

N° d'ordre :

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

UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE
FILIERE : CHIMIE

MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE : CHIMIE DE L'ENVIRONNEMENT

THEME

**Rappelles théoriques sur les procédés de traitement des
composés phénoliques des margines**

Présenté par : **Melissa OUALI**
 Nassima AMOKRANE

Devant le Jury composé de:

<i>Mme Tassadit MAZARI</i>	<i>Professeur</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Présidente</i>
<i>Mme Kahina ANNANE</i>	<i>MCB</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Examinatrice</i>
<i>Mme Hamida IBOUKHOULEF</i>	<i>MCA</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Promotrice</i>

Promotion : 2019/2020

Remerciements

Nous tenons à adresser nos vifs et respectueux remerciements à notre enseignante et encadreur Madame «Hamida IBOUKHOULF» pour ses conseils et orientations et pour toutes les commodités et aisance qu'elle nous a apportées durant la réalisation de ce travail.

Nous exprimons également notre gratitude à tous les enseignants qui ont collaboré à notre formation depuis notre premier cycle d'étude jusqu'à la fin de notre cycle universitaire.

Sans oublier bien sûr de remercier profondément tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce présent travail.

Nos remerciements les plus vifs s'adressent aussi aux membres du jury pour avoir accepté d'examiner et d'évaluer notre travail.

On remercie chaleureusement nos familles qui nous ont soutenues et contribué à la concrétisation de notre travail.



Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I : LES MARGINES	
I. LES MARGINES	3
I.1. Généralités	3
I.2. Pollution environnementale générée par les margines	4
I.3. Traitement des margines	4
I.3.1. Procédés physiques	4
I.3.2. Procédés chimiques	5
I.3.3. Procédés biologiques	5
Chapitre II : Les procédés d'oxydation avancée (POA)	
II.2. Généralités	8
II.2. Réactivité du radical OH[*]	9
II.3. Les principaux procédés d'oxydation avancée	10
II.3.1. Les procédés d'oxydation avancée en phase homogène	10
II.3.1.1. Traitement par oxydation en voie humide	10
II.3.1.2. Ozonation simple	10
II.3.1.3. Peroxonation (O₃/H₂O₂)	11
II.3.1.4. Procédés Fenton/ Fenton-like	12
II.3.2. Procédés électrochimiques	13
II.3.3. Les procédés d'oxydation avancée de nature physique	14
II.3.3.1. La sonochimie	14
II.3.3.2. La radiolyse	14
II.4. Procédé photochimiques homogènes	14
II.4.1. La photolyse de l'ozone (O₃/UV)	14
II.4.2. La photolyse de H₂O₂ (UV/H₂O₂)	15
II.4.3. La photocatalyse hétérogène	15
Chapitre III : Utilisation des micro-ondes pour le traitement des margines	
III.1. Définition	20
III.2. Technologie du four à micro-ondes	20
III.3. Application de la technologie des micro-ondes dans la dégradation des margines	21
III.3.1. Effet de la puissance des micro-ondes	22
III.3.2. La dégradation des composés phénoliques	24

III.3.2.1. Effet du cuivre Cu(II) -----	24
III.3.2.2. Effet de H₂O₂ sur l'élimination des composés phénoliques -----	25
Conclusion générale -----	27
Références bibliographiques	

*Liste des figures
et des tableaux*

Liste des figures

Figure II .1 : Différents procédés d'oxydation avancée -----	9
Figure II.2 : Schéma du mécanisme de dégradation photocatalytique -----	16
Figure II.3 : Mécanisme de formation d'une paire électron-trou par photo-excitation du semi-conducteur TiO ₂ en présence d'un polluant aqueux -----	19
Figure III.1 : Spectre électromagnétique -----	20
Figure III.2 : Schéma de four micro-ondes monomode (A) et multimode (B) -----	21
Figure III.3 : Effet de la puissance micro-onde sur l'élimination des composés phénoliques par les procédés H ₂ O ₂ /Cu(II) -----	23
Figure III.4 : Effet de la présence du cuivre sur la dégradation des composés phénoliques par les procédés H ₂ O ₂ /Cu(II)-----	24
Figure III.5 : Les réactions de Fenton-like entre H ₂ O ₂ et Cu(II) -----	25
Figure III.6 : Effet de la concentration en H ₂ O ₂ sur la dégradation des composés phénoliques par les procédés Fenton-like -----	25

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Principales composantes des margines -----	3
Tableau I. 2 : Les principaux composés phénoliques des margines-----	6
Tableau II.1 : Différents procédés d'oxydation avancée -----	10
Tableau III.1 : Dégradation des composés phénoliques par le procédé Fenton-like pour H ₂ O ₂ :4M, Cu(II):0.5g/l, sans micro-onde -----	22

*Liste des
abréviations*

Liste des abréviations

POA : Procédés d'oxydation avancée

OH^{*}: Radicaux hydroxyles

DBO₅ : Demande biologique en oxygène pendant 5 jours

DCO : Demande chimique en oxygène

COT : Carbone organique totale

ENH : Electrode normale d'hydrogène

Kcal : Kilo calories

UV : Rayonnement ultraviolet

nm : Nano mètre

MO : Micro-onde

MHz : Méga Hertz

GHz : Giga Hertz

W : Watts

EM : Electromagnétique

mn : Minutes

M : Mole/l

SC : Semi-conducteur

E : Potentiel

E_g : Energie de gap

Introduction
générale

De nos jours, le monde fait face à des problèmes environnementaux majoritairement engendrés par des activités humaines. Fort heureusement, avec la prise en conscience de ce danger, on a établi des normes auxquelles doit répondre les industries afin de rendre l'environnement plus vivable et plus sain.

Parmi ces activités, on peut citer l'oléiculture. En effet, l'exploitation et la culture des olives sont très répandues dans les pays méditerranéens, ces derniers bénéficient d'un climat et de conditions d'exploitation favorables permettant le développement de cette culture.

L'Algérie est l'un des pays les plus investis dans le secteur oléicole, ses superficies occupées par les oliviers ont permis d'arracher une place dans le classement mondial dans la filière de l'oléiculture. De plus, c'est une culture qui joue sur le plan économique du pays en vue de son importance, elle gagne une sécurité alimentaire pour les Algériens. Cette culture est très répandue dans plusieurs wilayas, notamment en Kabylie qui occupe une place importante grâce à son savoir-faire ainsi qu'à son potentiel oléicole élevé. La Kabylie est souvent reconnue grâce à la qualité de l'huile produite dans la région qui est principalement due au fait que les oléiculteurs ont toujours opté pour une culture biologique sans pesticides ni engrais.

Toutefois, les industries oléicoles produisent de l'huile d'olive mais aussi deux sous-produits qui sont les margines (les déchets liquides) et le grignon (le déchet solide).

Les margines font partie des sources de pollution environnementale les plus répandues en saison de l'olivier. Celles-ci sont très peu biodégradables compte tenu de leur richesse en matières organiques et notamment en polyphénols. De ce fait, leur évacuation dans le milieu extérieur pose un problème en particulier sur le système écologique. Cette pollution se manifeste par des dégradations visuelles qui se portent sur le paysage avec un dégagement de mauvaises odeurs, on ajoute à cela le colmatage des sols et la pollution des eaux superficielles et souterraines.

A présent, bien qu'il existe plusieurs techniques physiques, physico-chimiques et biologiques pour le traitement des margines, en Algérie celles-ci sont directement émises dans la nature sans subir aucun traitement. La majeure partie de ces techniques ne sont pas utilisées en raison de leur coût élevé qui peut influencer l'économie du pays.

Toutefois, l'utilisation des nanoparticules pour le traitement des margines sous micro-onde est qualifiée comme l'une des meilleures méthodes suite à son efficacité et la simplicité de son mode d'action.

Cette étude, à caractère bibliographique, est divisée en trois chapitres. Le premier qui comporte une synthèse bibliographique sur les margines. Le second, comprends une présentation des différentes méthodes de traitement par les procédés d'oxydation avancée ainsi que leurs application dans le traitement des margines.

Enfin, le troisième chapitre est consacré à la présentation d'une partie des résultats obtenus lors d'un travail effectué précédemment au niveau de l'équipe de valorisation des sous-produits oléicoles, portant sur la dégradation des composés phénoliques des margines par le système Fenton en phase homogène en utilisant le système $H_2O_2/Cu(II)$ combiné avec l'irradiation sous micro-onde.

Chapitre I

Les Margines

I. LES MARGINES

I.1. Généralités

Les margines se présentent comme un liquide résiduel aqueux, de couleur brune rougeâtre à noire avec une forte odeur d'huile d'olive et un aspect trouble [1].

Ces effluents ont une forte charge saline (des sels de potassium (17,10 g/l) et des phosphates). Ils sont acides (pH de 4,5 à 5), riches en matières organiques et en polyphénols peu biodégradables [2].

La composition des margines est variable. Elle contient 83 à 94% d'eau, 4 à 16% de matières organiques et 0,4 à 2,5% de substances minérales [2]. Cette variation serait due aux facteurs suivants [3,4]:

- Stade de maturation des olives,
- Conditions climatiques,
- Variété des olives,
- Système d'extraction,
- Temps de stockage des olives avant la trituration,
- Techniques et lieu de stockage,
- Procédés d'extraction d'huile d'olive.

Le tableau **I.1** représente les principales composantes des margines [5].

Tableau I.1: Principales composantes des margines [5].

Composant	% en poids de la matière fraîche
Matière sèche	1,4-17
Matières minérales	10-15
Sucres divers	30-50
Graisses et huiles diverses	12-35
Composés phénoliques	5,0-25
Azote organique	<10%

Le tableau **I.1** indique que la fraction organique des margines est essentiellement constituée de pulpes d'olives, de sucres, de lipides, d'acides organiques et de composés phénoliques [6].

Les composés phénoliques sont des substances organiques cycliques très variées [7]. Ils proviennent de l'hydrolyse enzymatique des glucosides et des esters de la pulpe des olives au cours du processus de l'extraction, leur solubilisation dans l'huile est inférieure à celle dans les eaux de végétation, ce qui explique leur concentration élevée dans les margines [8].

Ces composés ont des structures variables, leur teneur dans les margines dépend du système d'extraction de l'huile d'olive [9]. En général, elle varie entre 3 et 5 g/l et elle peut même dépasser 9 g/l. Plus de 50 composés phénoliques et plusieurs alcools ont été identifiés [10]. Ils sont toxiques pour la faune et la flore, difficilement biodégradables (voir tableau I.2).

I.2. Pollution environnementale générée par les margines

Les margines sont extrêmement chargées en matières organiques particulièrement en composés phénoliques qui exercent une activité polluante très élevée. D'ailleurs, **Ranalli et al.**, [1] rapportent qu'un mètre cube de margines provoque une pollution égale à celle de 1500 personnes en un jour. Le rejet de ces effluents dans les milieux aquatiques entraîne une diminution de la concentration en oxygène dissous. Les composés phénoliques s'oxydent facilement par l'oxygène du milieu, ce qui rend l'environnement irrespirable avec une asphyxie de toute vie aquatique. Ce phénomène entraîne donc une dégradation de la qualité des eaux de surface en inhibant le développement des microorganismes spécialement les bactéries. Par conséquent, la capacité d'autoépuration naturelle serait limitée [12].

