Turquie	2,28-4,85	10,04-12,01	55,73-91,55	29,93-38,60	2,43-4,5	[22]
Maroc	4,9	18,5	98,21	37,4	6,8	[23]
Portugal	4,9	4,2	49,2	7,2	3,36	[24]
Algérie	5,04	7,72	80,64	16	3,972	[25]

pH: potentiel Hydraulique, **σ :** Conductivité électrique, **DCO:** Demande chimique en oxygène, **DBO₅:** Demande biologique en Oxygène, **CPT:** Composées Phénoliques Totaux

pH: L'acidité des margines augmente avec la durée de stockage. Ce phénomène peut s'expliquer par des réactions d'auto-oxydation et de polymérisation qui transforment les alcools phénoliques en acides phénoliques. Ces eaux végétales à forte acidité peuvent avoir des effets négatifs sur la flore et la faune du milieu récepteur (l'environnement). Cette acidité serait due à la présence d'acides organiques tels que les acides phénoliques et les acides gras.

σ (Conductivité électrique): Les margines ont une valeur de conductivité électrique élevée, cette valeur donne une idée générale sur la forte teneur en sel de ces effluents; cette teneur est due aux pratiques de salage pour la conservation des olives avant le broyage.

DCO: Montre une forte demande en oxygène pour l'oxydation complète de la matière organique contenue dans cet effluent. Cette teneur est très élevée par rapport à celle des autres types de déchets [26].

Les composés phénoliques (phénols totaux): Les margines comptent divers composés phénoliques de structure variable. Ces derniers sont issus de l'hydrolyse enzymatique des glucides, des esters de la pulpe d'olive au cours du processus d'extraction [27].

I.1.2.3. Composition des margines

Les analyses menées sur les margines peuvent nous renseigner sur les intervalles de variation de leurs différents composants chimiques [12]. Le tableau ci-dessous (**Tableau I.5**) représente les différents composant des margines.

Tableau I.5: Composition des margines

Constituant	Teneur en %
Eau	83-88%
Matières organiques	10-15 %
Matières minérales	1,5-2%
Matières azotées totales	1,25-2,4%
Matières grasses	0,08-1%
Polyphénols	1-1,5%

I.1.3. Impact des margines sur l'environnement

Les margines sont considérées parmi les effluents les plus polluants des industries agroalimentaires. Lorsqu'elles sont déversées dans la nature sans aucun traitement, elles causent de sérieux dégâts environnementaux. Leur pouvoir polluant est dû principalement à des causes diverses, parmi lesquelles:

- ❖ **pH:** qui est la première cause directe de la mort des poissons, lorsque les margines sont déversées dans les lits des fleuves [28].
- ❖ **Le contenu organique:** Contribue à la consommation de l'oxygène dissous et empêche les eaux de s'auto-épurer, et la pollution peut s'étendre sur de très longues distances [29].
- ❖ **La teneur en matière grasse:** Provoque la formation d'une couche à la surface de l'eau empêchant sa correcte oxygénation et le passage de la lumière et faisant obstacle au développement normal de la faune et la flore au sein des fleuves [28].
- ❖ **La présence des composés phénoliques:** Inhibe le développement des microorganismes aussi bien en présence et en absence d'oxygène [30]. Ces substances, ont un effet phytotoxique et une activité anti microbienne et présentent un faible niveau de ces rejets non seulement sur l'environnement, mais aussi au niveau des stations d'épuration et égout.

Les conséquences environnementales des rejets de margine sur le milieu naturel sont données par les **figures (I.4)** et le **tableau (I.6)**.



Figures I.4: Impact des margines sur l'environnement

Tableau I.6: Conséquences environnementales des rejets de margines sur le milieu naturel.

Milieu naturel	Causes	Effets	Réf
Sols	<ul style="list-style-type: none"> • Composés phénoliques • Acidité • Huiles et matières grasses(MG) • Matières en suspension (MES) 	<ul style="list-style-type: none"> • Sols obturés et suffoqués • Mauvaise odeur • Pollution de l'aquifère • Coloration des eaux naturelles • Effet phytotoxique sur la population microbienne 	<p>[31] [32] [33]</p>
Espèces aquatiques	<ul style="list-style-type: none"> • Matière organique • Huile et MG • Composés phénoliques 	<ul style="list-style-type: none"> • Augmentation de la demande en O₂ • Formation des croutes • Dégradation de l'esthétique • Toxicité de la microflore 	<p>[32] [16]</p>
Egouts	<ul style="list-style-type: none"> • Acidité • MES 	<ul style="list-style-type: none"> • Corrosion des matériaux • Destruction de l'écoulement • Putréfaction 	<p>[32]</p>
Station d'épuration des eaux usées	<ul style="list-style-type: none"> • Acidité • MES • Huile et matière grasse • Matières organique • polyphénols 	<ul style="list-style-type: none"> • Perturbation persistante de l'activité des boues 	<p>[32]</p>

I.2. Problématique

I.3. Procédée de 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. Or pour les huileries, la nécessité de produire une huile de qualité, avec le minimum d'impact négatif sur l'environnement, est capitale pour qu'elles puissent rester concurrentielles sur le marché de l'huile d'olive. De plus, l'image de pollueur peut nuire à l'entreprise et peut l'exposer à des sanctions en fonction de la législation qui devient de plus en plus astreignante. Le choix du système de traitement approprié est lié à plusieurs facteurs locaux, à savoir le système utilisé pour l'extraction d'huile, la possibilité de stockage et le rapport entre la charge produite par les huileries et la population locale.

Les procédés de traitement des margines peuvent être thermiques, physico-chimiques, et biologiques.

I.3.1. Procédés thermiques

❖ Evaporation

L'évaporation est le moyen le plus largement utilisé pour la dépollution des margines. Elle permet une concentration des margines obtenue soit par une source de chaleur artificielle (Evaporation forcée), soit par une source d'énergie thermique (Evaporation naturelle) c'est le procédé le plus pratique dans les pays méditerranéens. Ce procédé consiste à stocker les margines dans des grands bassins d'évaporation de faible profondeur où les margines y restent pendant plusieurs semaines, voire plusieurs mois selon les conditions climatiques.

Les margines sont évaporées, et en même temps, une dégradation biologique partielle de la matière organique se fait par une série d'exercices aérobies et anaérobies et les procédés de fermentation. Cette méthode simple permet d'éviter le rejet des margines dans les égouts et les rivières et constitue une solution relativement bon marché. Cependant, elle nécessite une plus grande surface ainsi que la production de boues malodorantes difficiles à éliminer et l'infiltration de polluants dans les eaux souterraines. De plus, la pâte restante a besoin d'un traitement [34].

❖ Evaporation forcée

Pour surmonter les problèmes d'évaporation naturelle, des panneaux d'évaporation forcée ont été utilisés pour faciliter l'évaporation des margines [35]. Cette méthode a réduit la superficie

des bassins d'évaporation et a multiplié par 40-100 fois la quantité d'eau/m³, mais les nuisances olfactives et le coût élevé de l'énergie sont les principaux inconvénients.

I.3.2. Méthodes physico-chimiques

Bien que ces méthodes ne soient pas les plus adéquates pour épurer une eau résiduelle avec une charge organique élevée. Elles ont été appliquées sur les margines et utilisées comme un prétraitement pour les applications postérieures, parmi ces méthodes :

❖ Electrocoagulation

La méthode chimique qui a attiré l'attention pour le traitement des margines est l'électrocoagulation. C'est une technique de déstabilisation des matières en suspension, en émulsion ou des polluants dissous dans une cellule d'électrocoagulation par l'introduction d'un courant électrique sans ajouter de coagulant chimique. Le coagulant est généré dans la solution des plaques métalliques conductrices, communément appelées "électrodes sacrificielles" souvent sur l'aluminium ou le fer [36].

De nombreuses études ont été réalisées pour le traitement des margines par électrocoagulation [37]. Cette dernière est capable d'éliminer plus de 70 % de la DCO, des polyphénols et de la couleur foncée. La condition optimale pour le traitement des margines diluées 5 fois a été trouvée à une densité de courant de 250A/m², une concentration de NaCl de 2 g/L, un pH initial de 4,2 et un temps d'électrolyse de 15 minutes.

Khoufi et al, [38] ont proposé un procédé de traitement consiste en une combinaison d'électrocoagulation et de sédimentation; environ 76,2%, 75% et 71% des composés phénoliques, de la turbidité et des solides en suspension, respectivement, ont été éliminés après 3 jours de sédimentation, et l'ajout de l'électrocoagulation a permis d'éliminer 43% de la DCO et 90% de la couleur des margines

Esfandiyari et al, [39] ont indiqué que 96% de la DCO, 93,6% de la DBO₅, 9,4% de CPT, 91,4% de la couleur, 88,7% de la turbidité, 97% des MES et 97,1% des huiles et graisses ont été éliminés de margines diluée quatre fois en utilisant des électrodes bipolaires en aluminium dans des conditions optimisées ([H₂O₂]= 1000 mg/L, NaCl = 1 g/L, pH = 4, densité de courant = 40 mA/cm², et temps de réaction = 30 min).

Une nouvelle étude a été réalisée par Elkacmi et al, en 2017 [40], qui ont déterminé que le traitement des margines par électrocoagulation (EC) était fortement influencé par le temps

d'électrolyse, la densité de courant et le pH. Plus de 72% de la DCO, 93% des polyphénols et 95% de l'intensité de la couleur ont été éliminés efficacement à un pH de 5,2, une densité de courant de 58,33 mA/cm² et un temps de traitement de 45 min.

❖ Coagulation – Flocculation

Le principe de la technique de la coagulation-flocculation est basé sur la déstabilisation des particules en suspension par l'injection et la dispersion rapide de produits chimiques afin de favoriser leur agglomération et de permettre leur décantation. Les particules en suspension les plus difficiles à éliminer dans les eaux à traiter sont celles qui possèdent une très petite taille (particules colloïdales causant la turbidité) et celles qui sont dissoutes (matières organiques causant la coloration). Ces colloïdes portent habituellement une charge électrique négative qui empêche les particules de s'agglomérer les unes aux autres pour former des particules plus volumineuses (flocs) et faciliter leur élimination par sédimentation et filtration.

La plupart des recherches ont utilisé un seul coagulant. Peu d'entre elles ont essayé la combinaison de deux coagulants. Pour le traitement des effluents des margines. Khoufi et al, [38] ont montré qu'à une concentration de 7,5 g/L de chaux et 10 g/L de sulfate d'aluminium, le taux d'abattement de la DCO, des MES, de la coloration et des polyphénols est de 50%, 95%, 40%, et 81% respectivement.

I.3.3. Méthodes physiques

❖ Procédés membranaires

Les procédés membranaires sont des procédés de traitement les plus prometteurs pour les margines. Ils ont acquis un rôle majeur dans la recherche d'un procédé fiable pour traiter les margines, en raison de leur capacité d'éliminer la quasi-totalité des polluants présents dans l'eau sans ajouter des solvants. Ces procédés sont basés sur l'utilisation de membranes de filtration qui permettent la séparation sous l'effet du gradient de pression des substances dissoutes selon la taille des particules et la charge électrique.

L'ultrafiltration, la microfiltration, la nano-filtration et l'osmose inverse ont été étudiées et proposées pour le traitement des margines en faisant à la fois la réduction de la matière organique et pour la récupération des polyphénols.

La microfiltration et l'ultrafiltration sont utilisées principalement à des fins de traitement primaire, tandis que la nano-filtration et l'osmose inverse sont utilisés pour le traitement final [41].

L'encrassement des membranes peut se produire très facilement en raison des substances gélifiantes contenues dans les margines. C'est le principal inconvénient technique pour la mise en œuvre de la membrane qui entraîne une réduction de l'efficacité de la membrane. En outre, leur efficacité est limitée.

Coskun et al, [41] ont étudié le traitement des margines par membranes. Ces margines ont été auparavant centrifugées, puis filtrées par des membranes d'ultrafiltration puis la nano-filtration, et enfin les membranes d'osmose inverse. Les taux d'élimination de la DCO obtenus à 10 bars allaient de 59,4% à 79,2% pour les membranes de nano-filtration, tandis qu'environ 96,2% pour l'osmose inverse respectivement.

Di Lecce et al, [42] ont étudié le fractionnement des margines en utilisant une méthode de la microfiltration et la nano-filtration par membrane. Les résultats ont révélé que l'élimination de la DCO, la matière sèche, les composés phénoliques, et une activité antioxydante est à 97%.

❖ Adsorption

Des chercheurs ont utilisé des méthodes physico-chimiques, comme l'adsorption, pour favoriser la biodégradabilité des composés organiques en utilisant plusieurs adsorbants: charbon actif, zéolite, la bentonite, les argiles naturelles.

De l'argile jordanienne naturelle a été testée par Azzam et al, [43] comme matériau adsorbant pour le traitement des margines, tandis que les niveaux de DCO et de phénols ont été contrôlés. L'argile naturelle a été calcinée à différentes températures (350-550°C) et certaines ont été traitées avec différentes concentrations de HCL (1,3 et 5 solutions de M-HCl) à 85°C.

Le traitement a été effectué par des expériences afin d'identifier les conditions optimales, qui ont ensuite été utilisées pour un système de traitement en lit fixe continu. Dans cette enquête, la DCO et les phénols de marge ont été réduits de 10 à 20% dans des expériences par série.

En outre, la réduction de la DCO dans l'expérience en lit tassé continu a atteint 50%. Ces réductions sont considérées comme relativement importantes, compte tenu des grandes quantités de matière organique impliquée (DCO~40 000 mg/L).

I.3.4. Méthodes biologiques

Le traitement biologique des margines a fait objet de plusieurs études, qui ont montré leurs efficacité.

