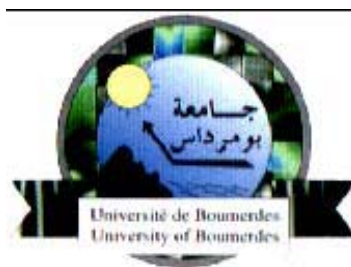


REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES



Faculté des Sciences de l'Ingénieur

Laboratoire de Recherche Technologie Alimentaire (LRTA)

MEMOIRE DE MAGISTER

Spécialité : Génie de l'Environnement
Option : Traitement des effluents industriels

**Traitement des effluents des huileries d'olive par
oxydation au H₂O₂**

Réalisé par : SIFOUN Naïma

Jury :

Mme BELAKROUF Amina.

Mr. DJILLALI Nacer-Eddine.

Mr. CHERGUI Abd-El-Malek.

Mr. NOURI L'Hadi.

Mr YEDDOU Ahmed Réda

Maître de conférences classe A- UMBB

Professeur- UMBB

Maître de conférence classe A- ENP

Professeur- UMBB

Maître assistant classe A- UMBB

Présidente

Examineur

Examineur

Promoteur

Co-promoteur

Année Universitaire : 2007/2008

Remerciements

Ce mémoire a été réalisé au Laboratoire de Recherche Technologie Alimentaire (LRTA) de l'université de M'hamed Bougara (Boumerdes).

En premier lieu, je remercie Dieu le Tout Puissant de m'avoir donné la volonté, la santé et le courage pour réaliser ce travail.

Je remercie Mme BELAKROUF A, Maître de conférences à l'université de Boumerdes (UMBB), pour l'honneur qu'elle ma fait en présidant mon jury.

Je tiens à remercier Monsieur DJILLALI N., Professeur à l'université de Boumerdes (UMBB), ainsi que Monsieur CHERGUI A, Maître de Conférence à Ecole Nationale Polytechnique (ENP), d'avoir accepté d'examiner mon travail.

Je tiens à remercier Monsieur NOURI L., Professeur à l'université de Boumerdes (UMBB), pour avoir accepté de m'encadrer et de me diriger ainsi que pour les discussions enrichissantes. Merci pour ces conseils, orientations et ses encouragements.

Je tiens à dire un grand merci à mon co-promoteur Monsieur YEDDOU A.R., Maître assistant à l'université de Boumerdes (UMBB), pour toute l'aide et le soutien dans tous les instants. Merci pour sa gentillesse, sa disponibilité qu'il a porté à mon travail, pour son encadrement... Bref, merci pour tout.

Je remercie également, monsieur BENRACHEDI K., Chef de Département de Génie de l'Environnement à l'université de Boumerdes (UMBB) pour son aide précieuse.

Monsieur ALIOUAT, gérant de la société agro-oléicole et oléotechnique da THENIA pour son aide.

Mes remerciements à tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce mémoire en particulier : les laborantins et laborantines des départements de génie de l'environnement et technologie alimentaire.

Un grand merci à Melle HADERBACHE L., Maître assistance à l'université de Boumerdes pour ces conseils et encouragements.

Et je tiens à remercier avec beaucoup de plaisir, mes collègues du Laboratoire de Recherche Technologie Alimentaire (LRTA), en particulier : HIDOUS K., et DJOUAB A., pour tout ce qu'ils ont fait pour moi.

En fin, je voudrais tout autant exprimer ma reconnaissance à tout ceux qui m'ont permis de mener à bien ce travail.

Dédicaces

Je dédie ce travail à :

*Mes parents pour leur soutien, leur aide, leur
patience et surtout leur amour*

Ma sœur unique

Mes frères

Toute la famille SIFOUN,

La famille OURAK

Ma belle famille TALBI

Et surtout mon mari Mourad

Tous mes amis sans exception

Ma promotion de magister

Résumé :

Dans les pays méditerranéens les eaux usées d'huilerie d'olive ' **les margines**', présentent un important problème environnemental générant ainsi des grandes quantités d'effluents.

Ces effluents peuvent être traités par oxydation avancée permettant une dégradation (minéralisation) des molécules organiques et une destruction des composés toxiques comme les polyphénols.

Ce présent travail porte sur la faisabilité du traitement des margines avec le réactif de Fenton dans un réacteur à géométrie torique.

Les caractéristiques physico-chimiques des margines étudiées montrent qu'elles sont : acide, contiennent une teneur élevée de matière en suspension, chargées en matière organique, une présence en concentration élevée des polyphénols et une très faible biodégradabilité.

Dans un premier temps, différents essais préliminaires dans un réacteur agité nous ont permis de déterminer les conditions optimales d'oxydation des margines.

Dans un second temps, sur la base des conditions optimales obtenues, l'étude de l'oxydation des margines a été réalisée dans un réacteur à géométrie torique de volume égale à 2,1 litres. Dans cette partie, différents paramètres hydrodynamiques tels que la vitesse d'agitation et le point d'injection de l'oxydant ont été étudiés.

Les résultats obtenus, montrent que sur la base de l'abattement de la DCO, les performances du réacteur torique sont identiques à celles d'un réacteur agité. Concernant les polyphénols, le réacteur torique semble être plus performant que le réacteur agité et cela, quelque soit les conditions hydrodynamiques.

Mots clé : margine, polyphénols, oxydation avancée, réactif de Fenton, peroxyde d'hydrogène, réacteur torique.

Abstract:

In Mediterranean countries, olive mill wastewater OMWW, present an important environmental problem, product thus a huge quantities of effluents.

These effluents can be treated by advanced oxidation processes, allowing degradation (mineralization) of organic molecules and a destruction of toxic components, like polyphenol.

This present work was carried out to test the feasibility of the treatment of olive mill wastewater with Fenton reagent in torus reactor.

The physical-chemical characteristics of OMWW studies show that they are, acid, contain a large amount of suspended substances, charged with organic matter, presence of high concentration of polyphenols and low degree of biodegradability.

In first part, different tests in stirred reactor, have allowed the determination of optimum conditions of olive mill wastewater oxidation.

In second part time, on the basis of optimal conditions obtained, the study of OMWW oxidation was done in torus reactor (2,1litre). In this part, different hydrodynamic parameters such as stirred speed agitation and oxydant injection point have studied.

The obtained results show that on the basis of COD reduction the performances of torus reactor are identical of those of stirred reactor. Regarding polyphenols, the torus reactor seems more than the stirred reactor, and that whatever, the hydrodynamic conditions.

Keywords : olive mill wastewater, polyphenols, advanced oxidation processes, Fenton reagent, peroxide hydrogen, torus reactor.

في بلدان البحر الأبيض المتوسط الميالي؟؟؟رة الناتجة عن معصرات الزيتون (المورج) مشكل بيئي كبير منتجة كميات هائلة من النفايات السائلة

؟؟ه النفايات السائلة يمكن معالجتها بالأكسدة المتقدمة و التي تسمح لنا بتخريب الجزئيات العضوية مثل متعدد الفينولات .

هذا العمل يتركز على معالجة المورج باستعمال محلول فانتون في مفاعل بهندسة دائرية.

الخصائص الفيزيوكيميائية المدروسة للمورج تبين لنا انه حامضي يحتوي على كميات كبيرة من المواد المعقدة الغنية بالمواد العضوية ووجود تركيز كبير من متعدد الفينولات و عامل للتحلل منخفض. في المرحلة الأولى عدة تجارب أولية في المفاعل المثير سمحت لنا بتحديد الشروط المثالية لأكسدة المورج.

المرحلة الثانية على أساس الشروط المثالية المتحصل عليها تمت دراسة أكسدة المورج حيث أجريت في مفاعل دو هندسة دائرية بحجم 2.1 لتر. في هذه المرحلة عدة عوامل هيدرودينامكية مثل: سرعة الإثارة و موقع حقن المؤكسد تم تراستها.

النتائج المتحصل عليها أظهرت لنا انه على أساس انخفاض DCO محاسن المفاعل الدائري مشابه للنتائج المتحصل عليها في المفاعل المثير . أما فيما يخص متعدد الفينولات ,المفاعل الدائري يعتبر أكثر ملائمة من الفاعل المثير, و هذا مهما كانت الشروط الهيدرودينامكية .

الكلمات الدالة: المورج , متعدد الفينولات , الأكسدة المتقدمة , محلول فانتون , ماء مؤكسد, مفاعل دائري.