L'épandage direct des margines sur le sol est à l'origine de nuisances diverses [13]. Le pH acide, la salinité élevée ainsi que leur abondance en composés phénoliques provoquent la destruction de la microflore du sol et induisent des effets toxiques aux cultures végétales (effets herbicides). Ceci entraîne la stérilisation du sol et le déséquilibre de la symbiose entre la microflore du sol et les plantes limitée [12].

I.3. Traitement des margines

Jusqu'à présent, plusieurs procédés de traitement des margines ont vu le jour. Toutefois, les procédés de traitement envisageables pour l'élimination de leur charge polluante peuvent être classés selon trois catégories : physique, chimique et/ou biologique.

I.3.1. Procédés physiques :

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

Ils comportent les processus thermiques dont la distillation, l'évaporation, le séchage et l'incinération, ainsi que les techniques membranaires dont l'ultrafiltration, l'osmose inverse et l'électrodialyse [15].

I.3.2. Procédés chimiques

Le traitement chimique des margines est réalisé afin de réduire la concentration en polyphénols, en demande chimique en oxygène (DCO), en azote ammoniacal ainsi que l'intensité de leur coloration, [14,15].

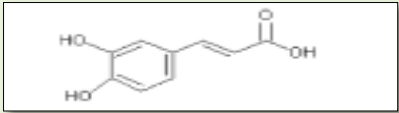
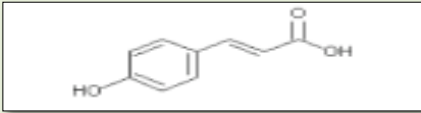
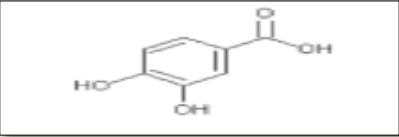
Il peut être utilisé en tant que prétraitement ou traitement de finition après épuration biologique. Ces techniques sont basées généralement sur les phénomènes de coagulation-floculation ou d'adsorption.

I.3.3. Procédés biologiques

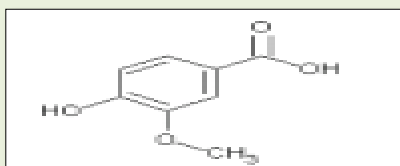
La biodégradation pourrait être définie comme étant la décomposition de la matière par le biais d'un agent biologique en particulier, les micro-organismes. Ces derniers jouent un rôle très important dans le processus de dépollution et permettent la réduction de la toxicité des éléments polluants engendrés par l'activité naturelle ou humaine [1]. La dégradation biologique à l'opposé des procédés physico-chimiques est considérée comme une méthode plus saine, efficace et moins coûteuse pour la réduction des polluants [16,17].

Dans notre travail, on est intéressé par le traitement des margines par les procédés d'oxydation avancée (POA), une étude approfondie sur ce type de traitement est présentée dans le second chapitre.

Tableau I.2: Les principaux composés phénoliques des margines [11].

Les différents types de polyphénols identifiés dans la margine			
Monomères aromatiques		Composés phénoliques a haut poids moléculaires principalement les Tanins	
Acides phénoliques	Alcools phénoliques	Tanins hydrolysables	Tanins condensés (flavotanin)
- Acide caféique 	- 4Hydroxyphényléthanol -3,4dihydroxyphényléthano l - Syringaldéhyde	- Esters d'acides phénoliques - Esters d'acides phénoliques et sucres - Glucosides	- Le catécholmélaninique
- Acide p-coumarique 			
- Acide protocatéchique 			

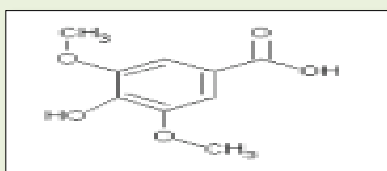
- Acide vanillique



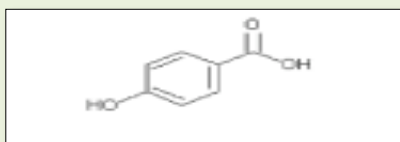
- Acide 4hydroxyphénylacétique



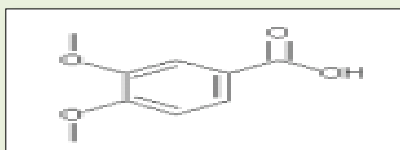
- Acide syringique



- Acide phydroxybenzoïque



- Acide vératrique



Chapitre II

Les procédés

d'oxydation

avancée (POA)

II.1. Généralités

Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont des méthodes de traitement faisant appel à des intermédiaires radicalaires très réactifs, particulièrement les radicaux hydroxyles (OH^\bullet) ($E^\circ = 2,8 \text{ V/ENH}$) [18].

Le principe commun de ces procédés est de générer directement dans le milieu (in situ) des entités appelées radicaux hydroxyles qui sont des intermédiaires radicalaires très réactifs [19]. Les POA sont généralement utilisés pour [20] :

- ✓ Décolorer les eaux résiduaires (cas des eaux d'origine industrielle),
- ✓ Oxyder des composés minéraux toxiques (cas des eaux d'origine industrielle),
- ✓ Oxyder avant le traitement biologique, les composés toxiques ou inhibiteurs pour les micro-organismes,
- ✓ Augmenter la biodégradabilité de la pollution organique (augmentation du rapport DBO_5/DCO),
- ✓ Oxyder totalement les polluants organiques en CO_2 dans le cas d'effluents à forte teneur en DCO (de l'ordre de plusieurs grammes/l).

Les POA comprennent une grande variété de méthodes selon le mode de production des radicaux OH^\bullet [20,21] :

- POA basés sur l'ozonation,
- POA basés sur la photolyse de H_2O_2 ,
- POA basés sur l'utilisation de semi-conducteurs,
- POA basés sur irradiation sous vide et sonochimie (ultrasons),
- POA basés sur la réaction de Fenton,
- POA basés sur l'électrochimie (oxydation anodique et électro-Fenton).

Les radicaux hydroxyles sont des espèces très réactives et instables. De ce fait, ils doivent être produits de façon continue au moyen de plusieurs réactions: chimiques, photochimiques, biologiques ou électrochimiques. Une classification des principaux procédés de production de ces radicaux est donnée sur la figure II.1.

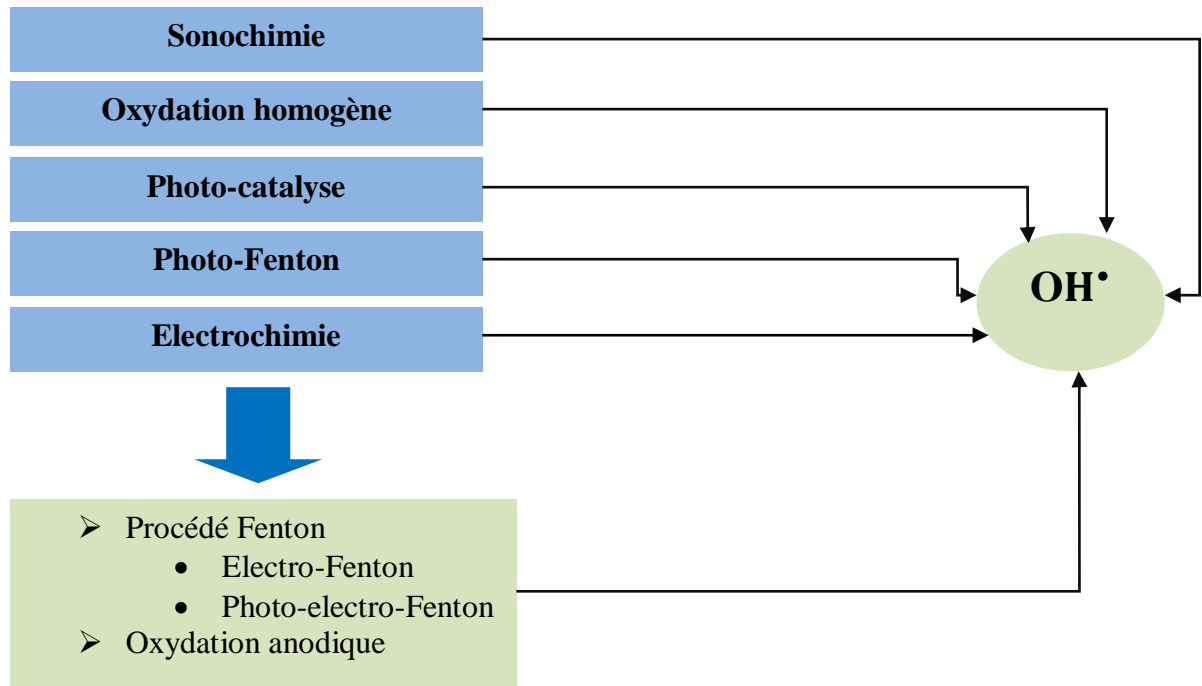


Figure II .1 : Différents procédés d'oxydation avancée [22,23]

II.2. Réactivité du radical HO•

Le radical hydroxyle HO• est un oxydant puissant non sélectif possédant un très fort potentiel redox ($E^\circ = 2,81 \text{ V/ENH}$). Ce dernier, a l'avantage de ne pas induire de pollution secondaire, d'être relativement simple à manipuler et d'être le plus rentable possible. En milieu fortement basique, il perd son proton H^+ suivant l'équilibre ci-dessous pour former le radical $\text{O}^{\bullet-}$ qui est aussitôt associé aux protons de l'eau, raison pour laquelle sa réaction avec les substrats est négligeable [24].



Par contre en milieu acide, il subit principalement trois types de réaction par attaque électrophile [25] :

- Abstraction d'un atome d'hydrogène.
- Addition électrophile aux doubles liaisons (type $\text{C}=\text{C}$ et $\text{C}=\text{N}$).
- Transfert électronique (rarement observé directement), il se manifeste par la formation des complexes intermédiaires susceptibles d'être impliqués dans le processus.

II.3. Les principaux procédés d'oxydation avancée

Les POA offrent différentes possibilités pour la formation des radicaux hydroxyles où l'activation peut être de nature catalytique, électrochimique et/ou photochimique.

Le tableau II.1 présente une classification facile des POA en distinguant les procédés photochimiques des autres.

Tableau II.1 : Différents procédés d'oxydation avancée

Procédés photochimiques	Procédés non photochimiques
UV/ H ₂ O ₂	Peroxonation (O ₃ /H ₂ O ₂)
UV/ H ₂ O ₂ /O ₃	Procédé Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂)
Photo-Fenton	Sonochimie
Photocatalyse hétérogène	Radiolyse
Sonophotocatalyse	Electro-fenton
Photolyse de l'eau (UV/H ₂ O)	Oxydation Anodique

Parmi les procédés d'oxydation non photochimiques cités dans le tableau II.1, nous pouvons distinguer différentes classes de procédés : les procédés d'oxydation en phase homogène (l'ozonation, la peroxonation...), les procédés physiques et les procédés électrochimiques (électro-Fenton et oxydation électrochimique).