❖ Traitement aérobie

Le traitement aérobie est l'utilisation de souches aérobies pour la biodégradation de contenu des déchets. Il s'agit d'une technologie couramment utilisée dans le traitement des margines.

Ce procédé consiste à diluer de 70 à 100 fois le sous-produit avant de procéder au traitement. Ce dernier est utilisé comme une phase de prétraitement afin d'améliorer le système anaérobie des margines dont le but de réduire le pourcentage de polyphénols et de toxicité créée. 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 [44].

Fraij et al, [45] ont utilisé *P. sajor-caju* pour évaluer son effet sur le traitement des margines. Il a été signalé que la margine pourrait être un support approprié pour les enzymes *ligninolytique P. sajor-caju*, qui participent à la réduction des composés toxiques dans les margines. Il était possible d'utiliser ce champignon pour réduire de manière significative la teneur en composés phénoliques (de 5,7 à 2,1 g/L) ainsi que la sécrétion et l'action des enzymes. À la fin de ce processus de traitement, une dégradation complète des certains composés phénoliques et non phénoliques ont été obtenus et la couleur des margines a été réduite de plus de 60%.

❖ Traitement Anaérobie

La plupart des études sur le traitement biologique des margines se sont concentrées sur la digestion anaérobie. Cependant, une élimination des polyphénols ou des dilutions multiples sont nécessaires pour une dégradation plus efficace dans le traitement biologique [46].

Le procédé anaérobie consiste en une digestion microbiologique des margines en absence d'oxygène moléculaire, principalement due aux bactéries qui transforment les matières organiques en biogaz (méthane et dioxyde de carbone) [47].

Cette méthode est largement utilisée et particulièrement recommandée en raison de ses avantages associés à la possibilité de traiter les eaux usées à forte charge organique et à faible énergie de boues, la capacité de redémarrer facilement après plusieurs mois d'arrêt, et la production d'énergie sous forme de biogaz [48].

Les avantages et les inconvénients des différentes techniques sont récapitulées dans le tableau ci-dessous (**Tableau I .7**).

Tableau I.7: Principales technologies appliquées pour le traitement des margines [49]

Technologie	Conditions de traitement	Avantages	Inconvénients
Traitement thermique	Margines mélangées avec des déchets secs de coques d'olives	-Réduction des déchets et valorisation énergétique	-Coût élevé du séchage -Coûts d'investissement et de fonctionnement élevés
Filtration membranaire	Séparation du solide en utilisant des filtres multicouches	-Traitement des hauts débits -Récupération de l'eau et réutilisation ultérieure des solides	-Consommation d'énergie élevée -Risque élevé de colmatage des filtres
Traitement biologique	Dégradation biologique de la matière organique dans les digesteurs anaérobies	-Faible consommation énergétique	-Production de quantités élevées de boues activées - Installations et des machines coûteuses
Coagulation-floculation	Agrégation de la matière en suspension par l'addition de polymères	-Récupération de l'eau	-Plantations et des machines coûteuses -Production de grandes quantités de boues activées
Électrocoagulation	Introduction d'un courant entre deux électrodes immergées dans un électrolyte pour produire un coagulant en solution	-Récupération de l'eau -Pas besoin d'utiliser des machines coûteuses, pas d'utilisation de pièces mobiles	-Consommation d'énergie élevée -Production de grandes quantités de boues contenant les métaux lourds
Adsorption	Élimination de la teneur en matières organiques et minérales par L'utilisation de supports poreux	-Faible coût, disponibilité et flexibilité -Récupération de l'eau	-Transfert de la pollution de la phase liquide à la phase solide -Rendement limité du traitement

I.4. Valorisation des margines

Les margines, connues pour leurs charges organiques très polluantes, sont également une source prometteuse de composés bioactifs et de substances de grande valeur et de grand intérêt. Par conséquent, le développement de processus de récupération de ces substances précieuses présente une grande importance et font l'objet d'études plus approfondies. Les composés phénoliques sont l'une des substances les plus précieuses que les margines peuvent fournir.

Les options de valorisation des margines ont également été étudiées par plusieurs auteurs.

El Abbasi et al, [50] ont révélé la capacité antioxydante considérable des margines, qui peut être considérée comme une source potentielle peu coûteuse à forte valeur ajoutée de puissants antioxydants naturels comparables à certains antioxydants synthétiques couramment utilisés dans l'industrie alimentaire.

Belaqziz et al, [51] ont étudié l'effet d'une modification directe des margines sur la fertilité du sol, les résultats de l'amendement avec des margines non traitées pendant deux années consécutives (10 L/m²/année) ont révélé l'augmentation des éléments nutritifs de 81% pour l'azote, 66% pour le phosphore et 88% pour le potassium dans le sol. L'accumulation de composés phénoliques et l'augmentation de l'activité peroxydase totale dans les plantes ont fourni des preuves de leur rôle protecteur contre le stress physiologique induit par les margines.

Récemment, El-Abbassi et al, [52] ont signalé que les margines peuvent être utilisées pour la suppression de la croissance des principaux phytopathogènes bactériens, fongiques et des espèces de mauvaises herbes sans tout effet négatif sur la croissance des cultures. Néanmoins, certaines mesures devraient être respectées lors de l'utilisation des margines comme biopesticide, notamment en ce qui concerne la dose et le moment de l'utilisation.

Comme autre forme de valorisation des margines, Elkacmi et al, [53] ont utilisé une technique de cristallisation fractionnée, d'une part, pour extraire l'acide gras oléique en tant que produit ayant une valeur commerciale très importante et d'autre part, pour produire du savon et de la glycérine.

Une approche globale pour le recyclage des sous-produits du pressage des olives a été proposée par Kapellakis et al [54]. Il est possible d'extraire de nombreux composés commercialisables qui sont précieux pour les industries pharmaceutiques et cosmétiques. L'épuration des eaux usées et le compostage des résidus solides sont également inclus dans cette approche intégrée qui peut être utilisée dans la fertirrigation des oliveraies.

Les différentes filières de valorisation des margines sont résumées dans la figure ci-dessous (**Figure I.5**)

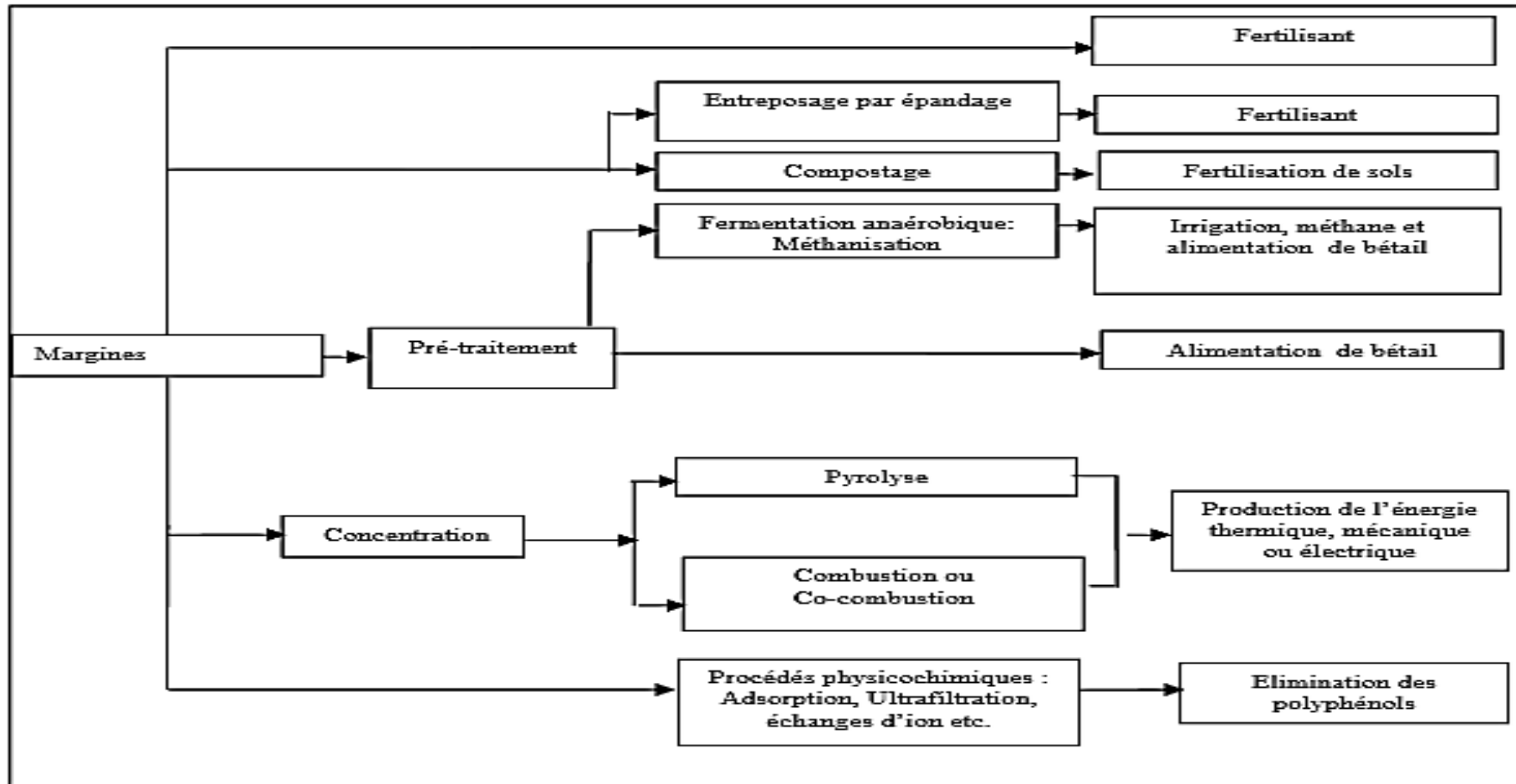


Figure I.5 : Différentes filières de valorisation des margines

Au final, les margines constituent jusqu'à présent un problème environnemental majeur pour les pays producteurs d'huile d'olive. D'après ce qui a été présenté, on remarque que ces déchets oléicoles ont fait l'objet de nombreuses investigations, en vue de leur réduction, de leur traitement, voire de leur valorisation, mais le problème demeure toujours.

La plupart des processus de traitement biologiques, physico-chimique, ou thermiques ou de valorisation de margine ont montré leur limite à cause:

- De la complexité de cet effluent très chargé en matières organiques et minérales et particulièrement en composés phénoliques. Ces derniers sont toxiques pour la flore et la faune, difficilement biodégradables et inhibiteurs de l'activité biologique.
- Ces procédés restent limités dans leurs applications, nécessitant des investissements importants.
- L'application de ces traitements se limite donc à des stations pilotes et de développement vu leur coût très élevé; d'autres traitements ne sont qu'au stade de recherche et d'expérimentation au laboratoire.

Chapitre II
Procédés d'Oxydation Avancée

II. PROCÉDES D'OXYDATION AVANCÉE (POA)

II.1. Définitions

Les POA ont été définis pour la première fois par Glaze et al [55] comme étant des procédés de traitement des eaux opérant à température et pression ambiantes. Les progrès les plus récents dans le traitement de l'eau ont été réalisés par la possibilité de l'oxydation des composés organiques récalcitrants. Ces méthodes sont basées sur la formation d'entités chimiques très réactives responsables de la décomposition des molécules les plus récalcitrantes en molécules dégradables ou en composés minéraux tels que CO_2 et H_2O .

Les POA sont utilisés lorsque les techniques conventionnelles d'oxydation sont insuffisantes, la cinétique du procédé est lente ou bien les polluants sont réfractaires aux procédés d'oxydation chimique en solution aqueuse et/ou que leur oxydation conduit à la formation d'intermédiaires stables et plus toxiques que la molécule initiale.

Le principe commun de ces procédés est de générer directement, dans le milieu (in situ), des espèces oxydantes appelées radicaux libres qui sont des intermédiaires radicalaires très puissants tels que le radical hydroxyle (OH°). Ce dernier est le plus réactif puis l'ion superoxyde ($\text{O}_2^{\circ-}$), l'anion ozonide ($\text{O}_3^{\circ-}$), le radical hydroperoxy de HO_2° et enfin HO_3° . Une fois les radicaux formés, les polluants organiques sont oxydés en intermédiaires biodégradables qui sont ensuite minéralisés en eau (H_2O), en dioxyde de carbone (CO_2) et des sels inorganiques.

On peut distinguer plusieurs types de procédé d'oxydation avancée :

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

L'efficacité de ces procédés dépend de nombreux paramètres tels que la concentration en oxydant, l'intensité de la lumière UV, le pH et la température.

De nombreux travaux de recherche ont été faits en faisant appel aux procédés d'oxydation avancée ces dernières années, comme l'illustre la figure ci-dessous (**Figure II.1**).