Sommaire :

Liste d'abréviation	a
Liste des tableaux	b
Liste des figures	d
Introduction générale	f

Chapitre I : Les caractéristiques des margines et leurs traitements

Partie I : Les margines

I. Généralités sur la culture d'olive	1
II. L'extraction d'huile d'olive	1
III. Origine et caractéristiques des margines	3
III.1 .Origine des margines	3
III.2. Caractérisation et composition des margines	4
- Les composés phénoliques	5
IV. Problématique des margines	6

Partie II : Procédés d'épuration et de valorisation des margines

Introduction	9
--------------------	---

Différentes technologies de traitement

V. Procédés thermiques	9
V.1. Evaporation naturelle	9
V.2. Evaporation forcée	10
VI. Procédés biologiques	12
VI.1. Traitement par lagunage	11
VI.2. Traitement aérobie	11
VI.3. Traitement anaérobie	12
VII. Traitements physiques	13
VII.1. Procédés membranaires	13
VII.2. Procédés d'adsorption et biofiltration	13
VIII. Procédés physico-chimiques	13
VIII.1. La coagulation-floculation	14
VIII.2. L'électrocoagulation	14

IX. Traitement par oxydation avancée	15
IX.1. Traitement par oxydation humique	15
IX.2. L'ozonation	15
IX.3. Procédés électrochimiques	16
IX.4. Procédés Fenton	16
X. Procédés combinés	17
X.1. UF/UV/H ₂ O ₂	17
X.2. Combinaison d'oxydation avancée et traitement biologique	17
X.3. Combinaison de la coagulation et l'oxydation avancée	18
X.4. Electrocoagulation combinée à la biométhanisation	18

Procédés de valorisation des margines

XI. Utilisation des margines comme fertilisant	18
XII. Utilisation des margines en compostage	20
XIII. Récupération de quelques composants	20
IVX. Transformation biotechnologique	21
VX. Autres procédés de traitement valorisants	22
Conclusion	23

Chapitre II : Synthèse bibliographique sur les procédés d'oxydation avancée POA

Introduction	24
I. L'oxydation avancée	24
II. Les radicaux hydroxyles	26
II.1. La cinétique de réaction des radicaux <i>HO</i> [•]	27
II.2. Mécanisme de dégradation	27
III. La production des radicaux hydroxyles	28
III.1. Procédés d'ozonation	28
III.1.1. Applications	28
III.1.2. Mécanisme d'oxydation	28
III.1.3. Utilisation du catalyseur en ozonation	31
III.1.3.1. Peroxonation O ₃ /H ₂ O ₂	31
III.1.3.2. O ₃ /catalyseur	31

III.1.4. Les avantages et les inconvénients	29
III.2. Procédés Fenton	30
III.3. Procédés photochimiques	30
III.3.1. Irradiation UV seule	30
III.3.2. Photolyse de l'ozone	30
III.3.2.1. Applications	31
III.3.2.2. Avantages et inconvénients	31
III.3.3. Photolyse d'H ₂ O ₂	31
III.3.3.1. Applications	31
III.3.3.2. Avantages et inconvénients	31
III.3.4. Photo-peroxonation O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	32
III.3.4.1. Applications	32
III.3.4.2. Avantages et inconvénients	32
III.3.5. La photolyse hétérogène	32
III.3.5.1. Applications	33
III.3.5.2. Avantages et inconvénients	33
III.4. Les procédés électrochimiques	33
III.4.1. Applications	34
III.4.2. Avantages et inconvénients	34
III.5. Autres procédés d'oxydation avancée	34
III.5.1. Utilisation des ondes ultrasons	34
III.5.2. Les rayons gammas γ	35
CONCLUSION : Comparaison des POA	36

Chapitre III : Les procédés Fenton

I. Historique de réactif de Fenton	37
II. Généralités sur le réactif de Fenton	37
II.1. Applications	38
II.2. Les avantages et les inconvénients	39
II.3. Généralités sur le peroxyde d'hydrogène et le sel du fer (II)	39
II.3.1. Le peroxyde d'hydrogène	39
II.3.2. Les catalyseurs	41
III. Mécanisme d'oxydation par le réactif de Fenton en solution aqueuse	41
III.1. Principales réactions en l'absence de substrat organique	41

III.1.1. Réaction en milieu acide (pH = 2-3)	42
III.1.2. Réactions en milieu acide dilué (pH>3,5) ou neutre	43
III.1.3. Influence de la présence des composés organiques et inorganiques	43
III.2. Les principales réactions en présence de substrat organique	43
III.3. La cinétique de dégradation des composés organiques	45
IV. Le choix des conditions de mise en œuvre du système Fenton	46
IV.1. Le choix du pH	46
IV.2. Le choix des espèces inorganiques apportées	47
IV.3. Le choix des concentrations des réactifs	47
- Le mode d'ajout des réactifs	47
IV.4. Le temps de réaction	48
V. Autres procédés Fenton	48
V.1. Procédé Electro-Fenton	48
V.2. Procédé Photo-Fenton	49
V.3. Procédé Photo-Electro-Fenton	49

Chapitre IV : Le réacteur torique

Introduction	50
I. Le Réacteur torique	50
I.1. Les avantages du réacteur torique	51
I.2. Travaux antérieurs	51

Partie expérimentale

Chapitre V : Matériel et méthodes

Introduction	53
I. Prélèvement de l'échantillon	53
II. Caractérisation de la margine	55
II.1. Mesure de la couleur	55
II.2. Détermination des matières décantables	55
II.3. Détermination des matières flottantes	55
II.4. Détermination des matières grasses	56
II.5. Détermination des matières en suspension MES	56
II.6. Détermination des matières minérales et matières volatiles	57

II.7. Détermination du pH	57
II.8. Détermination de la conductivité	57
II.9. Mesure de la turbidité	58
II.10. Mesure de la demande chimique en oxygène	58
II.11. Mesure de la demande biochimique en oxygène	59
II.12. Mesure de la concentration des chlorures	59
II.13. Détermination de la teneur en polyphénols totaux	60
III. Appareillage et protocole expérimental	63
III.1. Mise en œuvre de la réaction d'oxydation par le réactif du Fenton dans un réacteur agité fermé	63
III.2. Mise en œuvre de la réaction d'oxydation par le réactif de Fenton dans un réacteur à géométrie torique	63
IV. Suivi expérimental	67

Chapitre VI : Résultats et discussions

I. Les Caractéristiques des margines étudiées	70
II. Essais d'oxydation des margines dans un réacteur agité	72
II.1. Le choix du pH	72
II.2. Essais préliminaires de l'oxydation des margines par le peroxyde d'hydrogène seul	72
II.3. Oxydation des margines par le réactif de Fenton	75
II.4. Influence du rapport molaire $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$	80
II.5. Influence de la dose de peroxyde d'hydrogène	83
III. Mise en œuvre de l'oxydation des margines dans le réacteur torique	85
III.1. Influence de la vitesse d'agitation	85
III.2. Influence du point d'injection du peroxyde d'hydrogène	88
III.3. Etude de la biodégradabilité des margines après traitement	90

Conclusion générale

Références bibliographiques

Annexes

Liste des abréviations

HO^{\bullet}	Radicaux hydroxyles
BC	Bande de conduction d'un semi-conducteur
BHA	Butylhydroxyanisol
BI	Bande interdite d'un semi-conducteur
BV	Bande de valence d'un semi-conducteur
CPG/SM	Chromatographie gazeuse/spectroscopie de masse
DBO	Demande biochimique en oxygène
DCO	Demande chimique en oxygène
e^{-}	Electron
EDTA	éthylène diamine tetra-acétate
ELL	Extraction liquide-liquide
ENH	Electrode normale d'hydrogène
h^{+}	Trou dans un semi-conducteur
H_2O_2	Peroxyde d'hydrogène
HPLC-SM-SM	Chromatographie à haute performance/spectroscopie de masse/spectroscopie de masse
Ir	Iridium
LDL	Lipoprotéines légères
M.G	Matière grasses
MES	Matière en suspension
MMS	Matière minérale en suspension
MVS	Matière volatile en suspension
O_3	Ozone
OI	Osmose inverse
POA	Procédés d'oxydation d'avancée
Pt	Platine
PT	Polyphénols totaux
RF	Réactif de Fenton
Ru	Ruthénium
Ta	Tantale
TB	Traitement biologique
Ti	Titane
UF	Ultrafiltration
US	Radiations ultrasons
UV	Rayonnement ultraviolet
XeF	Xenon fluorine
γ	Rayons gammas

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1 : Les principaux composants des margines	4
Tableau I.2: Conséquences environnementales des rejets de margine dans le milieu naturel.....	7
Tableau I.3: Valeurs typiques de la DBO ₅ de diverses industries.....	8