II.3.1. Les procédés d'oxydation avancée en phase homogène

II.3.1.1. Traitement par oxydation en voie humide

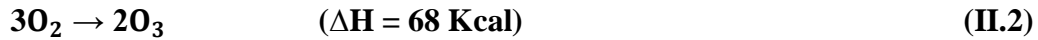
Cette technique est utilisée afin de transformer les composés difficilement ou non biodégradables (composés phénoliques) en composés biodégradables.

Cette méthode a été investiguée par **Pharm. Minh et al.**, [26] pour oxyder les composés phénoliques présents dans les margines. Les catalyseurs utilisés sont le platine (Pt) et ruthénium (Ru). Les principaux points forts de cette technique résident dans le peu d'espace qu'elle requiert et dans le fait que l'eau traitée peut être évacuée normalement dans les lits de fleuve. Toutefois, les inconvénients sont la demande énergétique importante qu'exige ce mode de traitement (Centre d'activité régionale pour la production propre) [27]. Le cout élevé de l'installation et la nécessité du matériel qui résiste à la corrosion et aux conditions de la pression et de température de travail [28].

II.3.1.2. Ozonation simple

L'ozone moléculaire est capable d'oxyder de nombreux composés organiques, néanmoins il n'est pas capable d'oxyder complètement la charge organique des margines.

Ce dernier est un oxydant puissant qui attaque de façon sélective les doubles liaisons et certains groupements fonctionnels des molécules organiques. L'ozonation est une technique utilisée pour éliminer les composés organiques dans les eaux ou des effluents industriels. Il doit être formé avant son utilisation car il est instable. Sa réaction de formation est [28,29] :



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

L'oxydation de composés organiques par ozonation peut se faire selon les deux voies suivantes [30,31] :

(1) Une oxydation directe par l'ozone moléculaire dissous en solution aqueuse,

(2) Une oxydation indirecte par les radicaux hydroxyles, générés lors de la décomposition de l'ozone moléculaire.

Plusieurs études ont montrées que le taux de réduction de la DCO durant l'ozonation, même à des conditions plus favorables, ne dépassent pas 20 à 30%. Néanmoins, l'ozonation peut être utilisée comme un prétraitement [32,33]. Dans une étude comparative, **Cañizares et al.**, [34] ont trouvé que l'ozonation des margines à des pH alcalins n'a pas permis d'atteindre une minéralisation complète de la charge organique tel qu'une concentration signifiante de l'ordre de 30% de carbone organique reste à la fin du processus. Le procédé peut être amélioré par l'utilisation des radiations UV permettent une réduction de la DCO de 5 à 10% et l'élimination des phénols totaux à 97.5% [35].

II.3.1.3. Peroxonation ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)

Cette méthode est basée sur la combinaison de l'ozone avec le peroxyde d'hydrogène, et constitue une manière efficace qui permet d'augmenter la production des radicaux hydroxyles. Ces derniers sont formés par réaction entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène comme suit [30] :



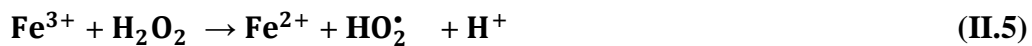
Bien que ce procédé soit plus efficace que l'ozonation grâce à la formation des radicaux hydroxyles, son efficacité est limitée à cause de la vitesse de réaction entre O_3 et H_2O_2 [31].

Ce système est affecté par les mêmes contraintes que l'ozonation, à savoir la faible solubilité de O_3 , la forte consommation énergétique et la dépendance de nombreux paramètres tels que le pH, la température, le type de polluant et la présence des réactions parasites consommant les OH^\bullet [36]. En revanche, l'ozonation et la peroxonation présentent l'avantage par rapport aux procédés photochimiques, de pouvoir fonctionner dans une eau à forte turbidité, car le système ne dépend pas de la transmission des rayonnements dans l'effluent.

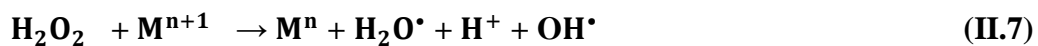
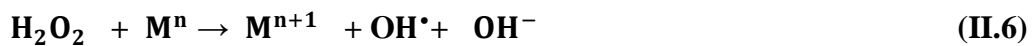
II.3.1.4. Procédés Fenton/ Fenton-like

- **Système H_2O_2 / (Fe^{2+} ou Fe^{3+})**

Le système (H_2O_2 / Fe^{2+} ou H_2O_2 / Fe^{3+}) est connu sous le terme de réactif de Fenton [37]. De nombreux travaux sont basés sur ce système réactionnel [38]. A pH acide (pH < 5), il est généralement admis que l'étape initiale du mécanisme d'oxydation des composés organiques en milieux aqueux, est constituée par la réaction de Fenton :



Généralement le mécanisme classique adopté par les radicaux libres pour le système Fenton/ Fenton-like comporte les étapes (II.6) à (II.11) [39] :



Où M représente généralement les métaux de transition (Fe, Co, Cr (VI), Cu, Mn...), et n représente le degré d'oxydation. Néanmoins, les catalyseurs les plus utilisés après le fer sont le cuivre et l'aluminium [40,41].

Le réactif de Fenton possède deux caractéristiques attractives pour le traitement des composés organiques :

- Les radicaux hydroxyles, réagissent très rapidement sur les composés organiques.
- Les réactifs sont simples à manipuler et sans danger pour l'environnement, ainsi les produits finaux n'introduisent pas de pollution supplémentaire.

Toutefois, **Rivas et al.**, [42] ont fait une étude de traitement des margines diluées par le réactif de Fenton et des modèles pseudo-empiriques ont été élaborés. Ainsi pour un excès de peroxyde d'hydrogène, le maximum de réduction de la DCO et du carbone totale après 24h est, respectivement de 70 et 55%. Dans un autre travail, en traitant des margines brutes, il a été mis en évidence que pour une concentration de Fe^{2+} donnée, l'élimination de la DCO et du carbone organique total (COT) augmente avec l'augmentation de la concentration en H_2O_2 . Le meilleur taux d'élimination de la DCO est de 70% pour une concentration de H_2O_2 supérieur à $25Kg/m^3$. Dans ce même travail, le traitement combiné : Fenton-Electrochimique (électrode en diamant) a permis une minéralisation complète de la pollution [34, 43-46].

Quant au traitement des eaux par le procédé Fenton, il nécessite l'addition d'une quantité importante de peroxyde d'hydrogène et du fer ferrique. L'addition massive du réactif de Fenton (Fe^{2+} et H_2O_2) peut devenir un facteur limitant puisque l'ion ferreux et le peroxyde d'hydrogène se comportent comme des pièges à radicaux OH^\bullet .

II.3.2. Procédés électrochimiques

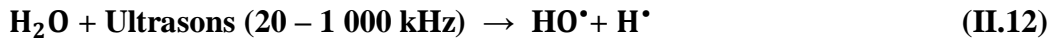
Des études ont été menées sur la possibilité de prétraitement des margines afin de réduire les concentrations des phénols et des polyphénols. Différents types d'anode ont été utilisés pour le traitement des margines comme : Titane(Ti)- Tantale(Ta)- Platine(Pt)- Iridium(Ir) [47,48], Titane-Platine (Ti-Pt) [46], des électrodes spéciales parallèle d'aluminium [49], une anode plate parallèle à base du mélange d'oxydes de Titane et Ruthénium [50].

Cañizares et al., [34] ont étudié l'oxydation par une anode en diamant qui permet d'atteindre une minéralisation complète de la DCO et COT. **Tzagaroulakis et al.**, [51] ont montré que le traitement combiné aérobie-anaérobie est 10 fois moins coûteux que le processus d'électro-oxydation.

II.3.3. Les procédés d'oxydation avancée de nature physique

II.3.3.1. La sonochimie

Dans ces procédés, le radical hydroxyle est produit dans l'eau par application d'une onde sonore à une fréquence supérieure au seuil de l'audition humaine ($f > 20$ kHz) (Eq. II.12) [52] :



II.3.3.2. La radiolyse

Des espèces OH^\bullet , H^\bullet sont produites par un rayonnement de forte énergie (rayon- γ) exposé aux solutions à traiter [53]. La rupture résulte de l'excitation électronique de la molécule d'eau (H_2O) ou du phénomène d'ionisation.



Arabi et al. [54], ont étudié le traitement des margines par radiolyse. Ces dernières ont été traitées afin d'extraire les composés phénoliques qui ont été quantifiés, puis mélangés et maintenus dans l'obscurité avant l'application des rayons gamma (γ). Ils ont trouvé que la dégradation des composés phénoliques sous irradiation gamma est très lente pour des teneurs supérieures à 6 g/l. Par conséquent le taux de dégradation des composés phénoliques dans l'effluent concentré ne dépasse pas 8% tandis que dans l'effluent dilué la réduction a été presque totale avec un taux d'élimination de 90%.

II.4. Procédé photochimiques homogènes

II.4.1. La photolyse de l'ozone (O_3/UV)

L'ozone absorbe les longueurs d'onde inférieures à 300 nm (Eq. II.14). Sa photolyse en solution aqueuse génère le H_2O_2 (Eq. II.15), 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 rapport à l'ozonation simple) par formation des radicaux HO^\bullet .

L'efficacité de ce procédé dépend de la quantité d'ozone utilisée et des longueurs d'onde d'irradiation appliquées et reste coûteux [55].

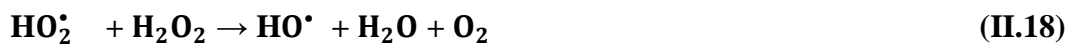


II.4.2. La photolyse de H_2O_2 (UV/ H_2O_2)

Le peroxyde d'hydrogène peut subir une transformation photochimique par irradiation UV. Les données bibliographiques indiquent ainsi que l'irradiation d'une solution de H_2O_2 à des longueurs d'onde inférieures à 360 nm conduit à la formation de deux radicaux hydroxyles (OH^\bullet) par coupure homolytique de la liaison O-O [56]. Ces derniers, par la suite, interviennent dans d'autres réactions secondaires, par décomposition du peroxyde d'hydrogène selon l'équation II.16 [56,57] :



Le système fait intervenir les réactions II.17 à II.22:



II.4.3. La photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est un procédé complexe qui a fait l'objet de nombreuses recherches. Elle est basée sur la double possibilité pour le photocatalyseur (ou le semi-conducteur) d'adsorber les réactifs et d'absorber des photons simultanément. Comme pour tout procédé incluant des réactions en phase hétérogène, le procédé d'adsorption peut être divisé en cinq étapes [58,59]:

- Transfert des molécules réactives dispersées dans le fluide vers la surface du catalyseur ;
- Adsorption des molécules réactives sur la surface du catalyseur ;
- Réaction sur la surface de la phase adsorbée ;
- Désorption des produits ;
- Eloignement des produits de l'interface fluide (gaz ou liquide)/catalyseur.