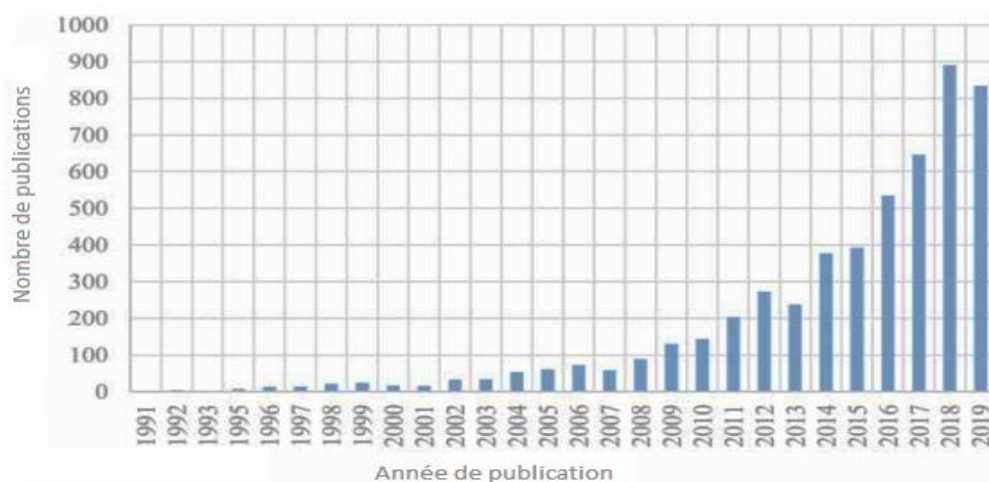


Figure II.1: Nombre de travaux publiés sur les POA(s) depuis 1991 jusqu'à 2019 [56]

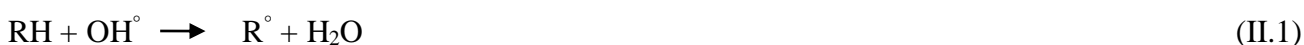
II.2. Réactivité et le mode d'action des radicaux hydroxyles

Les radicaux hydroxyles sont produits à partir d'une rupture homolytique d'une liaison covalente, c'est à-dire que les deux électrons mis en jeu lors de cette liaison sont également partagés, un électron pour chaque atome. Cette caractéristique lui confère un caractère fortement polaire et par conséquent, il est très réactif vis-à-vis de nombreux composés organiques (aromatiques et aliphatiques), inorganiques et bactériens. Il s'agit d'espèces hautement réactives caractérisées par une demi-vie de l'ordre de 10^{-9} sec. Son potentiel normal d'oxydoréduction est de 2,81V par rapport à l'électrode normale à hydrogène. Ils font partie des oxydants les plus puissants utilisés dans le traitement des eaux [57].

Les POA(s) sont principalement basés sur la réactivité des radicaux hydroxyles. Ces derniers sont non sélectifs et responsables de l'oxydation de n'importe quel composé organique ou organométallique. Les mécanismes proposés sont :

➤ Abstraction d'atome d'hydrogène

Il s'agit de l'arrachement d'un atome d'hydrogène sur les chaînes hydrocarbonées saturées au niveau desquelles se créent des sites radicalaires attaqués par l'oxygène, par conséquent, il mène à la rupture homolytique d'une liaison (C-H)



Le radical libre R° continue à réagir avec l'oxygène moléculaire en produisant le radical peroxyde ROO° , initiant une séquence de réaction de dégradation oxydante et ainsi conduisant à la minéralisation complète du polluant organique [58].



➤ **Addition électrophile sur des liaisons non saturées (hydroxylation)**

Les régions de forte densité électronique sont attaquées par les radicaux hydroxyles, comme les liaisons insaturées des composés aromatiques.



➤ **Transfert d'électrons (oxydo-réduction)**

Ces réactions d'oxydation conduisent à l'ionisation de la molécule, et génèrent des radicaux organiques.

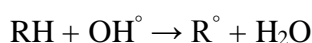


L'oxydation se déroule suivant un processus assez complexe impliquant plusieurs types de réactions qui se résument ci-dessous

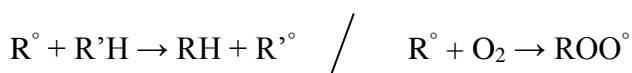
- Des réactions d'initiation au cours desquelles se forment des espèces radicalaires R° ;
- Des réactions de propagation faisant intervenir les espèces radicalaires R° qui vont réagir avec d'autres molécules organiques ou avec l'oxygène dissous dans la solution;
- Des réactions de terminaison où les radicaux vont se recombinaison entre eux.

Mécanisme réactionnelle :

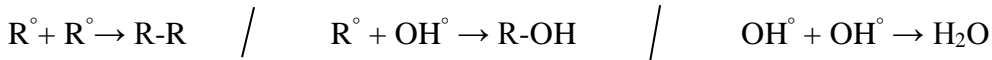
Initiation:



Propagation:



Terminaison:



II.3. Classification des principaux procédés d'oxydation avancée

Les procédés d'oxydation avancé peuvent être regroupés selon :

- La nature de la phase (homogène ou hétérogène).
- Le mode de production des radicaux hydroxyles (chimique, photochimique, électrochimique et sono-chimique).
- La méthode soit ancienne ou émergente.

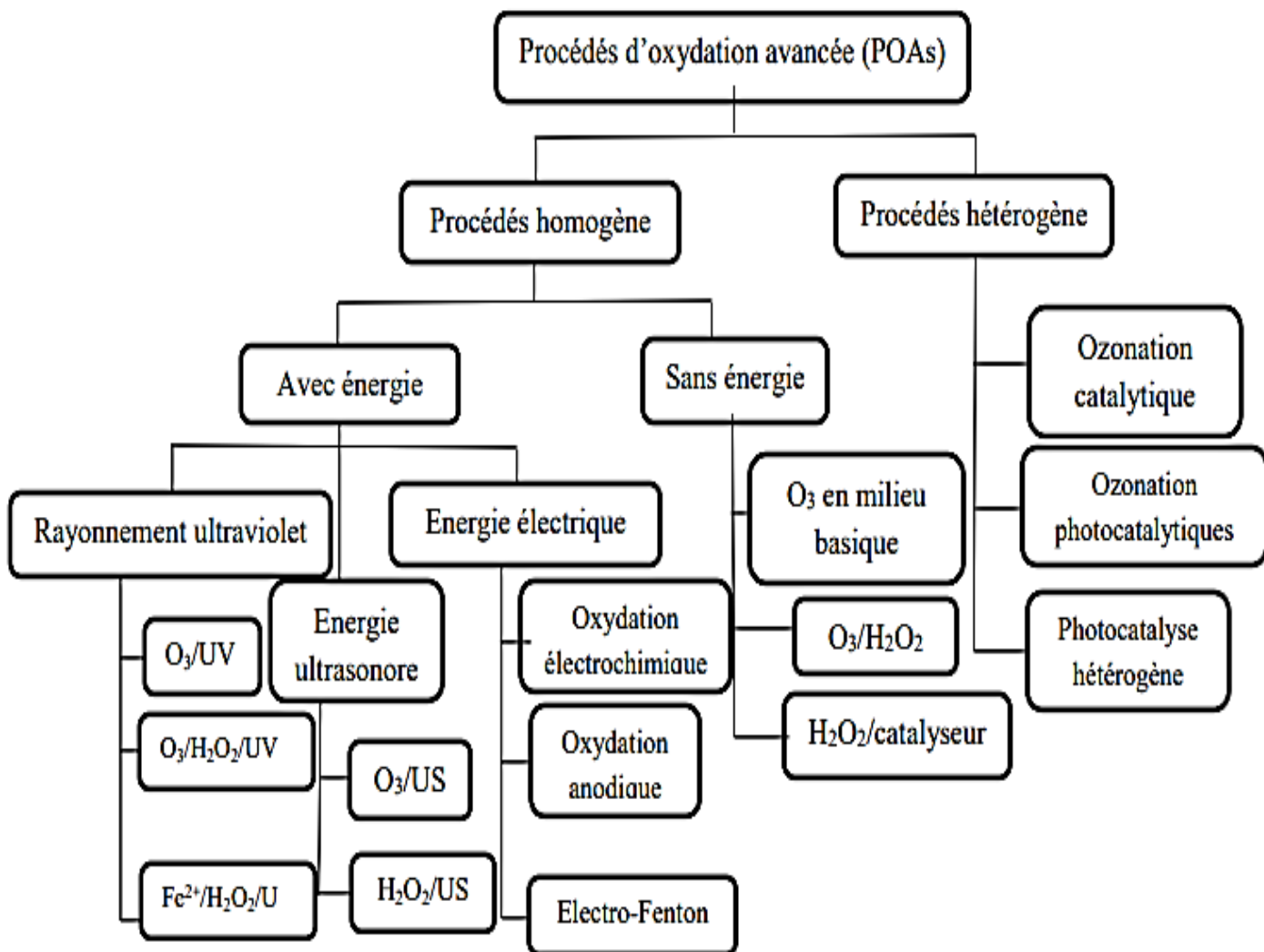


Figure II.2 : Représentation schématique et classification des différents traitements basés sur les processus d'oxydation (POA).

II.3.1. Procédés d'oxydation chimique en phase homogène

II.3.1.1. Ozonation simple (O₃)

L'Ozone (O₃) c'est un gaz instable dans l'air qui se décompose lentement en oxygène moléculaire. L'O₃ est capable d'oxyder de nombreux composés organiques c'est un oxydant puissant dont son potentiel d'oxydant standard est égal à 2,07V, il attaque d'une façon sélective les doubles liaisons et certains groupements fonctionnels des molécules. Ce procédé d'ozonation est utilisé pour éliminer les composés organiques dans les eaux ou des effluents industriels, il est capable de réduire la DCO des margines. Sa production en industrie repose sur le principe de séparation des deux atomes formant l'oxygène dans l'air, il est instable. La formation de l'ozone est donnée par:



L'ozone peut être produit à partir de l'oxygène et peut intervenir dans l'oxydation des composés organiques. Il attaque (attaque électrophile) les liaisons insaturées des alcènes ou composés aromatiques.

Bani Salameh et al, [59] ont utilisé des margines à l'échelle de laboratoire dont le pH entre (3,5 et 5,5). Les résultats ont révélé que pour le traitement par O₃ se fait en une seule étape, la DCO restait assez élevée, n'atteignant pas des efficacités d'élimination que d'environ 22%. Des résultats similaires ont également été trouvés même après l'application d'un traitement combiné de l'ozone (O₃) avec l'irradiation (UV). Un abattement de 29% de la DCO a été obtenu.

En 2015, Rui Martins et al, [60] ont optimisé les conditions de fonctionnement de la combinaison de l'ozone et l'ultrafiltration. Ce procédé a conduit à un effluent de marge avec à rapport (DBO₅/DCO) d'environ 0,55, permettant le rejet dans les stations d'épuration municipales.

Le traitement des margines avec la chaux, de l'ozonation et le charbon actif obtenu par le traitement au KOH des noyaux d'olive approprié a été fait par Eren et al, [61]. Ils ont donné des résultats remarquables, permettant d'éliminer jusqu'à 90% des composés phénoliques.

II.3.1.2. Peroxonation (H₂O₂/O₃)

Cette technique est basée sur la combinaison de l'ozone avec le peroxyde d'hydrogène, et constitue une manière efficace qui permet de favoriser la production des radicaux hydroxyles, selon :



L'application de ce procédé par Lee [62] sur des eaux polluées conduit à un abattement de la DCO de 62% en deux heures de traitement alors qu'avec l'ozonation seule, cette réduction était de 54%.

II.3.1.3. Procédé Fenton

Le réactif Fenton permet d'éliminer une grande variété de contaminants en solution aqueuse. Les radicaux hydroxyles sont produits à partir de la décomposition de H₂O₂ catalysée par des sels ferreux ou ferriques en absence de lumière et pour un pH acide.



Les radicaux OH[°] générés par cette réaction, peuvent ensuite dégrader les polluants organiques dissous dans l'effluent à traiter par une réaction d'oxydoréduction classique.



En 2015, Alver et al, [63] ont obtenu un abattement de la DCO et de composés phénoliques totaux de 65,5% et 87,2% respectivement, grâce au procédé de Fenton combiné à un prétraitement par coagulation.

En 2016, Quinta-Ferreira et al, [64] ont étudié l'efficacité d'un traitement incluant le système Fenton et une coagulation-floculation pour le traitement des margines. Cette combinaison a conduit à une biodégradabilité (DBO₅/DCO) de 52%. Amor et al, [63] ont remarqué que la cinétique du traitement anaérobie de ces effluents pourrait être presque doublée s'ils étaient prétraités avec les réactifs de Fenton.

En 2017, Esteves et al, [65] ont prouvé l'efficacité du système Fenton dans des conditions continues en utilisant un réacteur à cuve d'agitation continue pour la dégradation d'un mélange

phénolique (acides vanillique, caféique, gallique, 3,4-dihydroxyphénylacétique et coumarique, et tyrosol). Pour un traitement de deux heures, avec $[\text{Fe}^{2+}] = 100 \text{ ppm}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2,0 \text{ g/L}$, et une température de 30 °C , l'abattement du carbone organique total (COT) et les composés phénolique valent de 47,5% et 96,9% respectivement.

Les avantages et les inconvénients du processus homogène de Fenton sont donnés dans le tableau ci-dessous (**Tableau II.1**).

Tableau II.1: Avantages et Inconvénients du processus homogène de Fenton.

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> • Utilisation facile. • Réduction de la demande chimique en oxygène (DCO). • Amélioration de la biodégradabilité. • Technologie bien établie. 	<ul style="list-style-type: none"> • Formation des boues. • pH acide.

II.3.2. Procédés d'oxydation photochimique en phase homogène

Les procédés photochimiques constituent un autre type de procédés d'oxydation avancée basés sur l'utilisation de la lumière UV comme source d'énergie. Ces procédés sont très utilisés dans le traitement des eaux.

II.3.2.1. Photolyse directe

Les réactions photochimiques directes sont initiées par absorption de la lumière UV ou visible par le polluant étudié. Cependant, il faudrait que le polluant à dégrader dispose d'une forte absorbance de la lumière UV.

II.3.2.2. Photolyse de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2)

Une voie d'amélioration de l'efficacité d'oxydation par photolyse consiste en l'ajout de peroxyde d'hydrogène au milieu (on parle alors souvent de photolyse combinée). En effet, il se produit alors une photolyse du peroxyde d'hydrogène, donnant lieu à la formation de radicaux hydroxyles.