Chapitre V

Tableau V.1: Préparation des dilutions de l'acide gallique pour la réalisation de la courbe standard des polyphénols totaux.....	60
Tableau V.2 : Caractéristiques du réacteur torique.....	65
Tableau V.3 : Coordonnées des positions d'injection par rapport au mobile d'agitation.....	67

Chapitre VI

Tableau VI.1 : Les caractéristiques des margines.....	70
Tableau VI.2 : Valeurs de rapport DBO ₅ /DCO pour différentes vitesses d'agitation dans le réacteur torique.....	91
Tableau VI.3 : Valeurs de rapport DBO ₅ /DCO pour différents points d'injection de peroxyde d'hydrogène.....	92

Annexe I

Tableau I.1 : Composition des eaux de lavage l'olive.....	i
Tableau I.2 : Caractérisation et composition organique et minérale moyenne de margine.....	ii
Tableau I.3: Composition à titre d'orientation de la margine à deux phases.....	ii
Tableau I.4: Traitement aérobie des margines.....	iv
Tableau I.5 : Traitement biologique anaérobie des margines.....	iv
Tableau I.6 : Différents systèmes d'oxydation avancée utilisés pour le traitement des margines.....	v
Tableau I.7 : Traitement des margines par procédés chimique-biologique combinés.....	vi

Annexe II

Tableau II.1 : Potentiel d'oxydoréduction d'agents oxydants en milieu acide, pH=0 et T=25°C.....vii

Tableau II.2 : Les procédés d'oxydation avancée et leurs réactions d'initiation.....viii

Annexe III

Tableau III.1 : Réactions de Fenton.....xiii

Liste des figures

Chapitre I

Figure I-1 : Procédés d'obtention d'huile d'olive.....2

Chapitre IV

Figure IV.1 : Schéma du réacteur torique fermé.....50

Chapitre V

Figure V.1 : Représentation de l'huilerie d'olive de THENIA.....54

Figure V.2 : Organigramme représentant le dosage des polyphénols totaux....62

Figure V.3 : Le réacteur torique fermé utilisé.....65

Figure V.4 : Hélice marine à trois pales.....66

Figure V.5 : Procédure d'analyse de la margine.....69

Chapitre VI

Figure VI.1.a : Elimination de la DCO des margines par oxydation en batch avec le peroxyde d'hydrogène seul.....73

Figure VI.1.b : Elimination des polyphénols par oxydation en batch avec le peroxyde d'hydrogène seul.....74

Figure VI.2.a : Elimination de la DCO des margines par oxydation avec le peroxyde d'hydrogène seul et avec le réactif de Fenton.....76

Figure VI.2.b : Elimination des polyphénols des margines par oxydation chimique avec le peroxyde d'hydrogène seul et avec le réactif de Fenton.....77

Figure VI.3.a : Influence du rapport molaire $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ sur l'élimination de la DCO des margines.....81

Figure VI. 3.b : Influence du rapport molaire $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ sur l'élimination des polyphénols des margines.....82

Figure VI.4.a : Influence de la dose de peroxyde d'hydrogène sur l'élimination de la DCO des margines.....83

Figure VI.4.b : Influence de la dose de peroxyde d'hydrogène sur l'élimination des polyphénols des margines.....84

Figure VI.5.a : Influence de la vitesse d'agitation sur l'élimination de la DCO des margines par oxydation avec le réactif de Fenton dans le réacteur torique..	86
Figure VI.5.b : Influence de la vitesse d'agitation sur l'élimination des polyphénols des margines par oxydation avec le réactif de Fenton dans le réacteur torique.....	87
Figure VI.6.a : Influence du point d'injection de peroxyde d'hydrogène dans le réacteur torique sur l'élimination de la DCO des margines.....	88
Figure VI.6.b : Influence du point d'injection de peroxyde d'hydrogène dans le réacteur torique sur l'élimination des polyphénols des margines.....	89

Annexe I

Figure I.1 : Système de centrifugation à 2 et à 3 phases.....	i
--	---

Figure I.2 : Les principaux polyphénols existants dans les margines.....	iii
---	-----

Annexe II

Figure II-1 : Principaux systèmes d'oxydation avancée.....	vii
---	-----

Annexe III

Figure III.1 : Classification conceptuelle des procédés Fenton.....	x
--	---

Figure III.2 : Schéma réactionnel simplifié du système Photo-Fenton.....	xiii
---	------

Annexe V

Figure V.1 : La courbe d'étalonnage des polyphénols totaux.....	xiv
--	-----

Liste des images

Chapitre V

Image V.1 : Image du réacteur torique utilisé.....	xv
---	----

Chapitre VI

Image VI.1 : Exemple de la couleur des margines avant (A) et après (B) traitement par oxydation.....	xvi
---	-----

Introduction générale

Introduction générale

L'industrie oléicole est une activité importante, concentrée principalement dans les pays du bassin méditerranéen, qui tiennent approximativement 95% de la production mondiale (Tsiouplas et al., 2002), dont 1% produit par l'Algérie en 2001 (International Olive Oil Council, 2001).

Comme toutes les industries agro-alimentaires, l'opération d'extraction nécessite des grandes quantités d'eau. Par conséquent, cette industrie engendre des quantités importantes de déchets solides (**grignons d'olive**) et liquides (**des margines**) estimés à environ 3 millions de m³/an (Zenjari et al., 2006). Selon le procédé utilisé, la quantité de margine produite peut atteindre des valeurs supérieures à 1 litre/kg d'olive (Martinez-Garcia et al., 2006).

Généralement ces eaux rejetées, très chargées en matière organique et en polyphénols, peuvent poser de sérieux dégâts de pollution des eaux de surface, de la faune, de la flore et de la microflore des cours d'eau et du sol. D'autre part, la présence des polyphénols caractérisés par un effet antibactérien et phytotoxique, peut inhiber le traitement biologique.

Pour éliminer ou réduire la pollution causée par les margines, plusieurs techniques physique, physico-chimique, d'oxydation avancée, biologique, traitement valorisant..., ont été développées et utilisées. Certaines de ces techniques ne permettent pas d'éliminer la totalité de la pollution, d'autres sont souvent coûteuses ou génèrent une pollution secondaire qui nécessite un autre traitement postérieur.

Parmi les procédés qui permettent de réduire la DCO et les polyphénols présents dans les effluents, tels que les margines, les procédés d'oxydation avancée par le réactif de Fenton (H₂O₂/Fe²⁺), qui produisent des entités très réactifs tels que *les radicaux hydroxyles HO[•]*. Ces procédés d'oxydation avancée permettent de décomposer les molécules les plus récalcitrantes en molécules biologiquement dégradables ou en composés minéraux tels que le H₂O et CO₂.

C'est dans ce contexte, que notre contribution fera l'objet d'étudier d'une part, l'oxydation des margines par le réactif de Fenton, et d'autre part, l'utilisation d'une nouvelle configuration de réacteur à géométrie torique pour la mise en œuvre de cette opération de traitement par oxydation.

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

1- Partie théorique : se divise en quatre chapitres :

✚ Chapitre I: a porté sur quelques données bibliographiques concernant la production des margines, l'évaluation de leur problématique et les différents procédés de traitement et de valorisation de ces effluents.

✚ Chapitre II : présentation des différentes techniques d'oxydation avancée POA.

✚ Chapitre III : synthèse bibliographique sur l'historique du réactif de Fenton, avantages et inconvénients, cinétique d'oxydation et mécanisme de dégradation...

✚ Chapitre IV : présentation des différents travaux antérieurs sur l'utilisation du réacteur torique.

2- Partie expérimentale : cette partie est divisée en deux chapitres :

✚ Chapitre V : consacré aux différentes méthodes expérimentales employées au cours de cette étude et le matériel et les méthodes analytiques utilisés.

✚ Chapitre VI : a été consacré à la présentation et l'interprétation des résultats expérimentaux de l'oxydation par le réactif de Fenton obtenus.

A la fin, le mémoire se termine par une conclusion générale.

Partie théorique

Chapitre I :

Les caractéristiques des margines et leurs traitements

Partie I : Les margines

I. GENERALITES SUR LA CULTURE D'OLIVE

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

En revanche cette industrie génère des quantités importantes d'effluent liquide (**margines**), qui présente un véritable problème environnemental. Dans ce chapitre, nous avons rassemblé les caractéristiques et les principaux travaux contenus dans la bibliographie relatifs aux techniques de traitement et de valorisation de ce rejet.