Quant au processus photocatalytique, il repose sur l'action de la lumière à la surface d'un semi-conducteur. Ce qui provoque un saut d'électrons de la bande de valence vers la bande de conduction (processus électronique), suivi de la formation d'un trou positif, générant un site oxydant et un site réducteur à la surface du semi-conducteur [58,60], au sein des atomes superficiels du semi-conducteur (surface du semi-conducteur).

Ce processus peut être schématisé en trois étapes successives (figure II.2) :

- Activation photochimique du semi-conducteur.
- Production de radicaux OH^\bullet pouvant oxyder le polluant organique ciblé.
- Réduction de l'oxygène adsorbé en surface en anion superoxyde $\text{O}_2^{\bullet -}$.

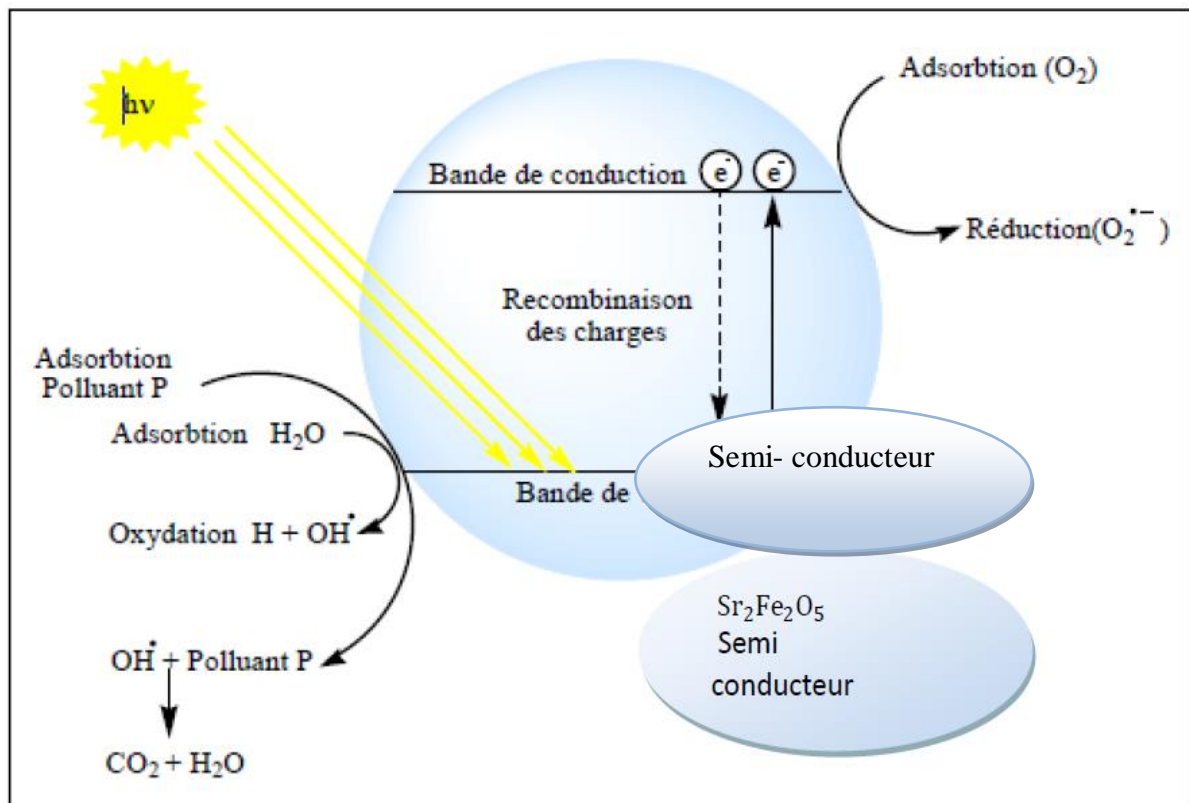


Figure II.2 : Schéma du mécanisme de dégradation photocatalytique [61].

La réaction photocatalytique se produit quand un catalyseur semi-conducteur (SC) est illuminé par des photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de bande interdite (énergie de gap) E_g ($h\nu \geq E_g$), il y a absorption de ces photons et création de paires électron-trou qui se dissocient en photoélectrons libres dans la bande de conduction et en photo-trous dans la bande de valence [61].

Simultanément, en présence d'une phase fluide (gaz ou liquide), une adsorption spontanée se produit, selon le potentiel redox (ou le niveau d'énergie) de chaque adsorbat, un transfert d'électrons a lieu vers les molécules de caractère accepteur ((A) oxydant), tandis que les photo-trous positifs sont transférés vers les molécules de caractère donneur ((D) réducteur) selon les réactions suivantes :



❖ Facteurs affectant la photocatalyse hétérogène

Parmi les facteurs influençant la dégradation photocatalytique, nous pouvons citer [61]:

- La présence des accepteurs d'électrons (O_2 , H_2O_2 ...etc.)
- Le pH de la solution aqueuse ;
- La concentration ou la masse du catalyseur ;
- La concentration initiale en polluant ;
- La température.
- Le temps

A travers plusieurs études, notamment celles de **Ba-Abbadet al.**, [62] et **Ozerov et al.**, [63] il apparaît que l'oxyde de zinc et surtout l'oxyde de titane sont les semi-conducteurs les plus étudiés dans les applications en photocatalyse lors du traitement des polluants organiques. L'oxyde de zinc a fait l'objet d'intérêt dès les années 1970. Ce matériau a des propriétés fondamentales attractives, une large bande de gap, une grande énergie de liaison d'excitation, une structure géométrique hexagonale compacte (non toxique).

❖ Procédé photocatalytique au dioxyde de Titane (TiO_2)

Le dioxyde de titane est le photocatalyseur qui a été globalement le plus étudié dans la littérature. Il peut permettre d'obtenir de très hauts rendements dans les réactions de dégradation photocatalytique des composés organiques, notamment les phénols lors du traitement des margines [64-69].

Le TiO_2 peut être cristallisé en trois polymorphes différentes : anatase (quadratique), rutile (tétraogonale) et métastable brookite (orthorhombique). La photoactivité de l'anatase est supérieure à celle du rutile. Le TiO_2 anatase est un polymorphe stable dans le domaine de basse température, mais il se reconverti en rutile à des températures supérieures à 500-600°C.

La taille des noyaux critiques pour la formation du rutile est estimée dans la plage 40-50nm [70].

Certains auteurs précisent également dans leur travaux que les colorants peuvent être utilisés en photocatalyse pour augmenter l'activité de TiO_2 et élargir son activité spectrale jusqu'au domaine du visible. L'excitation de la molécule d'un colorant sous lumière visible conduit à un transfert d'électron de cette dernière vers la bande de conduction du semi-conducteur formant ainsi un radical cation (colorant réduit) qui sera par la suite oxydé par l'anion superoxyde O_2^\bullet . Le colorant joue le rôle à la fois de photo-sensibilisateur et de substrat à dégrader [71-76]. L'augmentation de la surface spécifique et la réduction de la taille des particules de TiO_2 permet aussi d'accroître l'efficacité de la réaction en photocatalyse, comme cela a été montré avec le suivi de la dégradation photocatalytique du phénol en utilisant des nanoparticules d'oxyde de titane, préparées par la méthode sol-gel en présence et en absence d'ions fluorure [70]. Le catalyseur avait subi un traitement hydrothermique puis une calcination dans le but d'augmenter la cristallinité des particules. Une relation étroite a été trouvée entre le taux de disparition du phénol et la taille des particules, l'efficacité est maximale lorsque la combinaison de particules de grande taille (7,8 nm) et des sites de surface couverts par le fluorure est réalisée [70].

Si avant les années 2000, le débat était centré principalement sur la nature de la phase cristallisée anatase, rutile ou brookite et du rapport entre ces deux phases, il porte aujourd'hui sur l'augmentation de la surface spécifique par la réduction en taille des particules de TiO_2 [70,77]. Cette dernière voie d'exploration conduit à la recherche et à l'utilisation de nanomatériaux, permettant d'accroître davantage l'efficacité des rendements photocatalytiques [77,78].

El Hajjouji et al., [79] ont opté pour un traitement des margines par le TiO_2/UV pendant 24h, le milieu a été d'abord mélangé dans l'obscurité pendant une demi-heure avant l'irradiation UV pour permettre l'adsorption des matières organiques sur les particules de TiO_2 . Ils ont trouvé qu'il y a une attaque prioritaire des parties aromatiques des macromolécules non diffusées, accompagnée d'une attaque nettement moindre des parties hydroxylées. L'étude a également montrée une diminution de 22% en DCO, de 57% en la coloration (UV à 330 nm) et de 94% en polyphénols. Leur disparition est presque totale, ceci est expliqué par l'adsorption de la matière organique sur le TiO_2 .

En générale, le mécanisme de dégradation photocatalytique par le TiO_2 est résumé par le schéma de la figure II.3.

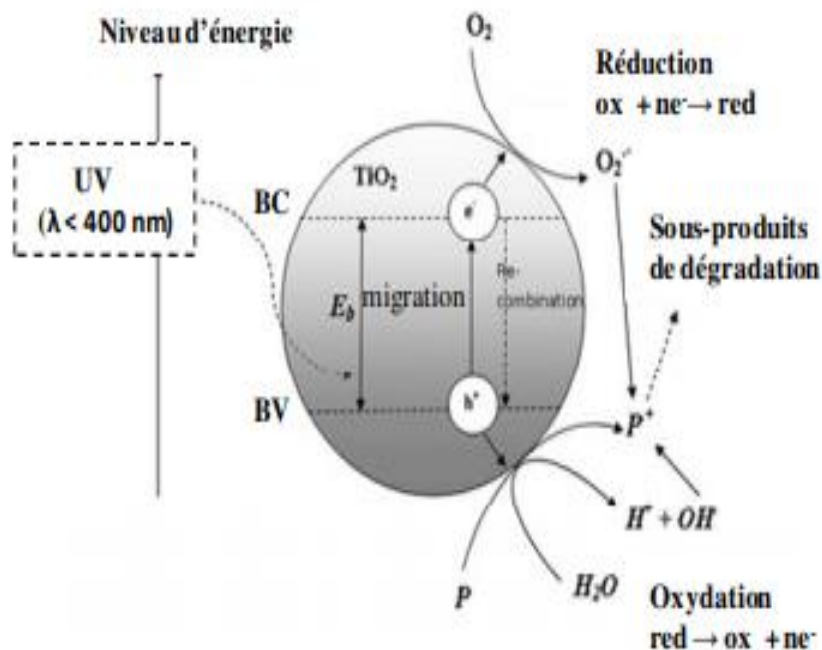


Figure II.3 : Mécanisme de formation d'une paire électron-trou par photo-excitation du semiconducteur TiO_2 en présence d'un polluant aqueux [61].