Des longueurs d'onde UV de 200 à 280 nm provoquent la décomposition de H_2O_2 , ce qui génère des radicaux hydroxyles, avec un rendement de deux OH° formés par photon absorbé.

Ugurlu et Kula, [66] ont proposé d'utiliser ce procédé d'oxydation photochimique, les premiers résultats de cette étude ont montré que 90% de la couleur, 90% du phénol et 30% de la lignine ont été éliminés après 7 jours. La deuxième partie de l'étude a également montré que le taux de renvoi a été porté à 99% et 40% de la couleur, le phénol et la lignine, respectivement, après le traitement des margines à la chaux.

Drouiche et al, [67] ont fait un prétraitement des margines par ultrafiltration puis un traitement par une oxydation avec UV/ H_2O_2 . Une réduction de plus de 75% de l'absorbance initiale, après 40 min d'irradiation a été obtenue.

En 2015, Hodaifa et al, [68] ont pu obtenir une élimination de (40-48%) pour la DCO, (39,4-51,9%) le COT et (66,8-93,4%) pour la turbidité, à un pH=3, une température de 20°C et une vitesse d'agitation de 150 tr/min. Les taux de réduction de la DCO, composés phénolique totaux et les composés aromatiques se situent entre (5,2-10,3%), (0-58,1%) et (73,1-97,5%) respectivement.

Cette méthode présente plusieurs avantages tels que l'emploi de H_2O_2 qui est un oxydant, bon marché, facile à utiliser, infiniment soluble dans l'eau et nécessite pas une séparation du milieu réactionnel puisque l'excès de H_2O_2 est transformé rapidement en composés non toxiques. Cependant, il présente plusieurs inconvénients liés à la difficulté de stockage et de transport de H_2O_2 et la courte durée de vie de lampes UV.

II.3.2.3. Photolyse de l'ozone (O_3)

La photolyse de l'Ozone (O_3/UV) implique l'irradiation des molécules de O_3 par le rayonnement UV, favorisant la formation de radicaux OH° selon les principales réactions (II.20) et (II.21).



L'ozone absorbe les longueurs d'onde inférieures à 300 nm. Sa photolyse en solution aqueuse génère H_2O_2 , qui initialise sa décomposition en radicaux hydroxyles qui sont moins sélectifs que l'ozone (O_3). Ainsi l'irradiation UV augmente la dégradation des polluants par formation des

radicaux HO° . L'efficacité de ce procédé dépend de la quantité d'ozone utilisée et des longueurs d'onde d'irradiation appliquées et qui reste coûteux.

Bani Salameh et al, [59] ont étudié différents procédés combinés pour le traitement avec des margines, y compris l'oxydation avancée par UV et/ou O_3 (homogène) et la biodégradation aérobie. Les résultats ont montré que pour le traitement O_3 en une étape et le traitement O_3/UV en deux étapes, la DCO reste élevée, alors que la combinaison de l'oxydation avancée par UV/ O_3 suivie du processus de biodégradation aérobie a permis d'obtenir des taux d'abattement de la DCO de 91%.

II.3.2.4. Photo-peroxonation ($\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$)

L'ozonation couplée à la fois au rayonnement UV (254 nm) et au peroxyde d'hydrogène assure une meilleure décomposition de l'ozone que les deux procédés précédents, d'où une meilleure génération de radicaux, en particulier du radical hydroxyle. Ce procédé combine en effet plusieurs voies de formation des radicaux hydroxyles, et offre de ce fait de plus larges applications. Il peut en particulier être utilisé pour le traitement des eaux usées de pH variables, colorées ou troubles. Toutefois, comme tout procédé mettant en œuvre l'ozone, ses performances sont étroitement liées à une dissolution efficace du gaz O_3 dans la solution aqueuse. En outre, le coût global de ce procédé est très élevé, et son application reste donc limitée à des cas bien spécifiques.

Étant donné que les composés phénoliques sont responsables de la toxicité des margines, Kusic et al, [69] ont utilisé le processus de photopéroxydation pour la dégradation de ces constituants naturels. Une élimination complète du phénol et une réduction du COT de 58% de la solution aqueuse a été atteinte. Néanmoins, cette technique a des limites, comme la faible solubilité de l'ozone.

II.3.2.5. Procédé photo-fenton

L'utilisation de l'irradiation UV peut améliorer l'efficacité du procédé Fenton. Au cours de l'essai de Fenton les ions Fe^{3+} s'accumulent, ce qui réduit le rendement du processus, car les ions Fe^{2+} sont plus actifs sur la décomposition catalytique du peroxyde d'hydrogène en radicaux hydroxyles. Cependant, en présence de la lumière, la photo-réduction des ions ferriques peut se produire selon l'équation (II.22), et les ions ferreux régénérés peuvent poursuivre le cycle de production des radicaux hydroxyles [70]. En outre, dans certaines conditions. La photolyse du peroxyde d'hydrogène peut conduire à la formation de OH° , selon les équations (II.22) et (II.23).



En 2017, Garcia et Hodaifa, [71] ont traité les margines en utilisant la réaction photo-Fenton dans un réacteur discontinu en utilisant une solution de FeCl_3 (3,0 g/L) comme catalyseur à 20°C et un pH=3. Ils ont utilisé plusieurs concentrations de H_2O_2 et différentes lampes UV commerciales au mercure à moyenne pression. Une concentration de $\text{H}_2\text{O}_2 > 8$ g/L et un temps de réaction court (5-30 min) ont permis une réduction de la DCO, carbone organique total, des composés phénoliques totaux et de la turbidité à 90%.

En 2018, Ltaïef et al, [72] ont étudié le potentiel catalytique de la pyrite extraite (FeS_2) et la chalcopirite (CuFeS_2) dans l'oxydation photo-Fenton des composés phénoliques présents dans les margines (tyrosol, acide vanillique, acide caféique, acide coumarique et acide férulique). Le photo-Fenton a été favorisé par une LED UV de forte intensité (longueur d'onde d'émission maximale de 395 nm). Les résultats ont révélé que la chalcopirite était un catalyseur approprié pour ce procédé, car on a observé un appauvrissement total des composés phénoliques et une élimination de 98 % du COT.

Avantages de procédé photo-Fenton :

- Augmentation des radicaux OH° par la photo-réduction du Fe^{3+} (à partir de complexe ferrique $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$).
- Production in situ d'ions ferreux qui catalysent la réaction de Fenton.
- Génération supplémentaire des radicaux OH° .

L'inconvénient majeur est les coûts et la consommation d'énergie (fournir des rayonnements UV par utilisation d'une lampe UV dont la durée de vie et l'énergie électrique consommée est à prendre en compte).

II.3.3. Procédés d'oxydation chimique en phase hétérogène

II.3.3.1. Ozonation catalytique

L'ozonation catalytique est considérée comme une technologie d'oxydation avancée. Selon la littérature, il y a deux groupes dans la classification de l'ozonation catalytique: l'activation d'ozone par des ions métalliques en solution (catalyse homogène) et l'ozonation catalytique hétérogène en présence d'oxydes métalliques ou de métaux supportés. Cette technique est une technologie émergente qui peut atteindre la minéralisation totale des composés organiques. Les différents catalyseurs ont été étudiés en phase hétérogène [73].

Du point de vue technique et pratique, les catalyseurs hétérogènes sont facilement récupérés, par précipitation ou filtration, avec la possibilité de leur réutilisation. L'ozonation catalytique hétérogène présente certaines caractéristiques particulières par rapport à d'autres procédés catalytiques. L'utilisation de métaux dans le traitement de l'eau peut compromettre la réutilisation de l'eau si les métaux pénètrent dans l'eau traitée, dépassant éventuellement les limites de décharge [74].

II.3.3.2. Photo- catalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est un exemple de catalyse hétérogène, induite par l'irradiation de matériaux semi-conducteurs (WO_3 , TiO_2 , ZnO , etc.), avec des photons d'énergie adaptée au solide. Elle permet l'oxydation rapide jusqu'à minéralisation complète de nombreux composés organiques, azotés, chlorés, en contact avec le catalyseur. Plusieurs photocatalyseurs, tels que ZrO_2 , MoO_3 , Fe_2O_3 , ZnO , CeO_2 , Al_2O_3 , Bi_2O_3 , CdO , CdS , HgO , PbO , Sb_2O_3 et TiO_2 , ont été testés [75].

Parmi ces techniques, la photo-catalyse hétérogène, principalement s'est révélée être un moyen efficace d'élimination de micropolluants présents dans l'eau usée en présence de dioxyde de titane, [76]. La technique repose sur l'excitation d'un semi-conducteur (TiO_2) par une source de lumière UV-Visible en phase aqueuse.

L'utilisation de système (TiO_2/UV) pour le traitement des margines, à l'échelle industrielle, est un sérieux inconvénient vis-vis de la nature colloïdale des fines particules de semi-conducteur. Par conséquent, la récupération du catalyseur devient plus difficile en raison de la lente sédimentation des particules fines. En effet, l'irradiation UV, l'efficacité et la durée de vie des lampes UV ont été réduites par la formation de boues catalytiques noires [77].

Ruzmanova et al, [78] ont examiné les performances de catalyseur préparé Dioxyde de titane à noyau magnétique Nanoparticules ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$) pour le traitement des margines. Après 2h d'expérience, conduit à un abattement de 50% de la DCO par l'ajout de 1,5 g/L de nanoparticules de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$.

Avantages et inconvénients de procédé photo-catalyse hétérogène sont donnés dans le tableau ci-dessous (**Tableau II.2**)

Tableau II.2: Avantages et Inconvénients de procédé photo-catalyse hétérogène

Avantage	Inconvénient
<ul style="list-style-type: none"> • Installation simple. • Dégradation efficace des composés organiques. • Pas d'additif chimique. • TiO₂ synthétise à partir d'éléments disponible industriellement, sans nuisance écologique. 	<ul style="list-style-type: none"> • Récupération nécessaire du photo-catalyseur après réaction. • Colmatage des filtres. • Efficacité et durée de vie de la lampe limitée. <p>Eaux usées troubles posent des problèmes.</p>

II.3.4. Procédés d'oxydation avancée électrochimiques

Les procédés électrochimiques sont parmi l'ensemble des procédés d'oxydation avancée. Ils permettent d'éliminer les pollutions organiques dans l'eau avec des quantités réduites de réactifs chimiques en produisant les oxydants (OH[°]) directement dans le milieu réactionnel par voie électrochimique. Généralement, on peut distinguer deux groupes de procédés électrochimiques pour produire les radicaux hydroxyles, soit directement (oxydation anodique), soit indirectement via le réactif de Fenton (électro-Fenton). Dans le deuxième cas, il s'agit d'un couplage entre la réaction de Fenton et l'électrochimie.

II.3.4.1. Oxydation anodique

L'utilisation des procédés électrochimiques pour l'élimination des polluants organiques réfractaires a eu beaucoup de succès. Le procédé le plus connu est l'oxydation anodique. Cette méthode est basée sur la génération des radicaux hydroxyles adsorbés (OH[°]) sur la surface d'une anode de haute surtension d'oxygène par l'oxydation de l'eau en milieu acide et neutre ou par l'oxydation des ions hydroxydes à pH ≥ 10.

Plusieurs électrodes insolubles à forte surtension d'oxygène (BDD, Pt, Ti/IrO₂, Ti/RuO₂, Ti/SnO₂, PbO₂, Gr, etc) sont couramment utilisées. Le choix du matériau des électrodes comme ainsi que les conditions d'électrolyse ont une grande importance dans le traitement des effluents liquides [79].

En 2015, Kul et al, [80] ont utilisé Ti/Pt comme anode et Ti plaques de grillage comme cathode. Les effets des différents paramètres opérationnels ont été étudiés. Les résultats ont montré

que l'oxydation anodique pouvait éliminer 100% de la DCO, 78% du COT et 100% du CPT après 5h de traitement sans tout ajustement du pH à l'aide d'une concentration de NaCl de 0,25 M à une densité de courant de 7,69 mA/cm² et une température de 10 °C. Réalisé avec 451,25 kWh/m³ et le coût de fonctionnement était déterminé comme 6,02 €/kg de DCO.

Récemment, Fajardo et al, [81] ont obtenu de bons résultats dans le traitement des margines avec l'anode Ti/RuO₂. Dans la première partie, ils ont indiqué que 100% des DCO et des composés phénoliques ont été éliminés d'un mélange synthétique de six composés phénoliques à un pH de 3,4 avec 10 g/L de NaCl et une densité de courant de 119 mA/cm². Alors que la deuxième partie traite de la détoxification d'une margine non diluée, après 180 min de traitement avec les mêmes paramètres optimisés, ont donné une élimination de 17,2% et 100% de la DCO et de CPT, respectivement, l'oxydation a été réalisée avec 162 kWh/m³.

II.3.4.2. Procédés Electro-Fenton (EF)

Le procédé électro-Fenton génère, in situ, les réactifs nécessaires à la production des radicaux hydroxyles en utilisant l'énergie électrique. Il est basé sur l'action des radicaux hydroxyles, espèces très oxydantes et hautement réactives, produits par le biais du réactif de Fenton, qui est généré par voie électrochimique. Le peroxyde d'hydrogène est produit par la réduction de l'oxygène dissous dans la solution (II.24). L'oxygène est fourni à la solution par barbotage de l'air comprimé. Quant aux ions ferreux, ils sont générés par la réduction simultanée des ions ferriques (II.25), introduits initialement dans la solution en quantité catalytique (de l'ordre de 10⁻⁴ M) [82].