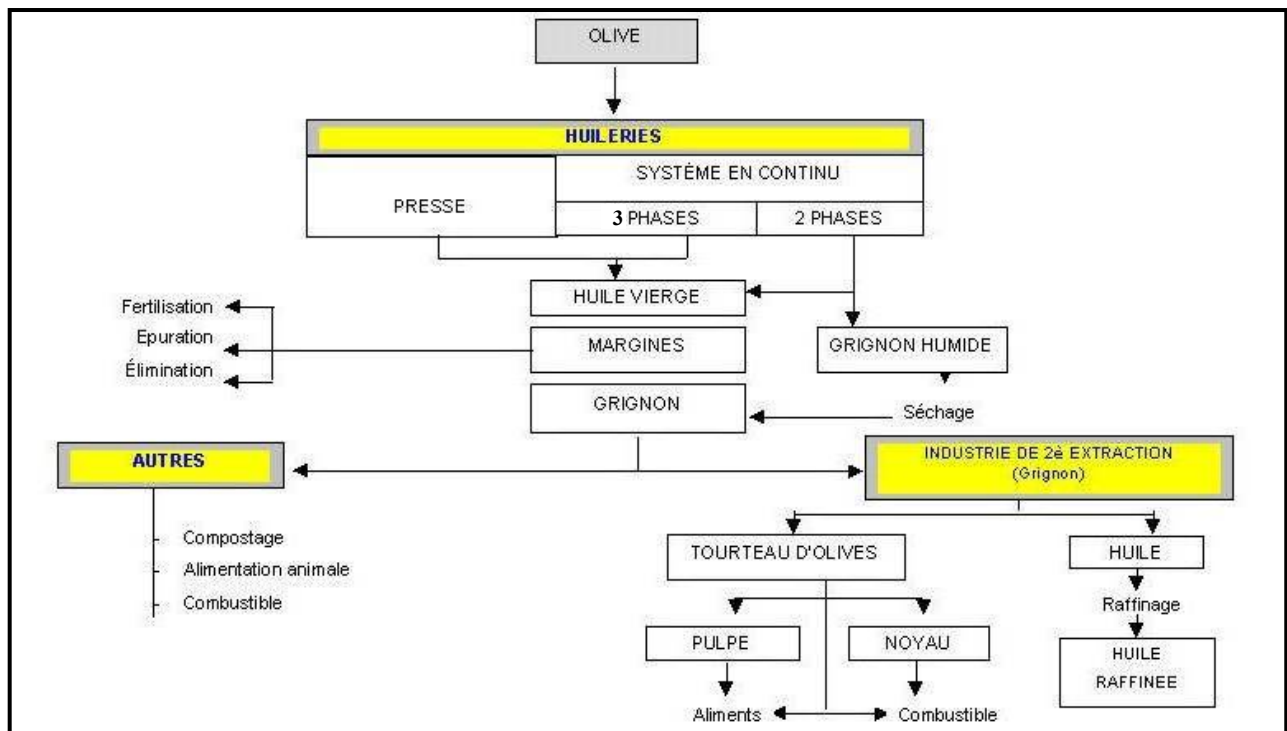
II. L'EXTRACTION D'HUILE D'OLIVE

Le traitement des olives en vue de l'extraction de l'huile peut se faire par des moyens mécaniques (par pression ou centrifugation). Les opérations de base sont les suivantes :

- 1. Opérations de réception :** sont les opérations préliminaires de nettoyage et de lavage des olives (éliminer des impuretés adhérentes à l'olive), et de stockage et qui ont pour objectif de préparer les olives pour la suite de procédé.

- 2. Opérations de broyage et d'extraction :**
 - le broyage: vise à faire éclater la drupe pulpeuse gorgée d'huile, le concassage du noyau et l'écrasement de l'amande contenu. Le broyage s'effectue à l'aide des moulins en pierre (traditionnel) de marteaux ou disques (installations modernes).
 - Le malaxage : permet de donner à la pâte une bonne régularité et homogénéité. Cette étape se fait à température appropriée qui favorise la séparation d'huile.
 - L'extraction ou séparation des phases, grasse (huile), solide (grignons) et aqueuse (eau de végétation) : cette étape nécessite l'addition de l'eau chaude.

Les systèmes de séparation utilisés sont trois : système discontinu de pression, système continu à 3 phases et à 2 phases (figure I.1).



**Figure I.1 : Procédés d'obtention d'huile d'olive
(Centre d'Activités Régionales pour la Production Propre, 2000)**

Le système par pression c'est l'unique procédé traditionnel d'obtention d'huile d'olive, utilisé depuis 20 à 30 ans. Les systèmes en continu à 3 et 2 phases sont les plus récents, ils utilisent des centrifugeuses pour la séparation de la pâte.

Dans le système à 3 phases, la quantité d'eau ajoutée dans le malaxeur est supérieure à celle du système traditionnel (entre 80 -100 l/100kg d'olive), et la production des margines est très importante (Martinez-Garcia et al., 2006). Pour le système écologique à 2 phases, il ne nécessite pas d'ajout d'eau pour le processus d'extraction mais il y a génération de grignon humide (Centre d'Activités Régionales pour la Production Propre, 2000). Dans les deux cas, le grignon contient des polyphénols (Martinez-Garcia et al., 2006). La figure I.1 (annexe I) présente un bilan comparatif des deux systèmes continus.

III. ORIGINE ET CARACTERISTIQUES DES MARGINES

III.1 .Origine des margines

Comme le présente la figure I.1, lors du processus de production d'huile d'olive deux sous produits sont ainsi engendrés :

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

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

- Eaux de lavage du fruit : la quantité utilisée varie entre 80 et 120 litre par tonne d'olive et qui dépend du type de produit qui arrive de la campagne. Elles sont constituées de particules de poussière ou de terre, ainsi que des petites quantités de matière grasse (MG) issus du fruit plus au moins abîmés (tableau I.1, annexe I). Ces eaux sont facilement recyclables par simple opération de décantation et/ou de filtrage en raison de leur faible contenu organique (**Centre d'Activités Régionales pour la Production Propre, 2000**).
- Eaux de rinçage des trémies de stockage.
- Eaux de végétation de l'olive elle même, tel que, 40 à 50 % d'eau provient du fruit d'olive (**Nefzaoui, 1991**).
- Eaux de nettoyage d'huile : se sont les eaux issues de la dernière centrifugation de l'huile où on ajoute des proportions d'eau chaude. Elles représentent l'ensemble des déchets aqueux contenu dans l'huile d'extraction et de l'eau chaude ajoutée. Ce déchet est incorporé traditionnellement au déchet liquide généré lors de l'extraction dans le premier pressoir ou le premier décanteur et l'ensemble constituant la margine. Dans les huileries fonctionnant avec le système continu à 2 phases, ces eaux constituent le seul déchet liquide existant, étant donné qu'il n'y a pas production de margine au cours de l'extraction.
- Eaux ajoutées au cours du malaxage.

III.2. Caractérisation et composition des margines

A l'origine, la margine est un liquide de couleur brune rougeâtre, qui se transforme en margine de couleur noir, nauséabond, d'aspect trouble et une odeur spécifique d'huile d'olive. Elle est caractérisée par un pH acide et une très grande conductivité électrique. Sa couleur noir est due à la présence des polyphénols (**Khoufi et al., 2007; Bazoti et al., 2006**). La margine peut être considérée comme un complexe chargé en matières organique et minérale. Sa composition massique est de 83 à 94% d'eau, 4 à 16% de matières organiques et 0,4 à 2,5% de sels minéraux. La fraction organique contient 2 à 15 % de composés phénoliques ce qui correspond à une concentration de 10 g/l (**Noubih et al., 2007**). La demande chimique en oxygène (DCO), la demande biochimique en oxygène (DBO₅) et les solides en suspension (SS) sont, respectivement, de 50 à 200 g d'O₂/l, 12 à 60 g d'O₂/l et 40 à 150 g/l (**Panizza et Cerisola., 2006**).

La charge organique est due, principalement, à la présence des macromolécules tel que : les polysaccharoses, les lipides, les protéines et un nombre de molécules aromatiques monocycliques et polymériques (**Panizza et Cerisola., 2006**). En plus des tanins, poly-alcools, pectines (**De Marco et al., 2007**), de l'huile résiduelle (**Office National des Produits Oléicoles du Centres, 1997**) et acides organiques carbohydrates (**Moreno-Castilla, 2001**). La présence des sels de potassium, magnésium, phosphate (**Arienzo et Copasso., 2000**), carbonate, sodium (**Moreno-Castilla., 2001**), calcium et le fer (**Office National des Produits Oléicoles du Centres, 1997**) est responsable de la charge minérale. Le tableau I.1 présente les principaux composants des margines.