✚ Comparaison des différents procédés

Un procédé idéal, adapté à la dégradation de tout type de matière organique n'existe pas, néanmoins certains POA semblent plus aptes que d'autres à traiter la matière organique toxique, notamment les composés phénoliques des margines. Pour les différents POA présentés, les principales réactions d'initiation assurent la production des radicaux hydroxyles dans le milieu et leur mode d'action repose sur l'oxydation du polluant par les radicaux OH^{\cdot} .

Quant au choix d'un procédé, il dépend du composé cible et du taux de la pollution. Elle se fera donc en fonction de son efficacité à générer les radicaux hydroxyles, de sa simplicité de mise en œuvre, de son coût, et de sa sensibilité aux conditions expérimentales (notamment au pH du milieu ou à la présence de composés organiques et inorganiques).

A travers les études menées, il paraît que la technique photocatalytique peut être qualifiée en tant qu'un procédé optimale pour le traitement des margines. Cependant, celle-ci a été développée par certains chercheurs et ils ont trouvé que l'utilisation des radiations micro-ondes améliore considérablement le traitement classique par POA. Le chapitre suivant est consacré à une étude plus approfondie de cette technique.

Chapitre III

Utilisation des micro-ondes pour le traitement des margines

III.1. Définition

Les micro-ondes sont des ondes électromagnétiques qui couvrent, dans le spectre électromagnétique, la gamme des ondes allant de 1 mm jusqu'à 1 m avec des fréquences comprises entre 300 MHz et 300 GHz, elles sont placées entre les ondes radios (108Hz) et l'infrarouge (1012Hz).

La fréquence la plus utilisée est de 2450 MHz correspondant à la fréquence de la majorité des magnétrons des fours micro-ondes de cuisine ayant une puissance de 600 à 1000 Watts et une longueur d'onde dans l'air de 12,2 cm [80].

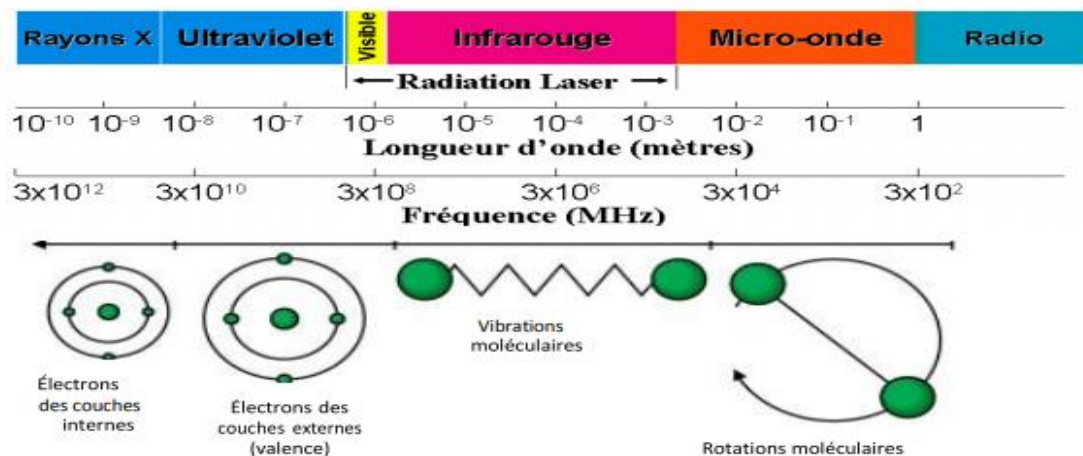


Figure III.1 : Spectre électromagnétique

Une onde électromagnétique (EM) est produite par le mouvement de particules chargées. Les charges produisent des champs électriques, tandis que leurs mouvements induisent des champs magnétiques. Ainsi, les ondes EM sont définies comme la propagation d'un champ électrique et d'un champ magnétique dans l'espace (A. Loupy) [81].

III.2. Technologie du four à micro-ondes

Un four à micro-ondes est constitué de trois éléments principaux [81] :

- Un générateur micro-onde,
- Un guide d'onde,
- Une cavité micro-onde.

L'applicateur est l'élément essentiel du dispositif car il permet le transfert de l'énergie électromagnétique provenant du générateur au sein du matériau à traiter, il en existe deux types d'applicateurs : les applicateurs monomodes et les applicateurs multimodes (Figure III.2).

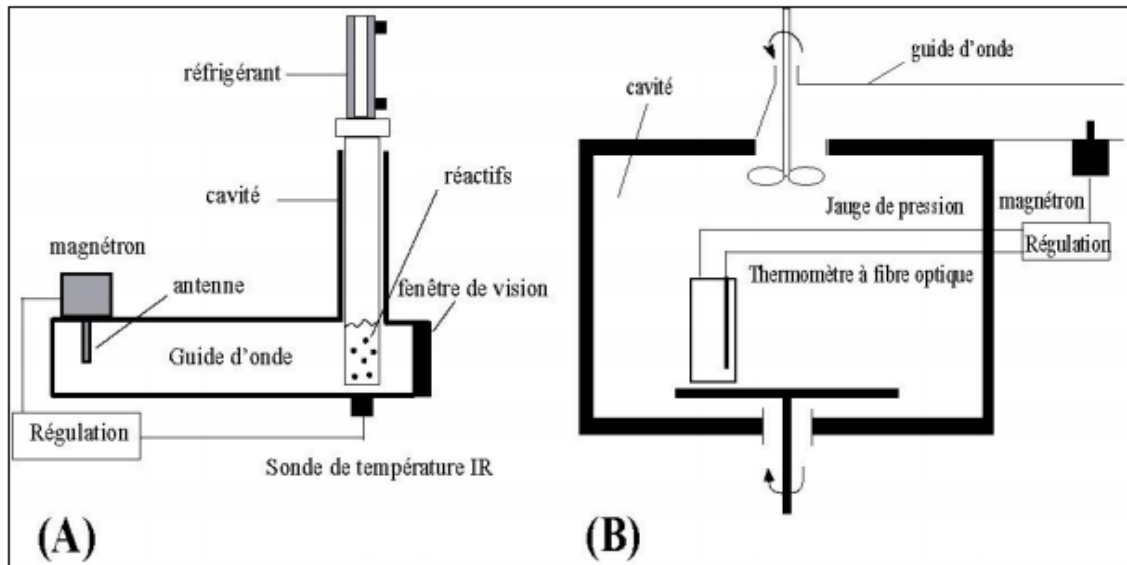


Figure III.2 : Schéma de fours micro-ondes monomode (A) et multimode (B).

a. Monomode : Un applicateur monomode est défini par un seul mode de propagation transportant la puissance. Les modes de propagation sont les distributions particulières des champs électromagnétiques imposées par les réflexions sur les parois d'un guide d'ondes (Delmotte et al.) [82].

b. Multimode : Un applicateur multimode, comme son nom l'indique, est caractérisé par un nombre de mode de propagation important. L'apparition de plusieurs modes de propagation provient de l'augmentation des dimensions de l'applicateur et de la multiplication des sources d'excitation. De ce fait, la propagation des ondes devient complexe et variée (Delmotte et al.) [82].

III.3. Application de la technologie des micro-ondes dans la dégradation des margines

La technique micro-onde (MO) a trouvé des applications en génie de l'environnement. Le traitement MO assisté a été appliqué au cours des deux dernières décennies dans les domaines domestique, industriel et médical. L'utilisation des rayonnements micro-ondes pour améliorer les réactions chimiques est bien connue. Plus précisément, il a été constaté que l'irradiation par micro-ondes pourrait améliorer significativement l'efficacité photocatalytique [83], par le fait qu'une bonne irradiation du catalyseur pourrait assurer une génération optimale d'espèces radicalaires très réactives.

Cependant, des publications récentes ont été rapportées dans la littérature en utilisant la technologie de micro-onde pour la dégradation des margines.

Les résultats obtenus par **Zhihui et al.**, [84] ont montré que l'irradiation par microondes améliore l'efficacité des POA (UV/H₂O₂, UV/TiO₂, UV/TiO₂/H₂O₂) pour la dégradation des composés phénoliques.

Gromboni et al., [85] ont trouvé que le couplage de système photo-Fenton avec l'irradiation par MO réduit efficacement les résidus de pesticide *chlorfenviphos* et *cypermethrin* (>98%) en 4 minutes.

Homem et al., [86] ont montré que l'utilisation du système MO/Fe²⁺ dans la dégradation des polluants organiques notamment le chlorophénol a conduit à des meilleurs résultats que l'application de la réaction de Fenton traditionnel.

Iboukhoulef et al., [87] se sont également intéressés aux traitements des margines par le système Fenton-like associée aux micro-ondes. Dans ce travail, les margines utilisées ont été récupérées d'une huilerie située à Tizi-Ouzou. Ces dernières ont été décantées et filtrées puis stockées dans des bouteilles en plastique sous une température de 4°C. Ensuite, elles ont été dégradé par le système Cu(II)/ H₂O₂.

III.3.1. Effet de la puissance des micro-ondes

Afin d'étudier l'efficacité de la puissance micro-onde des expériences ont été effectuées dans différentes conditions.

En premier lieu, la dégradation a été faite sans rayonnement micro-onde, les résultats sont exprimés en fonction du temps (tableau III.1).

Tableau III.1 : Dégradation des composés phénoliques par le procédé Fenton-like pour H₂O₂:4M, Cu(II):0.5g/l, sans micro-onde [87].

Temps (mn)	10	15	25	35	65	95	105	115	120	360
Polyphénols éliminés (%)	0	0	0	7.76	7.76	7.76	7.76	20.00	34.85	65.94

Le tableau III.1 montre que la dégradation des polyphénols commence après 35mn environ avec un taux d'élimination faible. Ce taux atteint par la suite 65% au bout de 360mn.

En second lieu, la dégradation a été faite sous irradiation MO dont la puissance maximale est de 850W. Cette dégradation est considérée comme un procédé d'oxydation avancée où la génération des hydroxyles est donnée par la décomposition de H₂O₂.

La dégradation a été effectuée sous différentes puissances micro ondes : 170W, 340W, 510W, 680 W et enfin 850W (figure III.3).