Une fois le réactif de Fenton produit in situ, la réaction classique de Fenton a lieu dans le milieu homogène pour générer des radicaux (OH[°]) suivant la réaction de Fenton (II.26).



Il convient de noter que, le processus EF a été largement appliqué pour éliminer les composés phénoliques récalcitrants des mélanges synthétiques, ce qui donne une idée claire de la faisabilité de cette technique envers les margines [83].

Khoufi et al [84] ont indiqué que l'oxydation EF pourrait être une étape importante pour le traitement de ces effluents, elle a permis d'éliminer 78% des composés phénoliques. Ensuite,

Bellakhal et al [85] ont confirmé que l'EF avec une cellule Pt/ feutre de carbone s'est avérée efficace avec une dose de 0,5 mM de Fe^{2+} , courant électrique de faible intensité de 200 mA à un pH= 3 conduisant à une minéralisation complète en 9h et une décoloration totale après 7h.

En 2016, Ghanbari et al, [86] ont proposé une nouvelle combinaison entre l'oxydation électro-Fenton et l'oxydation anodique. À un pH allant de 3 à 3,5 et à un courant électrique de 300 mA, une amélioration significative est obtenue. Ce système permet d'éliminer jusqu'à 65% de la DCO avec l'application séparée de l'électro-Fenton-like et l'électrogénération de H_2O_2 et l'oxydation anodique en utilisant du PbO_2 et des anodes de cuivre.

II.3.5. Procédé d'oxydation par voie humide

De nombreuses études ont été rapportées dans la littérature concernant le traitement des eaux usées en utilisant l'oxydation par voie humide. Le but de ce processus est d'oxyder les polluants inorganiques en milieu aqueux à haute pression jusqu'à 200 bars et une température allant jusqu'à 125 à 320 °C [87].

Le principe de cette technique est basé sur le contact entre l'oxygène et la solution aqueuse pour assurer la conversion de composés organiques au dioxyde de carbone, à l'eau et à des produits inoffensifs. Yousefifar et al, en 2017 [88] ont présenté l'utilisation d'oxygène pur à une température inférieure à 250 °C et une pression partielle de 35 bars pour éliminer 99% des composés phénoliques. Rivas et al, [89] ont étudié l'efficacité de l'oxydation de l'air humide supercritique par l'utilisation de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) comme source d'oxygène. Ils ont pu réduire 79% de la DCO et 98% de phénol sous 250 bar et 500°C des margine 50 fois diluées.

Minh et al, [90] ont étudié l'application de catalyseurs au platine et au ruthénium sur support d'oxydes de titane (TiO_2) et de zirconium (ZrO_2) pour la dégradation de deux composés phénoliques (acides p-hydroxybenzoïque et p-hydroxyphénylacétique) présents dans les margines à 140°C et 50 bar de pression totale. Leurs résultats suggèrent qu'environ 97% du COT et une réduction totale des composés phénoliques ont été obtenus.

II.3.6. Procédé d'oxydation avancée par voie sono-chimique

Ce procédé fait partie des nouvelles techniques émergentes développée par plusieurs chercheurs. Elle s'est révélé être une alternative intéressante pour détruire une large contamination organiques. La sono-chimie est un atout pour le traitement de l'eau et des eaux usées, parce qu'il a la capacité de réduire la charge polluante par rayonnement ultrasonique. Cette technique est basée sur

l'utilisation d'ultrasons pour activer les réactions chimiques, les radicaux hydroxyles sont produits dans l'eau en appliquant des fréquences d'ondes sonores de 20 kHz et 1 MHz, [56] selon la réaction suivante :



L'association des ultrasons au système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Cu}$ pour le traitement des margines a donné de bons résultats. Une dégradation de $74,14 \pm 0,20\%$ en composés phénoliques et une décoloration de l'ordre de $91,66 \pm 0,20\%$ ont été trouvées pour une concentration en H_2O_2 égale à 12M pour un temps de sonification égale à 40 min [91].

Vassilakis et al, [92] ont obtenu une élimination de 56% de la DCO et 60% des polyphénols (p-coumarique et p-hydroxybenzaldéhyde) après 150 min de traitement par ultrasons, à une puissance de 150 W, une fréquence de 80 kHz et une température allant de 25 à 70 °C.

En 2018, Sivagami et al, [93] ont étudié le traitement, par combinaison de l'ultrason et le réactif de Fenton, d'une boue huileuse déversée à partir d'une industrie pétrolière près de Chennai (Inde). Le couplage des deux techniques abouti à une efficacité d'élimination des hydrocarbures pétroliers de 84,25%.

II.4. Avantages et inconvénients des différents POA

Plusieurs avantages et inconvénients des différents POA sont résumés dans le tableau II.3 ci-dessous

Tableau II.3: Avantages et inconvénients des différents POA [56]

Procédés	Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> • $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 	-Matériaux simples et peu coûteux, forte production d'oxydes, haute efficacité, mise en œuvre facile dans le cadre industriel.	-Faible taux de régénération du Fe^{2+} , exigence d'un pH faible, forte doses de réactifs, génération de boues, réactions parasites, la difficulté de stockage et de transport de H_2O_2 .
<ul style="list-style-type: none"> • $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 	-Production simple de radicaux libres, une forte activité bactéricide, moins de temps à consommer.	-Faible solubilité de O_3 dans les solutions aqueuses, coût élevé des réactifs, inefficacité à des concentrations élevées de polluants, forte consommation d'énergie, courte durée de vie des lampes UV.
<ul style="list-style-type: none"> • $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 	-Source sûre et bon marché de radicaux, rendement de décomposition élevé de H_2O_2 , oxydation d'une large gamme de composés organiques, pas de production de boues.	-Difficulté de stockage et de transport de H_2O_2 , courte durée de vie des lampes UV, faible coefficient d'absorption de H_2O_2 , manque de conception des réacteurs pour l'éclairage UV, génération de sous-produits.
<ul style="list-style-type: none"> • O_3/UV 	-Manipulation facile, temps de réaction relativement courts, production d'oxydant fort.	-Sélectivité de l'ozone moléculaire, coût élevé de fonctionnement, le traitement incomplet des effluents, courte durée de vie des lampes UV, génération de sous-produits.
<ul style="list-style-type: none"> • $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})/\text{UV}$ 	-Grande efficacité, simplicité des appareils, pas de production de boues, génération supplémentaire de radicaux, possibilité de couplage avec l'énergie solaire.	-Coûts de fonctionnement élevés, forte consommation d'énergie, courte durée de vie des lampes UV.

<ul style="list-style-type: none"> • $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3/\text{UV}$ 	<p>-Production élevée de radicaux hydroxyles, systèmes combiné $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ et UV/O_3, efficacité élevée en matière de suppression des déchets.</p>	<p>-Coût élevé du réactif, une forte consommation d'énergie, courte durée de vie des lampes UV.</p>
<ul style="list-style-type: none"> • Fe^{3+}/UV 	<p>-Haute efficacité, pas besoin d'ajouter du peroxyde d'hydrogène, méthode la plus économique, par rapport aux procédés $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})/\text{UV}$ et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, limitation des transferts de masse.</p>	<p>- Exigence d'un pH Faible, forte consommation d'énergie, courte durée de vie et une efficacité limitée des lampes UV.</p>
<ul style="list-style-type: none"> • TiO_2/UV 	<p>- Matériaux simples, disponibles et peu coûteux, le fonctionnement dans des conditions ambiantes, large gamme de pH, oxydation d'une large gamme de composés organiques, possibilité de couplage avec l'énergie solaire.</p>	<p>-Formation de boues catalytiques foncées, la courte durée de vie et l'efficacité limitée des lampes UV, difficulté de récupération de catalyseur après traitement, difficulté d'utilisation à l'échelle industrielle.</p>
<ul style="list-style-type: none"> • Sonochimie 	<p>-Simple, écologique, conditions ambiantes de fonctionnement, pas de production de sous-produits toxiques.</p>	<p>-Coûts d'investissement élevés, production de radicaux OH° faibles, traitement incomplet des effluents.</p>
<ul style="list-style-type: none"> • L'électrochimie 	<p>-Capacité d'oxydation rapide et forte, exigences en matière de température et de pression sont plus faibles, traitement de grands volumes, pas besoin de réactifs chimiques ou de grandes quantités de catalyseur, faible production de boues.</p>	<p>- Consommation d'énergie élevée, coûts de fonctionnement élevés, nécessité d'un effluent à haute conductivité.</p>

II.5 Dégradation des margines par le photo-catalyseur BiFeO_3 associé à l'ozonation

II.5.1. Etude paramétrique

Toutes les expériences d'ozonation ont été menées dans un réacteur à double enveloppe de 1L. L'ozone a été produit par un générateur d'ozone. Une quantité appropriée de BiFeO_3 a été ajoutée au margines (100ml) diluée à 100 fois.

La suspension a été laissée pendant 30 minutes sous agitation à l'obscurité pour assurer une activation de BiFeO_3 .

Ensuite, 10 ml d'un oxydant (peroxyde d'hydrogène ou persulfate) ont été ajoutés en même temps que l'injection d'ozone à un débit de 600 mg h^{-1} . Cela a été pris comme temps zéro pour la réaction.

La température du mélange a été maintenue par une circulation d'eau dans la cellule à double enveloppe reliée à moteur (HAAKEE12). L'homogénéité du milieu a été assurée par agitation magnétique à une vitesse constante (350 tr/min). Les échantillons ont été prélevés à des intervalles de temps allant de 1 à 40 min.

À la fin de chaque expérience, la solution a été centrifugée à 2000 tours/minute pendant 2 minutes, puis les composés phénoliques ont été quantifiés pour le surnageant [94].

II.5.1.1. Dosage des composées phénoliques

Les composés phénoliques ont été déterminés au moyen de la méthode colorimétrique Folin Ciocalteu. Cette méthode utilise un acide de couleur jaune constitué par un mélange des acides phosphotungstique et phosphomolybdique. En milieu basique, le réactif de folin-ciocalteu oxyde les groupements des composés phénoliques. Le produit de la réduction de la coloration est proportionnel à la quantité des composés phénoliques présents dans l'échantillon. Le principe de cette méthode est le suivant: 0,5 ml de réactif phénolique Folin Ciocalteu ont été ajoutés à 0,5 ml de margine diluée dans 10 ml d'eau distillée. Après 3 minutes, 1 ml de solution saturée de carbonate de sodium a été ajouté.

Après 30 min dans l'obscurité, l'absorption a été mesurée à 751 nm au moyen d'un spectrophotomètre UV/VIS (Shimadzu) équipé de cellules de quartz de 1 cm de trajet lumineux. L'acide gallique a été utilisé pour l'étalonnage et les résultats des analyses en double ont été exprimés en équivalent acide gallique (GAE).

II.5.1.2. Mesure du pH

Un pH-mètre numérique calibré (HANNA pH 211) a été utilisé pour mesurer le pH de margines. Toutes les analyses ont été effectuées sur des échantillons non dilués.

II.5.2. Dégradation des margines dans différents systèmes

La dégradation des margines par la catalyse hétérogène couplée à l'ozonation a été réalisée en présence de nanoparticules de BiFeO_3 synthétisées et sous agitation magnétique.

Plusieurs facteurs peuvent influencer le mécanisme de la dégradation photo-catalytique des margines, qui sont :

- L'ozonation.
- La nature de l'oxydant.
- La masse du catalyseur.
- Le pH.

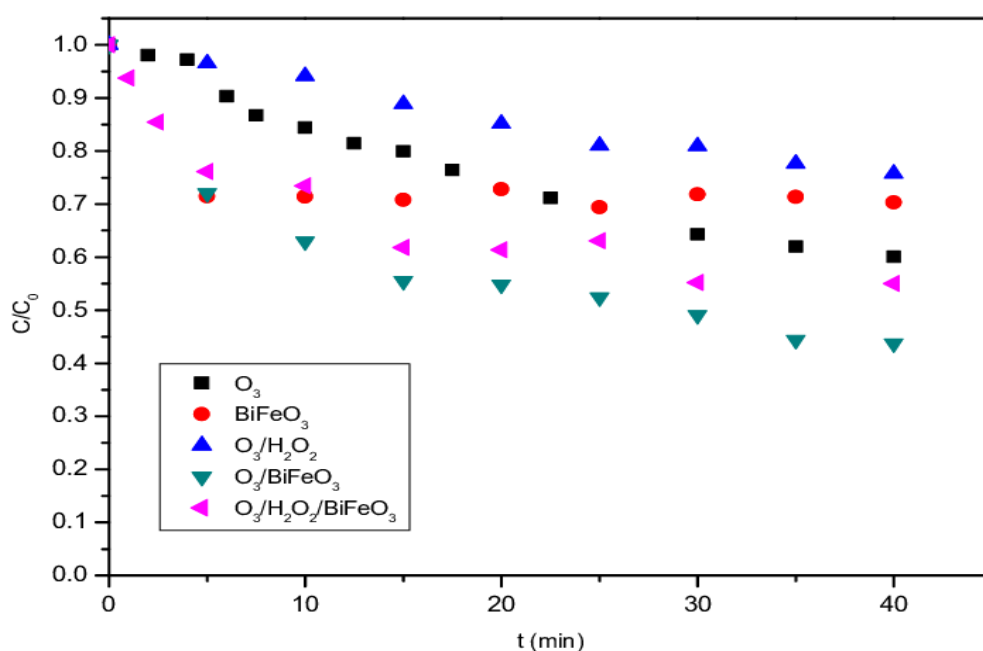


Figure II.3: Efficacité de la dégradation des composés phénoliques de la margine par différents systèmes dans les conditions: $[\text{O}_3] = 600 \text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}$; $m_{\text{BiFeO}_3} = 0,6 \text{ g}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 8 \text{ M}$; $\text{pH} = 4,6$; $T = 30^\circ\text{C}$.