Tableau I.1 : Les principaux composants des margines (Nefzaoui, 1991)

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

Le tableau I.2 (annexe I) donne les caractéristiques et la composition moyenne selon les données recueillies dans la bibliographie des margines issues par le système traditionnel et le système en continu à 3 phases.

La majorité des composés organiques présents dans la margine rentre dans la composition chimique du fruit. Lors de l'extraction d'huile, ces composés se distribuent entre la partie solide du noyau, l'huile et l'eau de végétation (**Bianchi, 1999**).

Le fruit d'olive est très riche en composés phénoliques, mais seulement 2% du contenu total du fruit passe dans la phase huileuse, et le reste se trouve dans la phase liquide (approximativement 53%) et dans le grignon (résidu sec 45%) (**Rodis et al., 2002**).

Les margines issus des huileries fonctionnant avec le système continu à 2 phases, sont caractérisées par une composition différente (tableau I.3, annexe I). Quant à la DCO de ces eaux, des études effectuées dans des installations industrielles apportent des valeurs entre 11,17 g/kg (système à 2 phases) et 12,91 g/kg (système de pression) (**Centre d'Activités Régionales pour la Production Propre, 2000**). La matière organique contenue dans ces effluents est 30 fois plus faible que celles résultant du système à 3 phases (**Pelillo et al., 2006**).

- Les composés phénoliques

La richesse des margines en *polyphénols*, de nature humique (**Hamdi et Garcia., 1991**), plus grande que celle de la phase huileuse, résulte des propriétés amphiphiles, mais essentiellement hydrophiles de ces composés (**Graille, 2003 ; Léger, 1999**). L'analyse par chromatographie gazeuse associée à la spectroscopie de masse (CPG/SM) des extraits de différents échantillons de margine a permis d'identifier une grande variété de composés phénoliques dont plusieurs ont été identifiés pour la première fois (**Belaid et al., 2002**). La composition phénolique des margines a été étudiée dans différents travaux récents (**De Marco et al., 2007 ; Obied et al., 2005b**). **Servili et al., (1999)** qui ont montré que la composition phénolique est très différente que celle du fruit d'olive, tel que les margines contenant une concentration élevée d'hydroxytyrosol et dialdéhyde formé de décarboxyméthyle oleuropeinglycon. Cette fraction phénolique est caractérisée par une grande complexité, celle-ci a été démontré par **Bianco et al., (2003)** qui ont identifié en utilisant la HPLC-SM-SM 20 biphénols. D'autres chercheurs, tels que, **Lasage et al., (2001)** et **Sayadi et al., (2000)** ont identifié plusieurs composés phénoliques des margines, en incluant les dérivés suivants (figure I.2, annexe I):

- d'acide cinnamique : acide caféique, acide coumarique et acide férulique.
- des dérivés d'acide benzoïque : acide protocatechique, p-hydroxybenzoïque, acide gallique et acide vanillique.

➤ Dérivés β -3,4-dihydroxyphényl éthanol : p-tyrosol et hydroxytyrosol.

Parmi les composés phénoliques existant dans les margines on cite aussi : acide syringique, vanillin (**Noubih et al., 2007**), acide phénylacétique et catéchine (**Sayadi et al., 2000**).

Ces polyphénols participent à la stabilité de l'huile (comme le tocophérols), soit par le piégeage des radicaux libres, soit par chélation ou en auto-oxydation des métaux de transition comme l'ions ferreux Fe^{2+} (**Graille, 2003**). Se sont des antioxydants primaires et radicalaires qui pourraient exercer une protection contre l'oxydation des lipoprotéines légères (LDL). L'activité anti-oxydante spécifique d'un extrait de margine est de 0,71 AA à 234 nm (**Léger, 1999**). **Atanassova et al., (2005)** ont trouvé que cette activité est très élevée pour les margines issues d'un système à 3 phases comparativement à celle d'un systèmes à 2 phases.

D'une manière générale, les caractéristiques physico-chimiques, et la teneur en polyphénols des margines dépendent essentiellement de :

- la variété et du degré de maturité des fruits (**Khoufi et al., 2006**);
- des conditions climatiques et de culture d'olivier (**De Marco et al., 2007 ; Khoufi et al., 2006**) ;
- la période de moisson (récolte) (**Roig et al., 2006**) ;
- le temps de conservation (durée de stockage avant l'extraction) (**Khoufi et al., 2006 ; Bazoti et al., 2006**) ;
- aux techniques d'extraction utilisées (procédés technologiques) (**Khoufi et al., 2006**).

IV. PROBLEMATIQUE DES MARGINES

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

1. Le pH : qui est la première cause directe de la mort des poissons, lorsque la margine est déversée dans les lits des fleuves (**Centre d'Activités Régionales pour la Production Propre, 2000**).
2. Le contenu organique qui contribue à la consommation de l'oxygène dissous (**Centre d'Activités Régionales pour la Production Propre, 2000**) et empêche les eaux d'auto-épurer, et la pollution peut s'étendre sur de très longues distances (**Benyahia et Zein, 2003**).

3. 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 (**Centre d'Activités Régionales pour la Production Propre, 2000**). Les acides gras et leurs dérivés inhibent les bactéries sporulées de sol (**Nefzaoui, 1991**).
4. La présence des composés phénoliques inhibe le développement des micro-organismes aussi bien en présence et en absence d'oxygène (**Nefzaoui, 1991**). Ces substances, ont un effet phytotoxique et une activité antimicrobienne (**Khoufi et al., 2007 ; Khoufi et al., 2007**) et présentent un faible niveau de biodégradabilité. Pour ces raisons, les traitements biologiques ne peuvent pas être appliqués pour ce type d'effluent (**Pharm Minh et al., 2006**).

Le tableau I.2, résume les conséquences de ces rejets non seulement sur l'environnement, mais aussi au niveau des stations d'épuration et égouts.

**Tableau I.2: Conséquences environnementales des rejets de margine
dans le milieu naturel**

	Cause	Effet	Référence
Sols	- composés phénoliques - acidité - huiles et matières grasses - MES	- sols obturés et suffoqués - mauvaise odeur - pollution de l'aquifère - coloration des eaux naturelles - effet phytotoxique sur la population microbienne	Kestioğlua et al., 2005 Bousdira, 2004 Kestioğlua et al., 2005 Kestioğlua et al., 2005 Amirante et Di Renzo., 1991
Espèces aquatiques	- matières organiques - huile et MG - MES - composés phénoliques	- augmentation de la demande en O ₂ - formations des croûtes - dégradation de l'esthétique - toxicité de la microflore	Bousdira, 2004 Bousdira, 2004 Bousdira, 2004 Office National des Produits Oléicoles du Centres, 1997
Egouts	- acidité - MES	- la corrosion des matériaux - destruction de l'écoulement - putréfaction	Bousdira, 2004
Station d'épuration des eaux usées	- acidité - MES - huile et matière grasse - matières organiques - polyphénols	- perturbation persistances de l'activité des boues - perturbation de l'activité des digesteurs des boues à cause de l'aspect saisonnier	Bousdira, 2004

Cette dégradation de l'environnement causée par les margines est due à :

- l'industrialisation de l'agriculture qui est provoquée par l'augmentation de la production universelle d'huile d'olive (**Kapellakis et al., 2006**).
- la conversion du processus traditionnel en processus modernes (**Kapellakis et al., 2006**), tel que les volumes rejetés sont devenus plus grands (0,6 m³/t pour les moulins classiques et environ 1,7 m³/t pour les moulins de centrifugation à 3 phases (**Pharm Minh et al., 2006**)).
- la dispersion des moulins qui résulte une expansion des sources de pollution (**Kapellakis et al., 2006**).
- le caractère saisonnier de l'industrie d'huile d'olive qui se situe entre les mois de décembre et mars (**Mantzavinos et Kalogerakis., 2005 ; Gotsi et al., 2005**).

En terme de DBO₅, le tableau I.3 montre des valeurs typiques de différentes industries. **Lanciotti et al, (2005)** indiquent que la charge polluante des margines est 200 à 400 fois plus grande que les eaux urbaines. **Sabbah et al., (2004)** montrent qu'elles sont 100 à 150 fois plus chargées en matière organique que les eaux usées domestiques ordinaires.