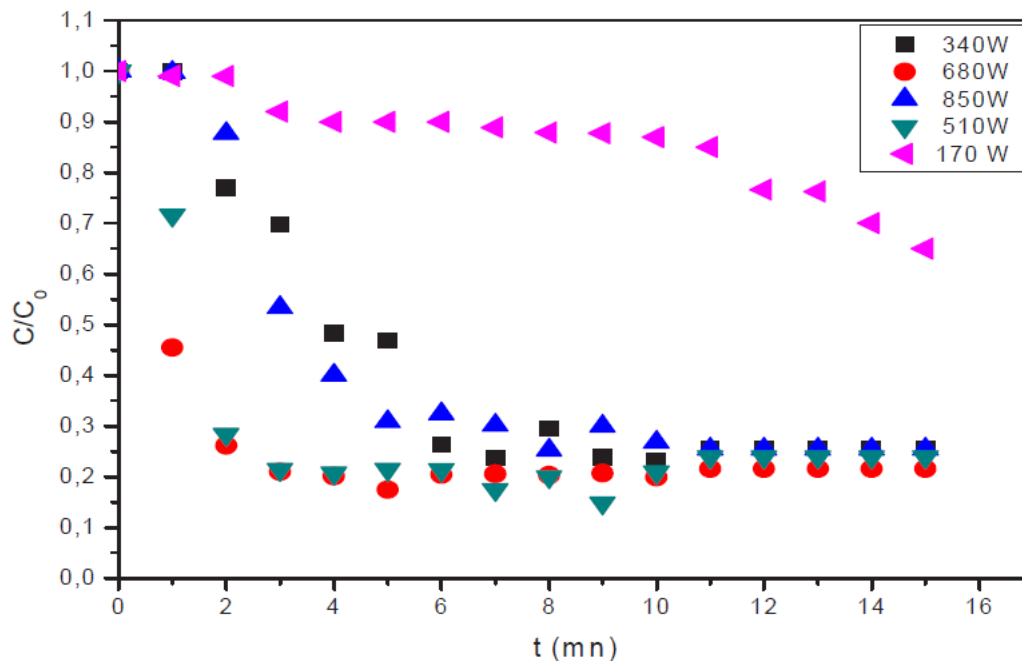


Figure III.3 : Effet de la puissance micro-onde sur l'élimination des composés molaires phénoliques par les procédés $H_2O_2/Cu(II)$ (H_2O_2 : 4M, $Cu(II)$: 0,5 g/l) [88].

La figure III.3 montre une dégradation des polyphénols en fonction de différentes puissances micro-ondes. On remarque qu'à une faible puissance micro-ondes la concentration des composés phénoliques diminue très lentement même après 15 mn de réaction.

En augmentant la puissance jusqu'à 340W, on observe une élimination meilleure que la précédente où elle atteint son maximum au bout de 7 mn.

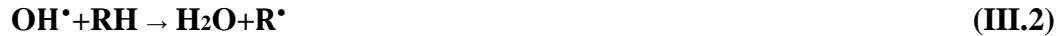
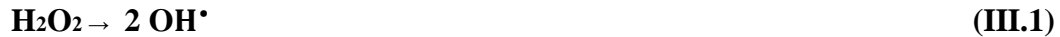
Après l'application des puissances 510W et 680W l'analyse a enregistré une diminution importante de la concentration des composés phénoliques au bout de 7 mn pour 510W et seulement 3 mn pour 680W.

Pour une puissance de 850W on remarque que la concentration des polyphénols diminue légèrement, celle-ci atteint son maximum après 8 mn.

- Conclusion

On conclue que le taux d'élimination des polyphénols varie avec l'augmentation de la puissance micro-onde ainsi que la durée d'exposition aux rayonnements micro-ondes. Une meilleure dégradation a été enregistrée pour une puissance de 680W.

Celle-ci favorise la décomposition de H_2O_2 qui produit les radicaux hydroxyles OH^\bullet qui réagissent par la suite avec la matière organique à traiter selon les équations suivantes :



La puissance 850W n'a pas enregistré une dégradation optimale, ceci serait dû à l'évaporation de H_2O_2 à une telle puissance.

III.3.2. La dégradation des composés phénoliques

Les composés phénoliques ont été quantifiés au moyen de la méthode colorimétrique Folin-Ciocalteu. Cette méthode utilise un acide de couleur jaune constitué par un mélange de deux acides phosphotungstique ($H_3PWO_{12}O_{40}$) et phosphomolybdique ($H_3PWO_{12}O_{40}$). En milieu basique, le réactif de Folin-Ciocalteu oxyde les groupements oxydables des composés phénoliques. Le produit de la réduction de deux acides est un mélange bleu d'oxyde de tungstène et de molybdène. L'intensité de la coloration est proportionnelle à la quantité des composés phénoliques présents dans l'échantillon.

III.3.2.1. Effet du cuivre Cu(II)

Dans ce cas la dégradation sous micro-ondes a été effectuée en présence du Cu(II) seul, H_2O_2 seul puis leurs combinaisons.

La figure III.4 représente la dégradation des polyphénols en fonction du temps d'exposition aux micro-ondes en présence du Cu(II) et du H_2O_2 .

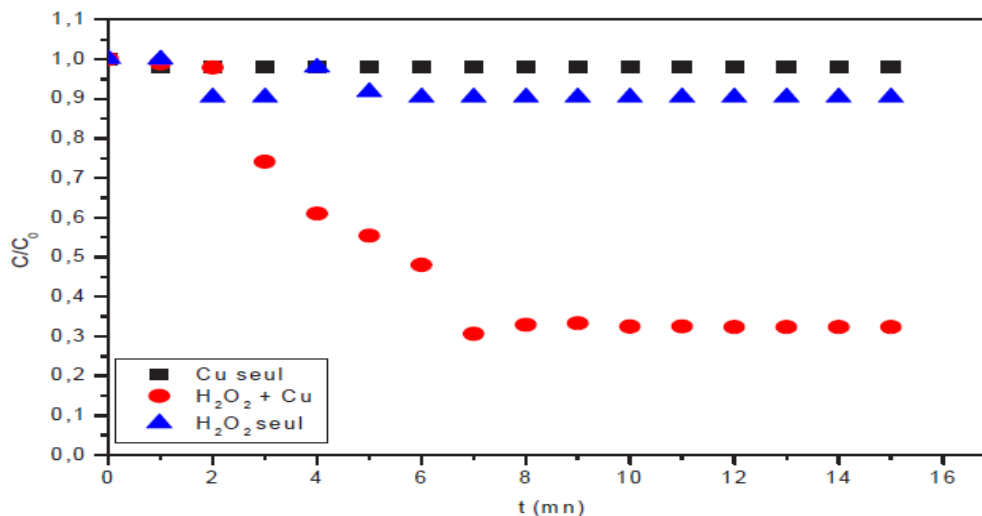


Figure III.4 : Effet de la présence du cuivre sur la dégradation des composés phénoliques par les procédés $H_2O_2/Cu(II)$ ($p = 680W$, $[H_2O_2] = 4M$ et $[Cu]: 0.5 g/l$) [88].

On observe que la concentration des polyphénols reste constante après l'ajout Cu(II) seul, celle-ci diminue légèrement en présence de H₂O₂ seul.

Toutefois, lorsqu'on ajoute le H₂O₂ et le Cu(II) simultanément on observe une diminution importante des polyphénols au bout de 7 mn.

- Conclusion

On peut conclure que la combinaison des deux composés H₂O₂ et Cu(II) lors du traitement favorise considérablement la dégradation des polyphénols.

Cette efficacité est principalement due à la formation des hydroxyles HO• à partir des réactions entre le Cu(II) et le H₂O₂ (figure III.5).

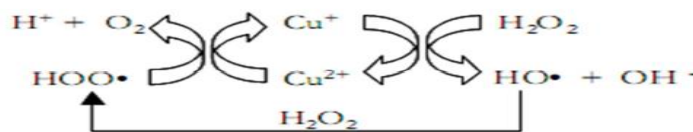


Figure III.5 : Les réactions de Fenton-like entre H₂O₂ et Cu(II) [89].

Cette étude montre également que le cuivre agit comme un catalyseur lors du traitement des margines.

III.3.2.2. Effet de H₂O₂ sur l'élimination des composés phénoliques

Dans le but de déterminer la concentration optimale en H₂O₂, on utilise une concentration de 0.5 g/l en Cu(II) et différentes concentrations en H₂O₂ (0M, 4M, 8M et 12M) pour améliorer l'oxydation (figure III.6).

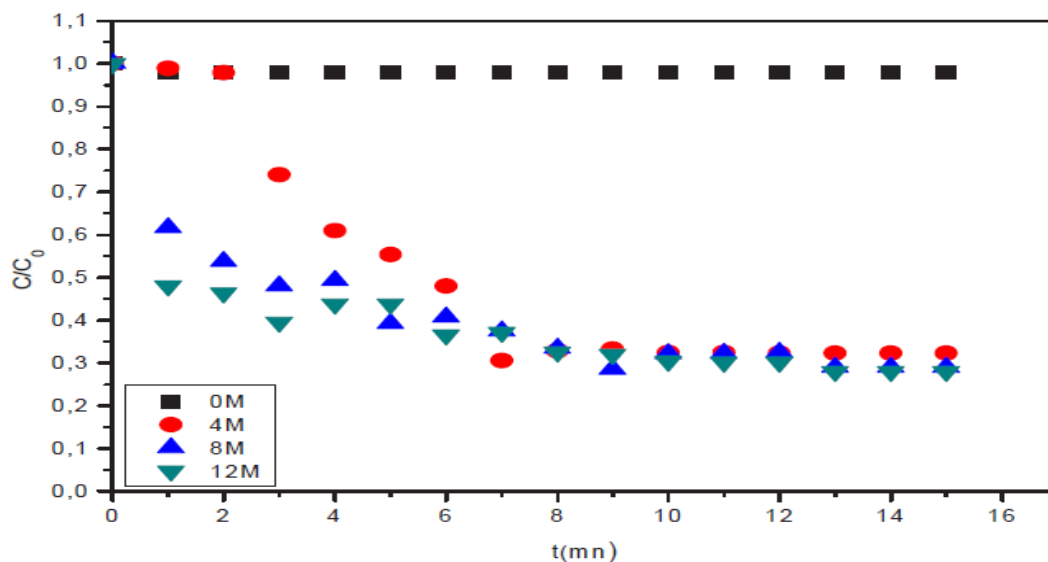


Figure III.6 : Effet de la concentration en H₂O₂ sur la dégradation des composés phénoliques par les procédés Fenton-like ($p = 680\text{W}$, $[\text{Cu}] = 0,5\text{g/l}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0, 4, 8 \text{ et } 12\text{M}$) [88].

La figure III.6 montre une augmentation de la dégradation des polyphénols en présence de H₂O₂ et Cu(II) en fonction du temps pour une puissance micro-onde de 680W. Néanmoins, celle-ci reste constante avant l'ajout du H₂O₂.

Pour une concentration de 4M en H₂O₂, le temps de dégradation optimal est enregistré à 10 mn.

On remarque notamment que pour une concentration de 8M ou 12M en H₂O₂ la dégradation est presque similaire, celle-ci s'effectue au bout de 8 mn.

- Conclusion

On conclue que la dégradation des composés phénoliques est proportionnelle à l'augmentation de la concentration en H₂O₂.