II.5.2.1. Effet de l'ozonation

Les résultats illustrés dans la figure (II.3) correspondent au taux d'élimination des composés phénoliques, exprimé par C/C_0 en fonction du temps pour une masse de BiFeO_3 égale à 0,6 g, un pH de 4,6 et à une température de 30°C . A travers les résultats, on remarque que le taux des composés phénoliques éliminés diminue en fonction du temps dans tous les cas étudiés. Cependant, la dégradation la plus efficace a été obtenue avec la combinaison $\text{O}_3/\text{BiFeO}_3$. En effet, après 40 minutes de traitement, les résultats obtenus ont montré qu'en appliquant l'ozone seul, BiFeO_3 seul, les taux de dégradation des composés phénoliques étaient respectivement de 39,95% et 29,71%. Tandis que

les taux de dégradation en utilisant les combinaisons $O_3/BiFeO_3$, O_3/H_2O_2 et $O_3/H_2O_2/BiFeO_3$ valent respectivement 59,5%, 24,3% et 42,0%.

➤ $O_3/BiFeO_3$

Le $BiFeO_3$ couplé à l'ozonation donne de meilleurs résultats par rapport à $BiFeO_3$ seul et l'ozonation seul.

Le mécanisme de dégradation pour l'ozonation catalytique hétérogène avec le $BiFeO_3$ est résumé par les équations (II.28 à II.32). Par l'absorption d'un photon, les électrons pourraient passer la bande de valence du $BiFeO_3$ à la bande de conduction et simultanément, des trous sont générés (réaction II.28). D'une part, les électrons photo-générés pourraient être piégés par l'ozone (réaction II.29), qui empêche la recombinaison des électrons et des trous photo-générés. D'autre part, les radicaux hydroxyles ($^{\circ}OH$) sont produits par le transfert d'électrons (réaction II.29-II.31). Pendant ce temps, les radicaux hydroxyles $^{\circ}OH$ contribuent à la décomposition de la matière organique en CO_2 et H_2O et autres produits de faible poids moléculaire (réaction II.32).

Au cours de ce processus d'ozonation catalytique hétérogène, les principales étapes de la réaction peuvent être décrites selon les réactions:[96]



II.5.2.2. Effet de l'oxydant

A travers les résultats illustrés dans figure (II.4) on remarque que pour l'oxydant H_2O_2 , le taux d'élimination des composés phénoliques a diminué avec le temps. Le radical hydroxyle OH° impliqué dans l'oxydation des composés phénoliques, conduit à un abattement de 42%.

➤ H_2O_2

En utilisant H_2O_2 comme oxydant, il se forme un complexe avec des sites de Fe (III) à la surface du catalyseur (réaction II.33). Ensuite, les sites Fe (III) de ce complexe sont convertis en sites Fe (II) (réaction II.34). La surface de Fe (II) réagit avec H_2O_2 pour former OH° et Fe(III) (réactions

II.36 et II.37). L'excès de H_2O_2 peut réagir avec OH° et produire du HO_2° (réaction II.38) avec une capacité d'oxydation plus faible [97].

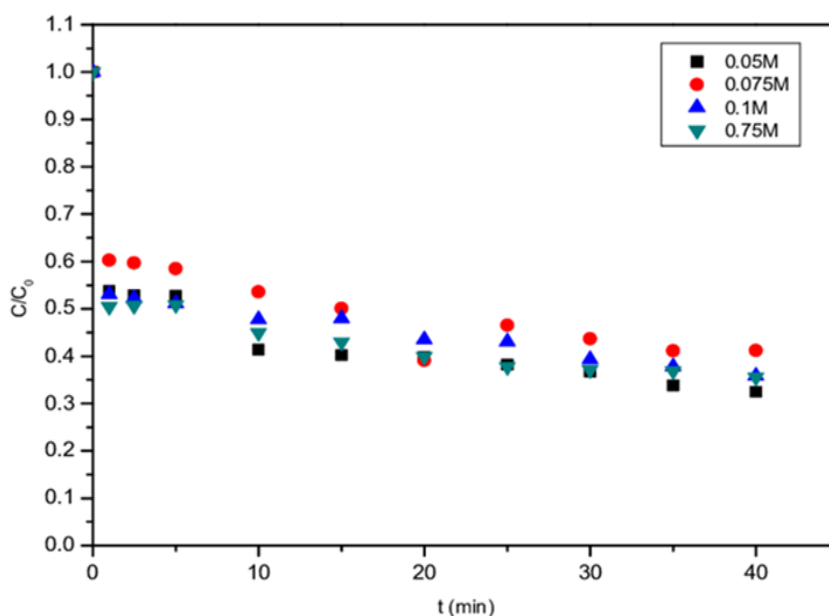
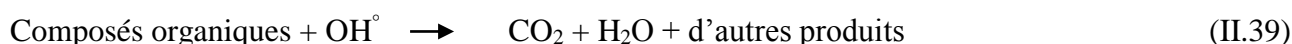
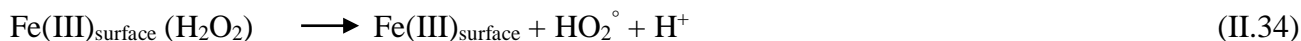
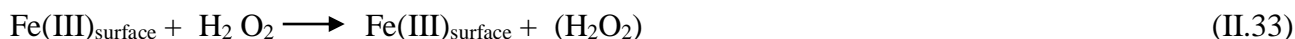


Figure II.4: Effet de concentration de l'oxyde persulfate sur le taux d'élimination des composés phénoliques dans les conditions: $\text{pH}=4,6$; $T=30^\circ\text{C}$ et une masse de BiFeO_3 de $0,6\text{g}$.

➤ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$

L'oxydation des margines par les ions persulfate a donné de meilleurs résultats que le radical hydroxyle. La décomposition catalytique du persulfate est bien connu pour produire des radicaux sulfate $\text{SO}_4^{\circ-}$. (Réaction II.41). Le $\text{SO}_4^{\circ-}$ réagit ensuite avec H_2O pour produire des ions sulfate et des

radicaux $^{\circ}\text{OH}$ (réaction II.42). Le $\text{SO}_4^{\circ-}$ est un oxydant fort ($E = 2,6 \text{ V}$) et peut dégrader les molécules organiques par plusieurs mécanismes [98]. La présence d'ions $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ et de $\text{SO}_4^{\circ-}$ (réaction II.41) en plus des ions hydroxyle dans la solution (réaction II.42) donne une meilleure dégradation que les radicaux hydroxyles seuls [99, 100, 101].



II.5.2.3. Effet du pH

La formation des radicaux OH° est causée par des trous positifs qui réagissent avec H_2O et OH^- à la surface des BiFeO_3 [97]. Si la quantité d'ion H^+ est élevée, comme c'est le cas au pH acide, l'excitation de H_2O et OH^- en radicaux $^{\circ}\text{OH}$ est supprimée en raison d'une concentration excessive de H^+ .

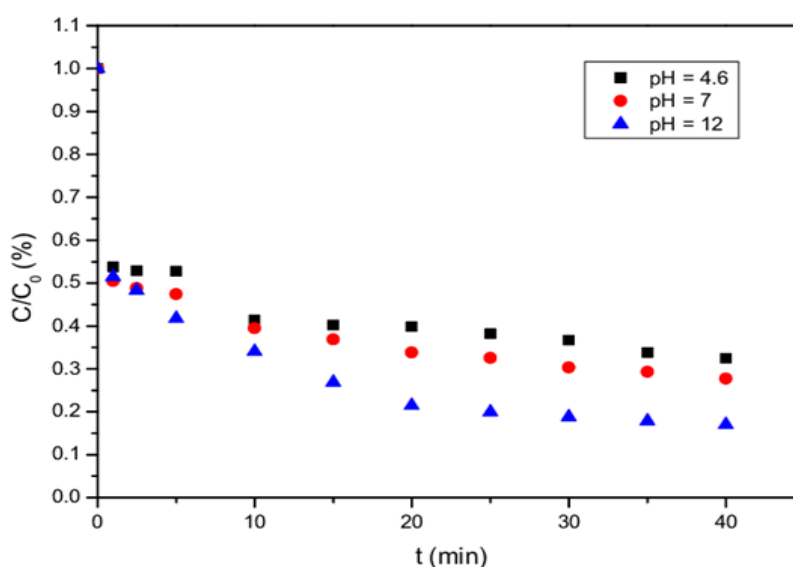


Figure II.5: Effet de pH sur le taux d'élimination des composés phénoliques dans les conditions:

$T=30^{\circ}\text{C}$ une concentration de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} = 0,05\text{M}$ et une masse de BiFeO_3 de 0,6 g.

La dégradation des margines doit être plus efficace à un pH neutre ou supérieur [102]. Les rendements de réduction des composés phénoliques pour des valeurs de pH de 4,6 et 7,0 étaient de 67,5% à 72,3% après 40 min. Cela signifie que l'efficacité de la photo-catalyse varie peu dans cette

zone de pH. Cependant, lorsque la valeur du pH était de 12,0, le taux de composés phénoliques était réduit à 82,9%.

II.5.2.4. Effet de la masse du catalyseur

Le choix de la charge optimale du catalyseur est importante afin de minimiser l'excès de catalyseur et d'assurer une absorption totale des photons. Par conséquent, afin d'examiner l'effet de la charge du catalyseur sur la dégradation des margines par le procédé $O_3/BiFeO_3/S_2O_8^{2-}$, des expériences ont été menées à différentes quantités de catalyseur (0,15, 0,3, 0,6 et 1,2 g), (**Figure II.6**).

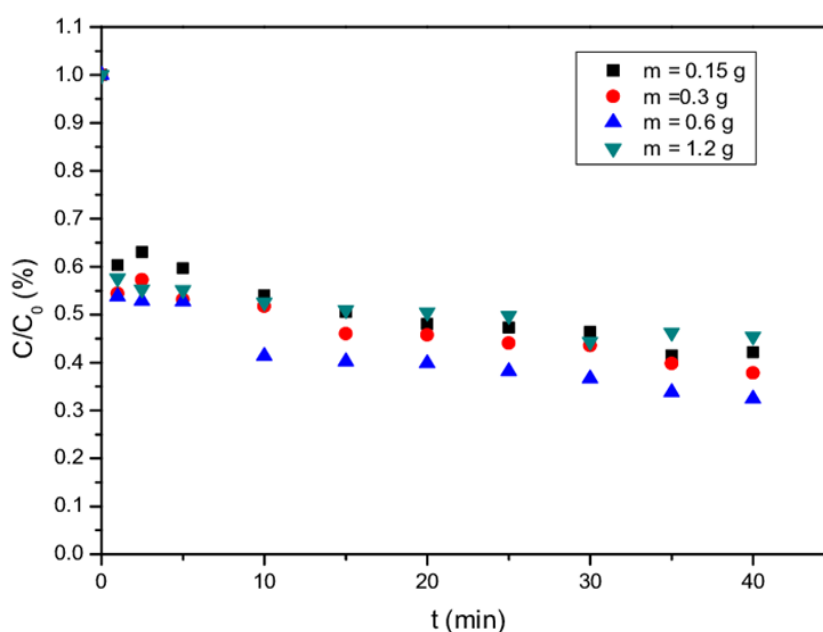


Figure II.6: Effet de masse de $BiFeO_3$ sur le taux d'élimination des composés phénoliques dans les conditions: $pH=4,6$ et une concentration de $S_2O_8^{2-} = 0,05M$.

Les taux d'élimination des composés phénoliques étaient de 57,9%, 62,2%, 67,5% et 54,6% pour 0,15, 0,3, 0,6 et 1,2 g de $BiFeO_3$, respectivement.

L'efficacité de la dégradation a augmenté jusqu'à une masse de 0,6 g de catalyseur, cette amélioration serait principalement attribuée à l'augmentation de la surface active totale disponible pour la réaction catalytique. La diminution observée pour la plus grande quantité de catalyseur testée, 1,2 g serait due à de nombreux phénomènes désagréables, à savoir l'agglomération des particules ainsi que la combinaison trou d'électrons (e^-/h^+) qui affectent négativement la réaction photocatalytique en diminuant le nombre de sites actifs à la surface [103, 98].

Au final, la progression du secteur oléicole dans le monde entier, combinée à une augmentation de l'utilisation de l'eau, a contribué à la grande quantité de margines en cours de génération. Différentes méthodes pour réduire la charge organique de ces effluents ont été étudiées. Parmi ces techniques, les POA ont été appliqués avec succès pour obtenir une détoxification complète des margines. Leurs applications dépendent du composé cible, la localisation de la pollution et de l'efficacité du POA employé.

D'après leurs avantages et inconvénients on peut conclure que les systèmes de Fenton constituent des POA plus économique par rapport à d'autres systèmes qui requièrent des investissements souvent lourds pour les industries et des frais de fonctionnement élevés. Les taux de dépollution ne sont pas toujours à la hauteur des espérances et les margines peuvent nécessiter un post-traitement soit pour éliminer les réactifs, soit pour terminer le traitement des polluants.

Conclusion générale

La trituration des olives génère, en plus de sa production principale qui est l'huile, deux résidus : un solide (les grignons) et l'autre liquide (les margines). Les grignons ne posent pas de problèmes environnementaux majeurs de fait qu'ils sont réutilisés en industrie et en agriculture, alors que les margines sont généralement déversées directement dans la nature sans aucun traitement préalable et causent

ainsi un véritable souci environnemental qui se traduit par le colmatage des sols, la pollution des eaux superficielles et souterraine et le dégagement de mauvaises odeurs.