A titre d'exemple, la région de Provence Alpes Côte d'Azur possède 90 moulins à l'huile produisant 1100 à 1200 t d'huile d'olive, ce qui est équivalent à la pollution rejetée par une ville de 100 000 à 120 000 habitants (**Cadillon et Jean-Claude**).

**Tableau I.3: Valeurs typiques de la DBO₅ de diverses industries
(Centre d'Activités Régionales pour la Production Propre, 2000)**

Industrie	DBO ₅ (g/l)
- de l'huile	60
- de l'alcool	20
- de lait	3
- des abattoirs	2
- du sucre	2
- du tannage	2

Partie II : Procédés d'épuration et de valorisation des margines

INTRODUCTION

En tenant compte de la qualité et de la quantité des substances que contiennent les margines, leur haut pouvoir polluant et leur volume généré annuellement, les traitements simples ne sont pas suffisants pour s'assurer de leur opération, ce qui obligent de mener à une gestion adéquate pour prévenir de leur impact négatif sur l'environnement.

A partir des années soixante-dix, ces effluents ont été l'objet d'une grande attention de la part des institutions scientifiques, des entreprises et des organismes publics. Le but commun est d'étudier et de proposer les meilleures stratégies et technologies de minimisation, de valorisation ou d'élimination.

Il existe plus de 20 procédés applicables au traitement des margines. Il s'agit dans la plupart des cas d'opérations élémentaires ou combinées testées en laboratoire ou dans une installation pilote sans projection industrielle ultérieure. Leur valorisation, a fait l'objet de plusieurs études, certaines d'entre elles sont encore au stade d'expérimentation.

Différentes technologies de traitement

V. PROCÉDES THERMIQUES

Les procédés thermiques tel que : l'incinération et la concentration par évaporation (**Vitolo et al., 1999**) peuvent être utilisés pour le traitement des margines, en se basant sur l'évaporation de ces effluents, soit d'une façon naturelle dans des bassins sous l'action du soleil et du vent, soit par l'utilisation de l'effet thermique (**Centre d'Activités Régionales pour la Production Propre, 2000**).

V.1. Evaporation naturelle

Cette méthode a été la première utilisée en Espagne par la direction générale de l'environnement en 1980. Elle consiste à accumuler les margines dans des bassins de profondeur variant entre 60 et 70 cm (**Centre d'Activités Régionales pour la Production Propre, 2000**). C'est le mode d'élimination le moins coûteux dans des conditions favorables pour les pays

méditerranéens. En Tunisie des étangs de grande dimension ont été construits, et dans la province de Jean (Espagne) il y'a 998 bassins d'une superficie totale occupée de 250 ha et d'une capacité de 2,5 millions de m³. A Cordoba, 369 bassins d'une superficie de 62 ha et d'une capacité de 0,9 million de m³ sont utilisés (**Centre d'Activités Régionales pour la Production Propre, 2000**). **Zalaghi et al., (2005)** ont proposé de construire des petits bassins d'évaporation sur place pour chaque huilerie traditionnelle parmi les 141 qui se situent dans la commune rurale de Ain Médiouna, Maroc. Le processus d'évaporation naturelle nécessitent des grandes surfaces et posent le problème d'infiltration dans le sol, la prolifération des bactéries, d'insectes et le dégagement des mauvaises odeurs. En plus, la formation d'une couche huileuse sur la surface du bassin peut limiter l'évaporation jusqu'à 50% et les boues de fond rendent la vidange difficile. Lors de l'évaporation il y a production d'un autre rejet qui est le concentrât qui peut être utiliser en compostage (**Paredes et al., 2002**), comme un carburant (**Vitolo et al., 1999**) ou comme un additif pour le développement des matériaux de construction (**Roig et al., 2006**).

L'avantage de ces procédés c'est qu'on peut avoir une auto-épuration capable de réduire la DBO de la moitié en 2 mois (**Centre d'Activités Régionales pour la Production Propre, 2000**). Mais le processus de dégradation n'est que partiel, ce qui entraîne l'accumulation et la concentration de la majeure partie de la matière organique présente (**Rober et al., 1999**). Le problème d'émission de mauvaise odeur a été résolu par l'apport de lait de chaux (**Le Verge, 2005**).

V.2. Evaporation forcée

Parmi les procédés d'évaporation forcée, c'est l'incinération. Un travail dans cet axe est déjà fait pour évaporer des margines à environ 80-90 % du volume initial. Après la séparation des produits obtenus, les vapeurs condensées (phase aqueuse) qui ne contiennent pas des polyphénols, peuvent être traitées par les processus biologiques, par contre, le résidu qui présente 98% de la charge organique est concentré et peut être utilisé comme un combustible (**Vitolo et al., 1999**). Du point de vu économique, ces procédés sont coûteux et ne résolvent pas bien, non seulement le problème des sédiments de fond, mais aussi les émissions atmosphériques, et en plus les coûts de maintenances sont élevés (**Centre d'Activités Régionales pour la Production Propre, 2000**).

VI. PROCEDES BIOLOGIQUES

Plusieurs systèmes de traitement basés sur le lagunage ou d'autres procédés biologiques faisant appel à des micro-organismes aérobies (bactéries et champignons) et anaérobies, ont été examinés pour réduire la pollution causée par les margines. Parmi ces techniques, peu sont applicables à l'échelle industrielle à cause de leurs coûts élevés. D'autre part, la présence des polyphénols à des grandes concentrations et leur action antimicrobienne, interfèrent avec l'application de ces procédés (Khoufi et al., 2007; Pharm Minh et al., 2006). Plusieurs travaux font par : Quaratino et al., (2007) ; Ahmadi et al., (2006) ; D'Annibale et al., (2006) ; Marques , (2001) ; Mantzavinos et Kalogerakis (2005) ; Hamdi et Garcia., (1991) ont montré que le traitement biologique, en utilisant différents micro-organismes (*Phanerocheate Chrysosporium*, *Loofa immobilisée*, *White-Rot*, *Panus Tigrinus*, *d'aspergillus niger...*) a permis d'avoir des bons abattements en terme de DCO et polyphénols.

VI.1. Traitement par lagunage

Le lagunage est un traitement biologique basé sur la collection temporaire des effluents dans des bassins situés en aval. Cette technique a été utilisée dans une huilerie située à proximité de Fès (Maroc), pour réduire la charge en matière organique et en polyphénols des margines, avant qu'elles soient déversées dans le milieu naturel de Oued Sebdu (Benyahia et Zein., 2003).

VI.2. Traitement aérobie

Ces effluents doivent être dilués plusieurs fois (70 à 100 fois) avant de procéder à un traitement biologique aérobie et peuvent être traités efficacement seulement pour des concentrations en DCO de l'ordre de 1g/l. Ce mode de traitement est utilisé comme une étape de prétraitement pour améliorer la digestion anaérobie des margines, dont le but est de réduire la teneur en polyphénols et leur toxicité associée (Mantzavinos et Kalogerakis., 2005).

Il existe des microorganismes aérobies (bactéries et champignons) qui peuvent dégrader en totalité les composés polyaromatiques complexes et de hauts poids moléculaires, comme les lignines, les tanins et les polyphénols (Rober et al., 1999). Mantzavinos et Kalogerakis., (2005) ont étudié l'effet du prétraitement aérobie, utilisant différentes cultures avant la digestion anaérobie. Ils ont trouvé que la vitesse de dégradation anaérobie avec prétraitement est environ 2,5 à 4,5 plus grande que la dégradation anaérobie sans prétraitement. Ce prétraitement aérobie a

permis de réduire respectivement la DCO, la concentration des polyphénols et la toxicité d'environ : 63 à 75%, 65 à 95% et 59 à 87% pour les différentes cultures utilisées. Dans une autre étude, **Fountoulak et al., (2002)** ont trouvé que le prétraitement aérobie par *Pleurotus Ostreatus* est capable d'améliorer les performances de la digestion anaérobie qui le suit.

Ce traitement biologique aérobie peut se faire par une culture d'*Aspergillus Terreux*. Les vitesses d'élimination de la DCO sont de 126 mg/l.h durant 24 h, et 77,3 mg/l.h durant 72 h pour une DCO initiale de 43,35 g d'O₂/l (**Garrido Hoyos et al., 2002**). **Hafidi et al., (2004)** ont traité les margines par des micro-organismes du sol et par des levures à pH acide. Seules les levures s'adaptent au pH acide des margines. La réduction de la DCO de 22,47 et 58,77%, respectivement à pH initial, en présence de levures et à pH neutralisé. En terme de polyphénols, les abattements sont : 29, 57 et 60%, respectivement. Le tableau I.4 (annexe I), présente différents travaux du traitement aérobie des margines.