En effet, une concentration élevée en H₂O₂ favorise la production des radicaux HO• qui à leurs tour attaquent les liaisons insaturées des composés phénoliques augmentant ainsi leur réactivité selon le mécanisme suivant :



Conclusion
générale

Ce mémoire avait pour ambition d'étudier les différents procédés de traitements des margines proposés dans la littérature. Plus précisément, définir une méthode optimale pouvant dégrader les composés phénoliques qui sont la principale source de la pollution des margines. Ces composés, sont toxiques, très peu biodégradables, d'où la nécessité de subir des traitements préliminaires. Il existe plusieurs synthèses des publications scientifiques sur la vitesse de dégradation du phénol des margines par divers traitements physico-chimiques et/ou biologiques. Cependant, ces procédés ne sont pas toujours applicables sur des effluents industriels en raison de la forte concentration des polluants, de leurs toxicités ou de leurs très faibles biodégradabilités. Dans ce cas, la meilleure approche est de prétraiter partiellement ces effluents par des technologies d'oxydations avancées (POA) pour produire des intermédiaires qui sont plus facilement biodégradable. Ces derniers, sont basés sur la génération et l'utilisation d'un oxydant très fort qui est le radical hydroxyle, celui-ci a fait l'objet d'une attention de la plupart des chercheurs en raison de sa grande réactivité et de sa non sélectivité vis-à-vis du polluant.

En outre, certains travaux ont examinés la faisabilité de la combinaison de la technologie des micro-ondes (MO) et d'un procédé d'oxydation avancée sur la dépollution des margines. On peut retenir que l'association de ces deux technologie favorise la production des radicaux hydroxyles, permettant ainsi la réduction des polyphénols des margines. Le développement de cette technique a permis de conclure que le taux d'élimination des composés phénoliques varie proportionnellement avec l'augmentation de la puissance micro-onde et de la durée de l'exposition aux rayonnements MO. Cependant la puissance optimale de dégradation par MO à été défini à 680W, une puissance supérieure à celle-ci provoque une évaporation du peroxyde d'hydrogène engendrant une faible réduction de la matière polluante. Cette dégradation est meilleure lors de la combinaison du cuivre Cu(II) et du H₂O₂.

Références

Bibliographiques

- [1] A. Ranalli, The effluent from olive mills: Proposals for re-use and purification with reference to Italian legislation. *Olivae*, 37, 30-39, 1991a.
- [2] T.M. Koutsos, T. Chatzistathis, E.I. Balampekou, A new framework proposal, towards a common EU agricultural policy, with the best sustainable practices for the re-use of olive mill wastewater, *Sci. Total Environ.* 622–623, 942–953, 2018.
- [3] M. Karapinar, M.J.T. Worgan, *J. Chem. Bioprotein production from the waste products of olive oil extraction*, *Tech. Biotechnol.*, 33, 185-188, 1983.
- [4] G. Bambalov, C. Israilides, S. Tanchev, Alcohol Fermentation in olive Oil Extraction Effluents, *Biological Wastes*, 27, 71-75, 1989.
- [5] B. Lutwin, J.A. Fiestas Ros De Ursinos, K. Geissen, M. Kachouri, E. Klimm, G. De Ladorde Monpezat, D. Xanthoulis, *Les expériences méditerranéennes dans le traitement et l'élimination des eaux résiduaires des huileries d'olives*, Editions (GTZ) GmbH, Eschborn. République Fédérale d'Allemagne, 1996.
- [6] M. Hamdi, *Nouvelle conception d'un procédé de dépollution biologique des margines, effluents liquides de l'extraction de l'huile d'olive*, Thèse de l'université de Provence. Marseille, France, 1991a.
- [7] D. Daâssi, J. Lozano-Sánchez, I. Borrás-Linares, L. Belbahri, S. Woodward, H. Zouari Mechichi, T. Mechichi, M. Nasri & A. Segura-Carretero, Olive oil mill wastewaters: Phenolic content characterization during degradation by *Corioloopsis gallica*. *Chemosphere*, 113, 62–70, 2014.
- [8] A. Jayanegara, G. Goel, H.P.S. Makkar & K. Becker, Divergence between purified hydrolysable and condensed tannin effects on methane emission, rumen fermentation and microbial population in vitro. *Animal Feed Science and Technology*, 209, 60–68, 2015.
- [9] A. Annaki, M. Chaouch, M. Rafiq, Influence de la durée du stockage des olives sur l'évolution de la composition des margines. *L'eau. L'industrie. Les nuisances*, 218, 24-28, 1999b.
- [10] J.M. Ochando-Pulido, S. Pimentel-Moral, V. Verardo, A. Martinez-Ferez, A focus on advanced physico-chemical processes for olive mill wastewater treatment, *Sep. Purif. Technol.* 179, 161–174, 2017.

- [11] N. Leulmi, La valorisation nutritionnelle des margines et de leur impact sur la réduction de la méthanogénèse ruminale chez l'ovin, Memoire De Magister, Option : Biotechnologie microbienne, Université Mentouri Constantine, 75 pages, 2011.
- [12] U. Bali and B. Karagozoglu, Performance comparison of fenton process, ferric coagulation and Cu(II)/pyridine/ H₂O₂ system for decolorization of Remazol-Turquoise Blue G- 133. Dyes Pigment. 74, 73-80, 2007.
- [13] B. Jiménez, A. Sánchez-Ortiz & A. Rivas, Influence of the malaxation time and olive ripening stage on oil quality and phenolic compounds of virgin olive oils. International Journal of Food Science & Technology, 49, 2521-2527, 2014.
- [14] C. Chamrani, Etude et possibilités du traitement physico-chimique des margines des huileries d'olive du Maroc, Mémoire d'ingénieur d'état. IAV, Rabat. Maroc, 1994.
- [15] V. Balice, C. Carrieri, G. Carrieri, Trattamento chimico-fisico seguito dal biologico delle aque di vegetazione delle olive, Ricerca, 2, 50-53, 1997.
- [16] M. Hamdi, Future prospects and constraints of olive mill waste waters use and treatment: A. Review. Bioprocess Engineering, 8, 209-214, 1993a.
- [17] M. Hamdi, Valorisation et épuration des effluents des huileries d'olives: l'utilité de la microbiologie industrielle. Olivae, 46, 20-24, 1993c.
- [18] D. Kanakaraju, BD. Glass, M. Oelgemcoller, Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: a review. J Environ Manag; 219:189-207, 2018.
- [19] VK. Sharma, M. Feng, Water depollution using metal-organic frameworks-catalyzed advanced oxidation processes: a review. J Hazard Mater; 372, 3-16, 2019.
- [20] S. Malato, J. Blanco, A. Vidal, C. Richter, Photocatalysis with solar energy at a pilotplant scale: an overview, Appl. Catal. B Environ., vol. 37, no 1, p. 1-15, 2002.
- [21] DB. Miklos, C. Remy, M. Jekel, KG. Linden, JE. Drewes, U. Hubner, Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment e a critical review. Water Res; 139:118e31, 2018.
- [22] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, et R. Marotta, Advanced oxidation processes (POA) for water purification and recovery, Catal. Today, vol. 53, no 1, p. 51-59, oct. 1999.

- [23] F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier, et J.-F. Blais, Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires, *Rev. Sci. Eau*, vol. 22, no 4, p. 535, 2009.
- [24] G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman, A. B. Ross; Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyle radicals ($\text{OH}^\bullet/\text{O}^\bullet^-$) in aqueous solution. *Journal of Physical Chemistry*. 17, 513-886, 1988.
- [25] O. Legrini, E. Oliveros et al. Photochemical processes for water treatment. *Chemical Reviews* 93(2), 671-698, 1993.
- [26] D. Pharm Minh, P. Gallezot, M. Besson, Degradation of olive oil mill effluents by catalytic wet air oxidation. 1. Reactivity of p-co umaric acid over Pt and Ru supported catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 63, 68–75, 2006.
- [27] K. Kestioğlua, T. Yonara, N. Azbarb, Feasibility of physico-chemical treatment and Advanced Oxidation Processes (AOPs) as a means of pretreatment of olive mill effluent (OME). *Process Biochemistry* 40, 2409–2416, 2005.
- [28] B. R. Muhyedeen, DFT and Ab Initio Study of the Mechanism of Ozone Reaction with Light Hydrocarbons in the Troposphere, *J Euro Scien Rese*, vol. 16, p. 490–505, 2007.
- [29] L. Wojnárovits, E. Takács, Rate coefficients of hydroxyl radical reactions with pesticide molecules and related compounds: A review, *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 96, p. 120-134, 2014.
- [30] J. Hoigné, H. Bader, ozone initiated oxidations of solutes in wastewater: a reaction kinetic approach, *Ninth International Conference on Water Pollution Research*, S. H. JENKINS, Éd. Pergamon, p. 657-671, 1979.
- [31] J. Hoigné, H. Bader, Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water. I: Non-dissociating organic compounds, *Water Res.*, vol. 17, no 2, p. 173-183, 1983.
- [32] J. Beltrán-Heredia, J. Torregrosa, J. García, JR. Domínguez, JC. Tierno, Degradation of olive mill wastewater by the combination of Fenton's reagent and ozonation processes with an aerobic biological treatment. *Water Sci Technol* 44; 103-108, 2001.

- [33] D. Mantzavinos, N. Kalogerakis, Treatment of olive mill effluent: Part I. Organic matter degradation by chemical and biological processes. *Environment International* 31, 289-295, 2005.
- [34] P. Cañizares, J. Lobato, R. Paz, M.A. Rodrigo, C. Sáez, Advanced oxidation processes for the treatment of olive oil mills wastewater. *Chemosphere* 67, 832–838, 2007.
- [35] F.J. Benitez, J. Beltrán-Heredia, J. Torregrosa, L.J. Acero, Treatment of wastewaters from olive oil mills by UV radiation and by combined ozone-UV radiation. *Toxicological and Environmental Chemistry* 61, 173-185, 1996.
- [36] J. Staehelin, J. Hoigne, Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide, *Environ. Sci. Technol.*, vol. 16, no 10, p. 676681, 1982.
- [37] H. J. H. Fenton, LXXIII. Oxidation of tartaric acid in presence of iron, *J. Chem. Soc. Trans.*, vol. 65, no 0, p. 899-910, 1894.
- [38] C. K. Duesterberg, S. E. Mylon, et T. D. Waite, pH Effects on Iron-Catalyzed Oxidation using Fenton's Reagent, *Environ. Sci. Technol.*, vol. 42, no 22, p. 8522-8527, 2008.
- [39] R.C.C. Costa, M.F.F. Lelis, L.C.A. Oliveira, J.D. Fabris, J.D. Ardisson, R.R.V.A. Rios, C.N. Silva, R.M. Lago, Novel active heterogeneous Fenton system based on $Fe^{3+}/xMnO_4$ (Fe, Co, Mn, Ni): the role of M^{2+} species on the reactivity towards H_2O_2 reactions. *J. Hazard. Mater.* 129 (3), 171-178, 2006.
- [40] A. Alver, E. Basturk, A. Kilic, M. Karatas, Use of advance oxidation process to improve the biodegradability of olive oil mill effluents, *Process Saf. Environ. Prot.* 98, 319–324, 2015.
- [41] G. Barb, J. Baxendale, R. Hargrave, Reaction of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. *Trans Faraday Soc*, 47, 462-500, 591-615, 1951.
- [42] F.J. Rivas, F.J. Beltrán, O. Gimeno, J. Frades, Treatment of olive oil mill wastewater by Fenton's reagent. *J. Agric. Food Chem* 49, 1873-1880, 2001.
- [43] X. Chen, G. Chen, P.L. Yue, Novel electrode system for electroflotation of wastewater. *Environ. Sci. Technol* 36 (4), 778-783, 2002.
- [44] M. Panizza, C. Bocca, G. Cerisola, Electrochemical treatment of wastewater containing polyaromatic organic pollutants. *Water Res* 34 (9), 2601-2605, 2000.