Ces problèmes environnementaux sont attribués à la richesse de ces effluents en matières organiques, en particulier en polyphénols. Ainsi les margines présentent un sérieux problème pour l'écologie locale et l'environnement des pays producteurs d'huile d'olive et trouver un moyen pour y remédier devient nécessaire pour éliminer ou réduire cette pollution.

Plusieurs techniques physiques, physico-chimiques et/ou biologiques, ont été mises au point. Mais souvent à cause des contraintes économiques et de la complexité de certains procédés, elles ne trouvent pas une réelle application industrielle. Mais à priori, le procédé d'oxydation avancée (POA), de fait de sa simplicité et de son efficacité, semble la méthode la plus adaptée à ce genre de traitement.

Notre travail, à caractère bibliographique, a fait objet d'une étude comparative des différentes méthodes de traitement des margines. Vu les conditions sanitaires, nous avons repris et développé des résultats obtenus précédemment au niveau de l'équipe de valorisation des S/P oléicoles.

Cette étude est basée sur le traitement des margines par le système Fenton en phase hétérogène en combinant l'ozone à des nanoparticules de BiFeO_3 synthétisées par voie sol-gel. Comparé aux autres systèmes, la dégradation par $\text{O}_3/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{BiFeO}_3$ a donné de meilleurs résultats. Ce système a permis d'atteindre un taux de dégradation des composés phénoliques de 67,50% avec un $\text{pH}=4,6$, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} = 0,05 \text{ M}$ et une température égale à 30°C et une masse de $\text{BiFeO}_3=0,6 \text{ g}$. Enfin, espérant que ce travail a apporté une contribution, aussi modeste soit elle à la problématique des margines à leurs traitements.

Références bibliographiques

- [1]ONAGRI. Le marché de l'huile d'olive au niveau national et mondial et mécanismes de régulation Observatoire National de l'Agriculture, (2020).
- [2]DSASI et ITAFV, Catalogue des variétés algérien de l'olivier ,86-87 (2016).
- [3] Direction De Service Agricole (DSA).
- [4]Azbar N, Bayram A, Filibeli A, Muezzinoglu A, Sengul F, Ozer A, A review of waste management options in olive oil production, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* , 34, 209–247, (2004).
- [5]Tsagaraki E, Lazarides HN, Petrotos KB, Olive mill wastewater treatment, *Util By-Products Treat Waste Food Ind*, 133–57, (2004).
- [6]Oreopoulou V, Russ W, Utilization of by-products and treatment of wast in the food industry Iseki-food series Springer, (2007).
- [7]Niaounakis M, Halvadakis CP, Olive processing waste management, *Literature Review and Patent Survey*, Vol. 2ndedition Waste Management Series 5, 517 (2006).
- [8]Morillo J A, Antizar Ladislao B, Monteoliva Sanchez M, Ramos cormen zana A, Russell N J Bioremediation and biovalorisation of olive mill wastes, *Appl Microbiol Biotechnol*, 82-25- 39, (2009).
- [9]Kapellakis L E, Tsagarakis K P, Crowther J C, Olive oil history, production and by- product management, *Review in environmental science biotechnology*, 7(1), 1-26, (2008).
- [10]Panizza M, Cerisola G, Olive mill wastewater treatment by anodic oxidation with parallel plate electrodes, *Water research* 40, 1179-1184, (2006)
- [11]Caputo A C, Scacchia, F, Pelagagge P M, Disposal of by-products in olive oil industry, *Waste-to-energy solutions*, *Appl, Therm, Eng*, 23, 197–214, (2003).
- [12]Obied H K, Allen M S, Bedgood D R, Prenzler P D, Robards K, Stockmann R, Bioactivity and analysis of biophenols recovered from olive mill waste, *Agric Food Chem*, 53, 823–837, (2005).

- [13] Eroglu E, Eroglu I, Gunduz U, Yucel M, Treatment of Olive mill Wastewater by different physicochemical method and the utilization of their liquid effluents for biological hydrogen production, *Biomassbioenerg*, 334, 701-5, (2009).
- [14] Hamdi M, Ellouz P, Treatment of detoxified olive mill wastewaters by anaerobic filter and aerobic fluized bed processes, *Environ Technol*, 14, 183-188, (1993).
- [15] Zahari A, Tazi A, Azzi M, Optimisation des conditions de traitement des margines par un superoxydant $K_3FexMnyO_8$, Optimization of treatment conditions of Olive Oil Mill Wastewater by superoxidant $K_3FexMnyO_8$, *J Mater Environ Sci*, 5 (2) 484-489, (2014).
- [16] Annaki A, chouch M, Rafiq M, Influence de la durée du stockage des olives sur l'évolution de la composition des margines, *L'eau, Industrie, les nuisances*, 218,24-28, (1996).
- [17] Carlos Amor, Leonilde Marchão, Marco S Lucas, José A Peres, Application of Advanced Oxidation Processes for the Treatment of Recalcitrant Agro-Industrial Wastewater, *A Review Water*, 11(2),205(2019).
- [18] García C A, Hodaifa G, Real olive oil mill wastewater treatment by photo-Fenton system using artificial ultraviolet light lamps, *Clean Prod*, 162, 743–753, (2018).
- [19] Cassano A, Conidi C, Giorno L, Drioli E, Fractionation of olive mill wastewaters by membrane separation techniques, *Hazard Mater*, 248, 185–193, (2013).
- [20] Raja Dakhli, Houcine Khatteli, Lamouri Ridha, Houcine Taamallah, agronomic application of olive mill waste water, short term effect on soil chemical properties and barley performance under semi aridmediterranean conditions, *EQA International Journal of Environmental Quality*, 27, 1-17, (2017).
- [21] Aikaterini Ioannis Vavouraki, Margarita Andreas Dareioti, Michael Kornaros, Olive Mill Wastewater (OMW) Polyphenols Adsorption onto Polymeric Resins, Part I Batch Anaerobic Digestion of OMW, *Springer Nature Journals*, 174-177, (2020).
- [22] Değermenci N, Cengiz, I, Yildiz E, Nuhoglu A, Performance investigation of a jet loop membrane bioreactor for the treatment of an actual olive mill wastewater, *J Environ Manage*, 184, 441–447, (2016).

- [23] Fatima Erraib, Khalid El Ass, Optimization of electrocoagulation operating parameters for COD removal from olive mill wastewater, application of Box–Behnken design, *Science of the Total Environment*, 686, 903–914 (2019).
- [24] Bruno M, Esteves A, Carmen S D, Rodriguesa F J, Maldonado-H Madeiraa, Treatment of high-strength olive mill wastewater by combined Fenton-like oxidation and coagulation/flocculation, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7, 103252 (2019).
- [25] Arabi Malika, Abdelhamid Elias, Ziane Kamel, Yasmine Ait younes, Belkacem Mansouri, IdirToumert, Characterization of olive mill wastewater and gamma irradiation effects on some parameters of its composition, *Journal of Radio analytical and Nuclear Chemistry*, s10967-018-5966-2, (2018).
- [26] Aithmane A, Ouazzani N, Latrach L, Hejjaj A, Assabbane A, Belkouadssi M, Mandi L, Feasibility of Olive Mill Wastewater treatment by Multi Soil Layering Ecotechnology, *Jmes*, 9, 4, 134, (2018).
- [27] Esmail A, Abed H, Firdaus M, Chahboun N, Mennane Z, study of oil mill wastewater (OMW) from three different regions of Morocco, *J Mater Environ Sci*, 5 (1), 121-126, (2014).
- [28] Moreno Castilla C, Carrasco Marin F, Lopez Ramon M V, Alvarez Merono M A, Chemical and physical activation of olive mill waste water to produce activated carbons 39, 1415-1420, (2001).
- [29] Benyahia N, Zein K, Analyse des problèmes de l'industrie de l'huile d'olive et solutions récemment développées, contribution spéciale de Sustainable business Associates (Suisse) à SESEC, (2003).
- [30] Nefzaoui A, Contribution à la rentabilité de l'oléiculture par valorisation optimale des sous-produits, *Options méditerranéens* 153-173, (1991).
- [31] Kestioglu K, Yonara T, Azbarb N, Feasibility Of Physic chemical treatment and Advanced Oxidation Processes (AOP) as a means of Pretreatment of olive mill effluent (OME), *Process biochemistry* 40, 2409-2416 (2005).
- [32] Bousdira L, Contribution à la dépollution des eaux d'huileries d'olive de la région d'El Milia (site de BELLARA) par oxydation catalytique au peroxyde d'hydrogène et par voie

électrochimique, Mémoire d'ingénieur d'état en génie de l'environnement, Université de boumerdes, (2005).

[33]Lutwin B, Fiestas Ros De Ursinos J A, Geissen K, Kachouri M, Klimm E, Deladoremonpezat G, xanthoulis D, les expériences méditerranéennes dans le traitement et l'élimination des eaux Résiduairesdes huileries d'olive, Edition (GTZ) Gmbh, Eschborn, Republique federale d'Allemagne, (1996).

[34]Rharrabti Yahia, Mohamed El Yamani, Olive Mill Wastewater Treatment and valorization Technologies, Handbook of Environmental Materials Management, <https://doi.org/10.1007/978-3-319-73645-7>, (2019).

[35]Fiestas J, A Ros de Ursinos, R Borja Padilla, Use and treatment of olive mill wastewater, Current situation and prospects in Spain, 43(2)101-6, (1992).

[36]Bani Salameh Walid K M , Hesham Ahmad, Mohammad Al Shannag, Treatment of Olive Mill Wastewater by Electrocoagulation Processes and Water Resources Management World Academy of Science, Engineering and Technology International Journal of Environmental and Ecological Engineering Vol:9, No:4, (2015).

[37]Hanafi F, M Mountadar, O Assobhei, combined electrocoagulation and fungal processes for the treatment of olive mill wastewater, Fourteenth International Water Technology Conference, IWTC 14, (2010).

[38]Khoufi A S, Fekia F, Sayadi S, Detoxification of olive mill wastewater by electrocoagulation and sedimentation processes, J Hazard Mater, 142, 58-67, (2007).

[39]Esfandyari Y, Mahdavi Y, Seyedsalehi, M, Hoseini M, Safari G H, Ghozikali M G, Kamani H, Jaafari J, Degradation and biodegradability improvement of the olive mill wastewater by peroxi-electrocoagulation/ electrooxidation-electroflotation process with bipolar aluminum electrodes, Environ Sci Pollut Res,22 (8), 6288–6297, (2014).

[40]Elkacmi R, Kamil N, Bennajah M, Upgrading of Moroccan olive mill wastewater using electrocoagulation, kinetic study and process performance evaluation, J Urban Environ Eng JUEE 11 (1), 30–41, (2017).

- [41]Coskun Tamer, Eyup Debik, Neslihan Manav Demir, Treatment of olive mill wastewaters by nanofiltration and reverse osmosis membranes, *Desalination* 259 65–70(2010).
- [42]Di Lecce Giuseppe, Alfredo Cassano, Alessandra Bendini, Carmela Conidi, Lidietta Giorno, Tullia Gallina Toschi, Characterization of olive mill wastewater fractions treatment by integrated membrane process, *Science, food, agriculture*, 6637, (2014).
- [43]Azzam M, Al-Gharabli S, Al Harahsheh M, Olive mills wastewater treatment using local natural Jordanian clay, *Desalination Water Treat* 53(3) 627-36 (2015).
- [44]Lanciotti R, Gianotti A, Baldi D, Angrisani R, Suzzi G, Mastrocola D, Guerzoni M E, Use of yarrowial polytica strains for the treatment of olive mill wastewater, *Bioresource technology* 96, 317-322, (2005).
- [45]FraijA, Massadeh M, Use of Pleurotussajor-cajufor the Biotreatment of Olive Mill Wastewater *Romanian Biotechnological Letters* 20(4) 10611-17, (2015).
- [46] Andrea Speltini, Michela Sturini, Federica Maraschi, Daniele Dondi, Gabriele Fisogni, Enrico Annovazzi, Antonella Profumo, Armando Buttafava, Evaluation of UV-A and solar light photocatalytic hydrogen gas evolution from olive mill wastewater, *international journal of hydrogen industry*,4303-4310,(2015).
- [47]Isam Sabbah, Taisir Marsook, Sobhi Basheer, The effect of pretreatment on anaerobic activity of olive mill wastewater using batch and continuous systems, *process biochemistry* 39(12):1947-1951, (2004).
- [48]Mantzavinos D, Kalogerakis N, Treatment of olive mill effluents Part I, Organic matter degradation by chemical and biological processes, an overview, *Environment International*, 31, 289–295, (2005).
- [49]Dutournié Patrick, Mejdi Jeguirim, Bisma Khiari, Mary Lorène Goddard and Salah Jellali, Olive Mill Wastewater from a Pollutant to Green Fuels, Agricultural Water Source, and Bio-Fertilizer, Part 2, *Water Recovery*, (2019).
- [50]El Abbassi A, Kiai H, Hafidi A, Phenolic profile and antioxidant activities of olive mill wastewater, *Food Chem* 132,406–412, (2012).