L'inconvénient de l'utilisation des dispositifs aérobies se heurte au coût élevé de la construction et l'exploitation des installations (**Rober et al., 1999**) et les temps requis sont élevés, entre 15 et 25 jours se qui augmente le temps de stockage (**Lanciotti et al., 2005**).

VI.3. Traitement anaérobie

Le traitement anaérobie peut être aussi utilisé pour le traitement des margines, tel qu'il demande peu d'énergie et produit peu de rejets que le traitement biologique aérobie. Le compost produit est utilisable pour l'agriculture, ce qui diminue le coût supplémentaire de traitement des boues. Les digesteurs anaérobies peuvent être facilement redémarré après plusieurs mois de fermeture des moulins. Les métabolites produits sont : le gaz carbonique, le méthane et de l'eau. Dans ce mode de traitement, ils utilisent des réacteurs clôt qui occupent nettement moins d'espace au sol que les stations d'épuration classiques. Mais ces dispositifs nécessitent souvent une épuration aérobie complémentaire (**Rober et al., 1999**). **Ergüder et al., (2000)** ont trouvé dans une étude de traitement anaérobie des margines que le taux de réduction de la DCO est élevé (85,4 à 93,4 %), et le traitement d'un litre de margine permet de produire 57,1 ± 1,51 litre de gaz de méthane. Le tableau I.5 (annexe I) regroupe les résultats de quelques études de traitement anaérobie.

VII. TRAITEMENTS PHYSIQUES

VII.1. Procédés membranaires

Dans le cas du traitement des margines par l'ultrafiltration **UF** et l'osmose inverse **OI**, le courant liquide est déversé directement dans le lit des fleuves, et le courant concentré contient les composants polluants de la marge d'origine.

Récemment, **Dhaouadi et Marrot., (2008)** ont utilisé un bioréacteur équipé d'une membrane d'UF, pour le traitement des margines diluées. Ils ont proposé d'utiliser ce type de traitement en stade de prétraitement pour éliminer les composés phénoliques avant le TB conventionnel.

Ces procédés permettent d'éliminer 100% de la DCO initiale. En revanche, ils nécessitent un prétraitement, une demande énergétique élevée d'où un coût élevé de l'ensemble du procédé (**Centre d'Activités Régionales pour la Production Propre, 2000**), et l'altération rapide des membranes utilisées (**Drouiche et al., 2004 ; Mameri et al., 2000**).

VII.2. Procédés d'adsorption et biofiltration

Dans le cas des margines, le principal objectif de l'adsorption est celui de biodégrader les composés organiques ayant des effets bactéricides, inhibiteurs ou colorants. Dans la biofiltration, le filtre sert en plus de nutriments pour les bactéries donnant lieu à un procédé de dégradation biologique des substances organiques dissoutes (**Centre d'Activités Régionales pour la Production Propre, 2000**).

Galiatsatou et al., (2002) ont effectué une étude permettant l'élimination des composés phénoliques par adsorption sur différents charbons actifs préparés par activation physique à partir du noyau d'olive ou de pulpe d'olive. Les deux charbons préparés par des méthodes différentes, ont permis d'avoir des taux d'élimination des polyphénols de l'ordre de 73 % après 8 h, par contre le maximum d'élimination de la DCO est de 33,65 % pour un temps de 5 h.

L'inconvénient de la biofiltration est le risque d'engorgement du filtre, en plus le pouvoir polluant élevé du concentrât résultant. Pour l'adsorption, le charbon actif utilisé est non réutilisable, mais il peut être employé comme combustible (**Centre d'Activités Régionales pour la Production Propre, 2000**).

VIII. PROCÉDES PHYSICO-CHIMIQUES

VIII.1. La coagulation-floculation

Le prétraitement des margines par coagulation-floculation couplée aux différents matériaux inorganiques et poly-électrolytes organiques est investigué. Le couplage de la chaux ou du sulfate de fer avec des poly-électrolytes cationiques, permet une élimination quantitative de la matière solide en suspension, par contre la réduction de la DCO et des phénols totaux varie respectivement, entre 10-40% et 30-80%. Pour améliorer la dégradation de la matière organique, le coagulant à base de fer est couplé au peroxyde d'hydrogène (réaction de Fenton) ce qui augmente la réduction de la DCO jusqu'à 60% (**Ginos et al., 2006**). **Roig et al., (2006)** ont utilisé l'hydroxyde de calcium et de sulfate d'aluminium pour réduire la DCO de 20 à 30%. Dans une autre étude, **Aktas et al., (2001)** ont proposé le pré-traitement des margines par la chaux pour réduire la pollution. Ce traitement physico-chimique offre une solution partielle et nécessite un traitement secondaire. D'autre part, il produit une grande quantité de déchet qui cause d'autres problèmes environnementaux (**Meyssami et Kasaeian., 2005 ; Sarika et al., 2005**).

VIII.2. L'électrocoagulation

Tezcan et al., (2006) ont étudié la faisabilité du traitement des margines par électrocoagulation en utilisant des électrodes en fer ou aluminium avec addition de H₂O₂ et de chlorure polyaluminium (PAC) comme aide coagulant. Pour une DCO initiale de 45 g/l, les taux de réduction obtenus varient entre 62 et 86% pour la DCO, par contre la turbidité et les graisses ont été totalement éliminées après 3 heures de traitement. En absence de l'aide coagulant, cette technique n'est pas efficace. Cette méthode peut être utilisée comme une étape de prétraitement avant les processus de traitement anaérobie. **Khoufi et al., (2007)** ont trouvé en utilisant cette méthode comme prétraitement que les composés phénoliques des margines ont été polymérisés puis sédimentés. Le rapport DBO₅/DCO est augmenté de 0,33 jusqu'à 0,58. L'étape de sédimentation a permis d'éliminer, respectivement de 76,2 ; 75 ; 71 ; 43 et 90% de composés phénoliques, de turbidité, de solides en suspension, de DCO et de couleur après 3 jours. **Israilides et al., (1997)** ont investigué l'électrocoagulation des margines par l'utilisation d'une anode en Titane-Platine (Ti-Pt) et ont enregistré une réduction de 93% de la DCO après 600 mn de traitement.

IX. TRAITEMENT D'OXYDATION AVANCEE

IX.1. Traitement par oxydation humide

Dans ce cas, les composés difficilement biodégradables ou non biodégradables sont transformés en fragments biodégradables. Pour améliorer ce processus, des catalyseurs comme les métaux nobles, peuvent être utilisés sous des conditions de températures et de pression modérées. Cette technique a été investiguée par **Pharm Minh et al., (2006)** 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 fleuves. Toute fois, les désavantages sont dus à la demande énergétique importante qu'exige ce mode de traitement (**Centre d'Activités Régionales pour la Production Propre, 2000**), le coût 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 (**Kestioglua et al., 2005**).

IX.2. L'ozonation

L'ozone est un oxydant puissant, mais il n'est pas capable d'oxyder complètement la charge organique des margines. Plusieurs études (**Beltrán-Heredia et al., 2001 ; Matzavinos et Kalogerakis., 2005**) ont montré que les 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 utilisé comme un prétraitement. Dans une étude comparative, **Cañizares et al., (2007)** ont trouvé que l'ozonation des margines à pH alcalin n'a pas permis d'atteindre une minéralisation complète de la charge organique, tel qu'une concentration significative 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 permettant une réduction de la DCO de 5 à 10% et l'élimination des phénols totaux à 97,5% (**Benitez et al., 1996**).

IX.3. Procédés électrochimiques

Des études ont été menées sur la possibilité de prétraitement des margines afin de réduire les concentrations des phénols et des polyphénols avant de procéder à un traitement biologique. Différents types d'anode ont été utilisés pour le traitement des margines comme : Titane-Tantale-Platine-Iridium (Ti-Ta-Pt-Ir) (**Giannes et al., 2003; Gotsi et al., 2005**), Titane-Platine (Ti-Pt) (**Israilides et al., 1997**), des électrodes spéciales parallèle d'aluminium (**Adhoum et Moncer., 2004**), une anode plate parallèle à base du mélange d'oxydes de Titane et Ruthénium (**Panizza et Carisola., 2006**).

Cañizares et al., (2007) ont étudié l'oxydation par une anode en diamant qui permet d'atteindre une minéralisation complète de la DCO et COT.

Tzagaroulakis et al., (2005) ont montré que le traitement combiné aérobie-anaérobie est 10 fois moins coûteux que le processus d'électro-oxydation.