- [45] S. Khoufi, F. Aloui, S. Sayadi, Treatment of olive oil mill wastewater by combined process electro-Fenton reaction and anaerobic digestion. *Water Research* 40, 2007-2016.
- [46] C.J. Israilides, A.G. Vlyssides, V.N. Mourafeti, G. Karvouni, Olive oil wastewater treatment with the use of an electrolysis system. *Bioresour. Technology*, 61, 163-170, 1997.
- [47] A. Giannes, E. Diamadopoulos, M. Ninolakis, Electrochemical treatment of olive oil mill wastewater using a Ti/Ta/Pt/Ir electrode. In Vegelpohl A (Ed). *Third International Conference on Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment*. CUTEC Publication, Goslar, p 147-152, 2003.
- [48] M. Gotsi, N. Kalogerakisa, E. Psillakisa, P. Samarasb, D. Mantzavinosa, Electrochemical oxidation of olive oil mill wastewater. *Water Research* 39, 4177–4187, 2005.
- [49] N. Adhoum, L. Monser, Decolourization and removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by electrocoagulation. *Chem. Eng. Process* 43, 1281-1287, 2004.
- [50] M. Panizza, G. Cerisola, Olive mill wastewater treatment by anodic oxidation with parallel plate electrodes. *Water research* 40, 1179 – 1184, 2006.
- [51] I.E. Tzagaroulakis Mari, D. Mantzavinos, Evaluation of technical, economic and legal aspects of the environmental impact of olive mills operation: the case of Crete, Greece, in: Tsagarakis K.P. (Ed.). *Proceedings of the International Conference on Water Economics, Statistics and Finance*, 385-394, 2005.
- [52] A. Henglein, Sonochemistry-historical developments and modern aspects, *Ultrasonics*, 25, 6-16, 1987.
- [53] N. Karpel Vel Leitner, P. Berger, G. Dutois, B. Legube, Removal of hydroxylamine by processes generating OH^\bullet radicals in aqueous solution, *J. Photochem. Photobiol. A Chemistry*, 129, 105-110, 1999.
- [54] M. Arabi, A. Elias, Z. Kamel, Y. Ait younes, B. Mansouri, I. Toumert, Characterization of olive mill wastewater and gamma irradiation effects on some parameters of its composition. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. Akadémiai Kiadó, Budapest, 2018.

- [55] R. Sauleda, E. Brillas, Mineralization of aniline and 4-chlorophenol in acidic solution by ozonation catalyzed with Fe^{2+} and UVA light, *Applied catalysis Environmental B*, 29, 135-145, 2001.
- [56] I. Nicole, J. De Laat, M. Dore, J.P. Duguet and C. Bonnel, Use of UV radiation in water treatment : mesurment of photonic flux by hydrogen peroxide actinometry. *Wat Res*, 24, 157-168, 1990.
- [57] J. H. Baxendale et J. A. Wilson, The photolysis of hydrogen peroxide at high light intensities, *Trans. Faraday Soc*, vol. 53, no 0, p. 344-356, 1957.
- [58] S. Chaguetmi, Etude photocatalytique et photo-électrochimique des nanofibres de TiO_2 supportées sur des plaques de titane et sensibilisées par des nanoparticules de ZnS et de CdS, Thèse de doctorat; Université de constantine1, 2014.
- [59] C.F. Liu, C.P. Huang, C.C. Hu, C. Huang A dual TiO_2 /Ti-stainless steel anode for the degradation of orange G in a coupling photo-electrochemical and photo-electro-Fenton system. *Sci Total Environ*, 221-659, 2019.
- [60] H. Bun, J.P. Percherancier, B. Pouyet, Study of optimal experimental conditions in the photocatalytic degradation of an herbicide, *Environmental Technology*, Vol. 16, 1995.
- [61] J.M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, France, *Catalysis Today* 53, 115-129, 1999.
- [62] M. Ba-Abbad, M.S. Takriff, M. Said, & A. Benamor, Photocatalytic Degradation of Pentachlorophenol Using ZnO Nanoparticles: Study of Intermediates and Toxicity. *International Journal of Environmental Research*, 11(4), 461–473, 2017.
- [63] I. Ozerov, A.V. Bulgakov, D. Nelson, R. Castell, M. Sentis, W. Marine, Nano-Ablation de ZnO par laser UV (193 nm) : Nano-agrégats en phase gazeuse, 2000.
- [64] D.W. Bahnemann, Photocatalytic detoxification of polluted waters. In: *The Handbook of Environmental Chemistry, Environmental Photochemistry*, P. Boule (Ed.), Springer-Verlag, 285-351, 1999.
- [65] A. Fujishima, N.T. Rao, A. Donald Tryk, Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 1, 1– 21, 2000.

- [66] B. Zielinska, J. Grzechulska, B. Grzmił, A.W. Morawski, Photocatalytic degradation of reactive Black 5; a comparison between TiO₂/Titanpol A11 and TiO₂/Degussa, *Appl. Catal., B Environ*, 25-35, 2001.
- [67] N. Daneshvar, D. Salari, A.R. Khataee, Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 162, 317–322, 2004.
- [68] I.K. Konstantinou, T.A. Albanis, TiO₂ assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review. *Appl.Catal. B: Environ.* 49, 1-14, 2004.
- [69] Bhandkhande and Pangarkar, Photocatalytic degradation for environmental applications, a review, *J. chem Technol Biotechnol* 77, 102-116, 2001.
- [70] P. Calza, E. Pelizzetti, K. Mogyorósi, R. Kun, I. Dékány, Size dependent photocatalytic activity of hydrothermally crystallized titania nanoparticles on poorly adsorbing phenol in absence and presence of fluoride ion. *Applied Catalysis B: Environmental* 72, 314-321, 2007.
- [71] H. Fang, V.S. Rao Kambala, M. Srinivasan, D. Rajarathnam and D. Naidu, Tailored titanium dioxide photocatalysts for the degradation of organic dyes in wastewater treatment: A review, *Applied Catalysis: A General*, 359, 25-40, 2009.
- [72] D. Chen, A.K. Ray, Photocatalytic kinetics of phenol and its derivatives over UV irradiated TiO₂, *Applied Catalysis B: Environmental* 23, 143–157, 1999.
- [73] A. Özcan, Mine, E. Öncü, A. Safa Özcan, Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto natural sepiolite. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 277, 90–97, 2006.
- [74] F. Zhang, J. Zhao, L. Zang, T. Shen, H. Hidaka, E. Pelizzetti, N. Serpone, TiO₂ assisted photodegradation of dye pollutants II. Adsorption and degradation kinetics of eosin in TiO₂ dispersions under visible light irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental* 15, 147-156, 1998.
- [75] F. Zhang, J. Zhao, L. Zang, T. Shen, H. Hidaka, E. Pelizzetti, N. Serpone, Photoassisted degradation of dye pollutants in aqueous TiO₂, dispersions under irradiation by visible light. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 120, 173-78, 1997.

- [76] B. Damardji, H. Khalaf, L. Duclaux, B. David, Preparation of TiO₂ pillared montmorillonite as photocatalyst Part II. Photocatalytic degradation of a textile azo dye, *Applied Clay Science* 45, 98–104, 2009.
- [77] G. Cappelletti, C.L. Bianchi, S. Ardizzone, Nano-titania assisted photoreduction of Cr(VI). The role of the different TiO₂ polymorphs, *Applied Catalysis B: Environmental*, 78, 193–201, 2008.
- [78] S. Ardizzone, C.L. Bianchi, G. Cappelletti, S. Gialanella, C. Pirola, V. Ragaini, Tailored Anatase/ Brookite Nanocrystalline TiO₂. The Optimal Particle Features for Liquid and Gas-Phase Photocatalytic Reactions., *J. Phys. Chem. C* 111, 13222–13231, 2007.
- [79] H. El Hajjouji, F. Barje, E. Pinelli, J.R. Bailly, C. Richard, P. Winterton, J.C. Revel, M. Hadi, Photochemical UV/ TiO₂ treatment of olive mill wastewater (OMW), *Bioresource Technology* 99, 7264-7269, 2008.
- [80] A.C. Metaxas, R.J. Meredith, L.T.D. Peter Peregrinus, *Industrial Microwave Heating. Foundations and Industrial Applications of Microwaves and Radio Frequency Fields.* G. Roussy, J.A. Pearce, John Wiley & L.T.D. Sons, Chichester, 1995.
- [81] A. Loupy, G. Bram, *Spectra Analyse, Preparative chemistry using supported reagents,* Academic Press, London, 175, 33-38, 1993.
- [82] M. Delmotte & A.J. Berteaud. *Les micro-ondes: de la cuisine à l'industrie. La recherche* 24 : 286-294, 1993.
- [83] X. Liu, Q. Xie, B. Longli, C. Shuo, Z. Yazhi, Simultaneous pentachlorophenol decomposition and granular activated carbon regeneration assisted by microwave irradiation. *Carbon*. 42 : 415-422, 2004.
- [84] A. Zhihui, P. Yang, X. Lu, Degradation of 4-Chlorophenol by microwave irradiation enhanced advanced oxidation processes. *Chemosphere*, 60, 824-827, 2005.
- [85] C.F. Gromboni, Y.K. Marcos, G.F. Antonio, A.N. Joaquim, R.A. Ana Nogueira, Microwave-assisted photo-Fenton decomposition of chlorfenvinphos and cypermethrin in residual water. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 185, 32-37, 2007.
- [86] V. Homem, A. Arminda, S. Lúcia, Microwave-assisted Fenton's oxidation of amoxicillin. *Chemical Engineering Journal*. 220, 35-44, 2013.

- [87] H. Iboukhoulef, A. Amrane & H. Kadi, Microwave-enhanced Fenton-like system, Cu(II)/ H₂O₂, for olive mill wastewater treatment, *Environmental Technology*, 34:7, 853-860, 2013.
- [88] H. Iboukhoulef, Traitement des margines des huileries d'olive par les procédés d'oxydations avancées basés sur le système Fenton-like (H₂O₂/Cu(II)). Thèse de doctorat. Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, 2014.
- [89] U. Isabel Castro, Frank Stüber, Azael Fabregat , Josep Font, Agustí Fortuny, Christophe Bengoa, Supported Cu(II) polymer catalysts for aqueous phenol oxidation. *Journal of Hazardous materials* 163, 809-815, 2009.