- [51]Belaqziz M, El-Abbassi A, Lakhal E K , Agronomic application of olive mill wastewater, effects on maize production and soil properties, *J Environ Manag* 171-158–165 (2016).
- [52]El-Abbassi A, Saadaoui N, Kiai H e Potential applications of olive mill wastewater as biopesticide for crops protection, *Sci Total Environ*, 576, 10–21, (2017).
- [53]Elkacmi R, Kamil N, Bennajah M et al Extraction of oleic acid from Moroccan olive mill wastewater, *Biomed Res Int*, (2016).
- [54]Kapellakis I E, Paranychianakis N V, Tsagarakis K P, Angelakis A N, Treatment of olive mill wastewater with constructed wetlands *Water*, 4, 260–271, (2012).
- [55]Glaze W H, Kang J W, Chapin D H, The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation, *Ozone Sci, Eng*, 9 335-352, (1987).
- [56]Reda Elkacmi, Mounir Bennajah, Advanced oxidation technologies for the treatment and detoxification of olive mill wastewater, a general review, *Article in Journal of Water Reuse and Desalination*, (2019).
- [57]François Zaviska, Patrick Drogui, Guy Mercier, Jean François Blais, procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels, application à la dégradation des polluants réfractaires, (2009).
- [58]George V Buxton, Critical review of rate constant for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\text{HO}^\circ/\text{O}^\circ$) in aqueous solution, *Journal of Physical and Chemical*, 17, 513, (1988).
- [59]Bani Salameh K Walid, B Shannak, M Al-Shannag, Z Al Anber, Mohammad Al Hasan, Treatment of olive mill wastewater by combined advanced oxidation and biodegradation, *Sep Purif Technol*, 70 141–146, (2009).
- [60]Martins RC, Ferreira A M, Gando-Ferreira L M, Quinta-Ferreira R M, Ozonation and ultrafiltration for the treatment of olive mill wastewaters, effect of key operating conditions and integration schemes, *Environ Sci Pollut Res*, 22 (20) 15587–15597, (2015).
- [61]Eren O, Gul S, Kusvuran E, Cellat K, Ertosun F M, Treatment of olive mill wastewater by catalytic ozonation using activated carbon prepared from olive stone by KOH, *Asian J Chem*, 27 (11) 4106–4110 (2015).

- [62] Lee E, Lee H, Kim Y K, Sohn K, Lee K, Hydrogen peroxide interference in chemical oxygen demand during ozone based advanced oxidation of anaerobically digested livestock wastewater, *Int J Environ Sci Tech*, 8, 381-388(2011).
- [63] Alver A, Bastürk E, Kılıc A, Karatas M, Use of advance oxidation process to improve the biodegradability of olive oil mill effluents, *Process Saf Environ Protect*, 98 319–324, (2015).
- [64] Amaral Silva, R C Martins, S Castro-Silva, R M Quinta-Ferreira, Integration of traditional systems and advanced oxidation process technologies for the industrial treatment of olive mill wastewaters, *Environ, Technol* 37 (19) 2524–2535, (2016).
- [65] Esteves B M, Rodrigues C S D, Madeira L M, Synthetic olive mill wastewater treatment by Fenton's process in batch and continuous reactors operation, *Environ Sci Pollut Res*, 1–13, (2017).
- [66] Ugurlu M, Kula I, Decolourization and removal of some organic compounds from olive mill wastewater by advanced oxidation processes and lime treatment, *Environ Sci Pollut Res*, 14-319–325, (2007).
- [67] Drouiche M V, Le Mignot, H Lounici, D Belhocine, H Grib, A Pauss, N Mameri, A compact process for the treatment of olive mill wastewater by combining UF and UV/H₂O₂ techniques, *Desalination*, 169 81–88 (2004).
- [68] Hodaifa G, Agabo C, Moya A J, Pacheco R, Mateo S, Treatment of olive oil mill wastewater by UV-light and UV/ H₂O₂ system, *Journal international of environmental science chemistry* ,1, 46–53, (2015).
- [69] Kusic H, Koprivanac N, Bozic A L, Minimization of organic pollutant content in aqueous solution by means of AOP(s) UV-and ozone-based technologies, *Chem Eng J*, 123 (3), 127–137, (2006).
- [70] Babuponnusami A, Muthukumar K, A review on Fenton and improvements to Fenton process for wastewater treatment, *J Environ Chem Eng*, 2, 557–572, (2014).
- [71] García C, Hodaifa G, Real olive mill wastewater treatment by photo-fenton system using artificial ultraviolet light lamps, *J Clean Prod*, 162, 743–753, (2017).
- [72] Ltaïef A H, Pastrana Martínez, L M, Ammar S, Gadri, A, Faria J L, Silva A M, Mined pyrite and chalcopyrite as catalysts for spontaneous acidic pH adjustment in Fenton and LED photo-Fenton-like processes, *J Chem Technol Biotechnol*, 93, 1137–1146, (2018).

- [73]Zhang T W Li, J P, Croué A non-acid-assisted and non-hydroxyl-radical related catalytic ozonationwith ceria supported copper oxide in efficient oxalate degradation in water, *Applied Catalysis B, Environmental*, 121: p. 88-94, (2012).
- [74]Centi G,Perathoner S, Use of solid catalysts in promoting water treatment and remediation technologies, *Catalysis*, 18: p, 46-71, (2005).
- [75]Karunakaran C, Anil kumar P, Semiconductor catalyzed solar photooxidation of iodide ion, *J Mol Catal A Chem*, 265 (1–2), 153–158, (2007).
- [76]Atheba P D, Bamba D, Robert A, Trokourey B, Dongui J V, Weber, Nouvelle technologie de traitement des eaux combinant la photocatalyse solaire et les adsorbants carbonés: Application au traitement de l'eau dans la région d'Abidjan, *Journées Francophones de Photochimie, Photocatalyse et Catalyse Environnementale*, à Saint Avold, France (2007).
- [77]Oturán M A, Aaron J J, Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: principles and applications, A review *Crit Rev Environ Sci Technol*, 44 (23), 2577–2641, (2014).
- [78]Ruzmanova I, Stoller M, Chianese A, Photocatalytic treatment of olive mill waste water by magnetic core titanium dioxide nanoparticles, *Chem, Eng* 32, 2269–2274, (2013).
- [79]Penteado E D, Fernandez Marchante C M, Zaiat M, Gonzalez E R, Rodrigo M A, Influence of carbon electrode material on energy recovery from winery wastewater using a dual-chamber microbial fuel cell, *Environ Technol*, 38 (11), 1333–1341, (2017).
- [80]Kul S, Boncukcuoğlu R, Yilmaz A E, Fil, B A, Treatment of olive mill wastewater with electro-oxidation method, *J Electrochem Soc*, 162 (8), 41–47, (2015).
- [81]Fajardo A S, Seca H F, Martins R C, Corceiro V N, Freitas I F, Quinta-Ferreira M E, Quinta-Ferreira R M, Electrochemical oxidation of phenolic wastewaters using a batch-stirred reactor with NaCl electrolyte and Ti/RUO₂ anodes, *J ElectroanalChem*, 785, 180–189, (2017).
- [82]Dirany A, Sirés I, Oturan N, Oturan M A, Electrochemical abatement of the antibiotic sulfamethoxazole from water, *Chemosphere*, vol/81, no 5, p 594-602, (2010).
- [83]Khatri I, Singh S, Garg, A, Performance of electro-Fenton process for phenol removal using Iron electrodes and activated carbon, *J Environ Chem Eng*, 6 (6) 7368–7376, (2018).

- [84]Khoufi S, Aouissaoui H, Penninckx M, Sayadi S, Application of electro-Fenton oxidation for the detoxification of olive mill wastewater phenolic compounds, *Water Sci Technol*, 49 (4), 97–102, (2004).
- [85]Bellakhal N, Oturan M A, Oturan N, Dachraoui M, Olive oil mill wastewater treatment by the electro-Fenton process, *Environ Chem*, 3 (5), 345–349, (2006).
- [86]Ghanbari F, Moradi M, Mehdipour F, Gohari F, Simultaneous application of copper and PbO₂ anodes for electrochemical treatment of olive oil mill wastewater, *Desal Water Treat*, 57 (13), 5828–5836, (2016).
- [87]Barge A S, Vaidya P D, Wet air oxidation of cresylic spent caustic, A model compound study over graphene oxide (GO) and ruthenium/GO catalysts, *J Environ Manage*, 212, 479–489, (2018).
- [88]Yousefifar A, Baroutian S, Farid M M, Gapes D J, Young B R, Fundamental mechanisms and reactions in noncatalytic subcritical hydrothermal processes, a review *Water Res*, 123, 607–622, (2017).
- [89]Rivas J, Beltrán F, Acedo B, Gimeno O, Two-step wastewater treatment, sequential ozonation-aerobic biodegradation, *Ozone SciEng*, 22 (6), 617–636, (2000).
- [90]Minh D P, Gallezot P, Azabou S, Sayadi S, Besson M, Catalytic wet air oxidation of olive oil mill effluents, 4, Treatment and detoxification of real effluents, *ApplCatal B Environ*, 84, 749–757, (2008).
- [91]Iboukhoulef Hamida, Traitement des margines des huileries d’olive par les procédés d’oxydation avancée basés sur le système Fenton-like (H₂O₂/Cu), Thèse de Doctorat Spécialité, Chimie des matériaux, (2014).
- [92]Vassilakis C, Pantidou A, Psillakis E, Kalogerakis N, Mantzavinos D, Sonolysis of natural phenolic compounds in aqueous solutions, degradation pathways and biodegradability, *Water Res*, 38 (13), 3110–3118, (2004).
- [93]Sivagami K, Nand D A, Divyapriya G, Nambi I, Treatment of petroleum oil spill sludge using the combined ultrasound and Fenton oxidation process, *Ultrasonics Sonochemistry*, 51 340-349, (2018).

- [94] Iboukhoulef Hamida, Douani Rachida, Abdeltif Amrane, Ahcene Chaouchi, Abdelhamid Elias, Heterogeneous Fenton like degradation of olive Mill wastewater using ozone in the presence of BiFeO₃ photocatalyst, *Journal of Photochemistry & Photobiology A Chemistry*, 383 112012, (2019).
- [95] Iboukhoulef H, Amrane A, Kadi H, Microwave enhanced Fenton-like system, Cu (II)/H₂O₂, for olive mill wastewater treatment, *Environ Technol*, 34, 853–860, (2013).
- [96] Yin J, Liao G, Zhou J, Huang C, Ling Y, Lu P, Li L, High performance of magnetic BiFeO₃ nanoparticle-mediated photocatalytic ozonation for wastewater decontamination, *Sep Purif Technol*, 168, 134–140, (2016).
- [97] Xue Z, Wang T, Chen B, Malkoske T, Yu S, Tang Y, Degradation of tetracycline with BiFeO₃ prepared by a simple hydrothermal method, *Materials Basel (Basel)* 8, 6360–6378, (2015).
- [98] Bekkouche S, Merouani S, Hamdaoui O, Bouhelassa M, Efficient photocatalytic degradation of Safranin O by integrating solar-UV/TiO₂/persulfate treatment, implication of sulfate radical in the oxidation process and effect of various water matrix components, *J Photochem and Photobiol A Chem*, 345, 80–91, (2017).
- [99] Soltani T, Tayyebi A, Lee B K, Quick and enhanced degradation of bisphenol A by activation of potassium peroxydisulfate to SO₄ with Mn-doped BiFeO₃ nanoparticles as a heterogeneous Fenton-like catalyst, *Appl Surf Sci*, 441, 853–861, (2018).
- [100] Hussain I, Zhang Y, Li M, Huang S, Hayat W, He L, Du X, Liu G, Du M, Heterogeneously degradation of aniline in aqueous solution using persulfate catalyzed by magnetic BiFeO₃ nanoparticles, *Catal Today*, 310, 130–140, (2018).
- [101] Avetta P, Pensato A, Minella M, Malandrino M, Maurino V, Minero C, Hanna K, Vione D, Activation of persulfate by irradiated magnetite: implications for the degradation of phenol under heterogeneous photo-Fenton-like conditions, *Environ Sci Technol*, 49, 1043–1050, (2015).
- [102] Barik A. J, Kulkarni S V, Gogate P R, Degradation of 4-chloro 2-aminophenol using combined approaches based on microwave and photocatalysis, *Sep Purif Technol*, 168, 152–160, (2016).
- [103] El Hajjouji H, Barje F, Pinelli E, Bailly J R, Richard C, Winterton P, Revel J C, Hafidi M, Photochemical UV/TiO₂ treatment of olive mill wastewater (OMW), *Bio resour Technol*, 99, 7264–7269, (2008).

Résumé

Les nouveaux procédés d'oxydation avancés pour le traitement des margines font actuellement l'objet de recherches et de développement scientifiques en vue d'une éventuelle implantation industrielle. Plusieurs techniques ont été proposées et développées pour la gestion des margines. Toutefois, ces procédés restent les plus avantageux avec des rendements d'élimination très élevés.

L'objectif principal de ce travail est de faire une étude comparative sur les différents procédés d'oxydation avancées appliquées aux traitements des margines. Cette étude vise à mettre en évidence les anciens et les récents progrès des différents types de techniques d'oxydation, de plus, les principes, les avantages, les limites et l'efficacité de chaque méthode sont présentées, afin d'acquérir une meilleure compréhension scientifique de l'approche la plus réalisable concernant le traitement de ce résidu nocif et dangereux pour l'environnement.

Mots clés : Margines, Procédés d'oxydation avancées, Traitement, Environnement

Abstract

New advanced oxidation processes for treatment of olive mill wastewater (OMW) are currently in focus of scientific research and development for possible industrial implantation. Several techniques have been proposed and developed for the management of OMW. However, these processes remain the most advantageous with very high elimination yields.

The main objective of this work is to make a comparative study on the different advanced oxidation processes applied to the treatment of OMW. This study aims to highlight the old and recent progress of various types of oxidation techniques. Moreover, the principles, advantages, limitations and efficiencies of each method are presented, in order to gain a better scientific understanding of the most feasible approach to the treatment of this harmful and hazardous residue for the environment.

Keywords: Olive Mill Wastewater (OMW), Advanced Oxidation Processes, treatment, environment