IX.4. Procédés Fenton

Le procédé Fenton est un procédé convenable au traitement d'une large variété des effluents sans égard de la concentration et de la nature des contaminants. C'est un système économique, caractérisé par sa simplicité et la possibilité d'utiliser des réacteurs agités. **Rivas et al., (2001)** ont fait une étude de traitement des margines diluées par des effluents urbains par le réactif de Fenton et des modèles pseudo-empiriques sont construits. Pour un excès de peroxyde d'hydrogène, le maximum de réduction de la DCO et carbone total après 24 h est, respectivement, de 70 et 55%. Dans un autre travail, en traitant des margines brutes, il a été mis en évidence pour une concentration de Fe^{2+} donnée, l'élimination de la DCO et de COT augmente avec l'augmentation de la concentration de H_2O_2 . Le meilleur taux d'élimination de la DCO est de 70% pour une concentration en H_2O_2 supérieure à 25 Kg/m^3 . Dans ce même travail, le traitement combiné : Fenton-Electrochimique (électrode en diamant) a permis une minéralisation complète de la pollution (**Cañizares et al., 2007**). Ce dernier a aussi été utilisé par **Chen et al., (2002) ; Panizza et al., (2000) ; Khoufi et al., (2006)** et **Israilides et al., (1997)**.

Ces procédés d'oxydation avancée ont été extensivement étudiés pour le traitement des margines (tableau I.6, annexe I).

X. PROCEDES COMBINES

X.1. UF/UV/H₂O₂

La combinaison du processus d'ultrafiltration et d'oxydation avancée a été étudiée par **Drouiche et al., (2004)**. Cette méthode a permis d'atteindre une décoloration complète des margines. Elle est plus efficace que le traitement biologique qui est lent (**Tsioulpas et al., 2002**), ou l'oxydation par H₂O₂ seul qui produit seulement 50 % de décoloration (**Drouiche et al., 2004**).

X.2. Combinaison d'oxydation avancée et traitement biologique

- Le couplage du processus d'oxydation avancée (OA) et le traitement biologique (TB) est faisable pour l'épuration des margines. Le principe est basé sur l'utilisation de l'oxydation avancée en premier stade pour convertir les polluants en intermédiaires qui seront biodégradables par traitement biologique (tableau I.7, annexe I). Dans certains cas, l'oxydation avancée a un effet inverse, telle qu'elle peut provoquer la formation de substances plus toxiques que celles existantes dans les margines brutes. Dans ce cas, on peut faire le couplage inverse : TB/OA ou TB/OA/TB. **Mantzavinos et Kalogerakis., (2005)** ont comparé l'efficacité du traitement par couplage : O₃/T.B.aérobie, T.B.aérobie/O₃, O₃ seul et T.B.aérobie seul. Ils ont constaté que les meilleurs abattements de la DCO ont été obtenus pour les procédés couplés.
- **Khoufi et al., (2006)** ont étudié la faisabilité du procédé combiné Electro-Fenton comme une étape de prétraitement suivie d'un traitement biologique anaérobie. Cette combinaison a permis d'éliminer, respectivement, 66,8 et 66,9 % de polyphénols totaux et de DCO. Le rapport DCO/DBO₅ a été diminué de 5,84 à 2,26.

X.3. Combinaison de la coagulation et l'oxydation avancée

Une étude du procédé combiné coagulation/oxydation avancée a été faite par **Kestioglua et al., (2005)** pour le traitement des margines. Cette étude comprend :

1. l'acidification des margine jusqu'à pH = 2, permettant de réduire 38% de la DCO et 23% de phénols totaux PT.
2. une coagulation à l'aide des sels de fer ou d'aluminium. Les deux coagulants ont donné presque les même résultats : 94-95% de DCO, 90-91% de PT et 99% de solides en suspension.
3. l'effluent résultant a été dilué avec différents rapports. Les dilutions ont été procédées à une adsorption par charbon actif granulé. A la fin de cette étape, la DCO a été diminuée d'une façon importante après 24 h.
4. l'oxydation avancée par les procédés UV/O₃ et UV/H₂O₂. Les deux procédés donnent presque le même taux d'élimination de la DCO et PT (99%).

X.4. Electrocoagulation combinée à la biométhanisation

Le couplage de ces procédés présente une solution adaptée à l'épuration des margines. La biométhanisation permet de transformer la matière organique en substances chimiques diverses en conditions d'anaérobiose. Le prétraitement par électrocoagulation sert à séparer les margines en boues et en liquide biodégradable, et éliminer les polyphénols et certains autres produits toxiques (**Benyahia et Zein., 2003**).

Procédés de valorisation des margines

XI. UTILISATION DES MARGINES COMME FERTILISANT

De nombreux travaux ont été publiés concernant les effets de l'épandage des margines fraîches directement ou après traitement, sur des sols complantés de céréales ou d'autres cultures annuelles (**Di Giovacchino et al., 2002**), de vigne (**Di Giovacchino et al., 2001**) et d'olivier. D'autres travaux ont porté sur l'influence de l'épandage de ces eaux sur la microflore, la faune du sol, et la toxicité à l'égard des plantes ou des micro-organismes (**Di Giovacchino et al., 2002**).

Des expérimentations agronomiques menées avec des doses d'apport conforme aux règles de fertilisation, ont toutes montrée l'effet favorable des margines sur la fertilité des sols (**De Monpezat et Denis., 1999**), car d'une part, elles ne contiennent pas des métaux lourds et des microorganismes pathogènes (**Sierra et al., 2007**), et d'autre part, elles sont riches en éléments minéraux nutritifs (K, N, P, Mg). En plus, comme elles sont constituées de matière organique, elles représentent un excellent substrat pour le développement de la microflore qui permet d'améliorer les propriétés physico-chimiques du sol (**Amirante et Pipitone., 2002**), et dégrader les composés phénoliques après une période de latence liée au pouvoir antimicrobien (**De Monpezat et Denis., 1999**).

Di Giovacchino et al., (2002) ont fait une étude dont le but est de contribuer à la connaissance des effets de l'épandage des margines pendant une longue période sur des sols complantés de maïs (plus de 10 ans) et de vigne (plus de 5 ans). Les résultats obtenus ont montré que, pour les deux sols complantés de maïs et de vigne, la productivité des sols a augmentée. L'emploi des margines à des doses élevées avait permis d'obtenir une biomasse totale supérieure de 30 à 40 % que celle obtenue sur des parcelles témoins.

Différents groupes microbiens ont été dénombré durant un suivi de six mois d'épandage de margine sur une semée des grains de maïs. La margine a servi comme un substrat pour la flore mésophile totale. Ce qui a induit à une multiplication importante des champignons et des levures (**El Hassani et al., 2005**).

L'utilisation des margines comme fertilisant n'est pas sans inconvénients pour le sol et sa composition, tel que: l'acidité et la salinité élevées, accumulation des lipides, des acides organiques et les composés et phénoliques (**Nefzaoui, 1991**). Les composés phénoliques se comportent comme des herbicides et phyto-toxiques, qui altèrent le cycle d'azote en changeant l'activité microbienne du sol et contaminant les eaux de surface (**Sierra et al., 2007**). **Sierra et al., (2007)** ont proposé de ne pas dépasser des vitesses d'application de 180 m³/ha.an pour éviter le problème de salinité et l'accumulation des polyphénols.

XII. UTILISATION DES MARGINES EN COMPOSTAGE

Le compostage est l'une des techniques de recyclage des margines et leur transformation en fertilisant. Les margines sont absorbées sur un substrat solide (déchet lignocellulosique) avant d'être utilisées comme un compost (**Roig et al., 2006**). Donc, ce compost s'obtient principalement par dégradation aérobie-anaérobie de substance organique des résidus solides (margines + résidus agricoles). Afin que ce processus se réalise, il faut prolonger le temps de contact de ces résidus agricoles dans les margines dont le taux en substances organiques et minérales appropriées pour mener à bien le processus d'obtention du compost (**Nefzaoui, 1991**).

Dans un travail de recherche fait par **Zenjari et al., (2006)**, le compostage des margines avec des pailles d'orge en conditions aérobies a permis de réduire la teneur en matière organique de 52 % après 3 mois d'incubation dans des sacs en plastique, et la toxicité devient non détectable. A la fin de la période de maturation, la dégradation des phénols est de l'ordre de 95%.

Roig et al., (2006) ont trouvé que la fertilisation avec des taux élevés d'humidification et sans effets phytotoxiques, a été obtenu par le compostage des margines avec des pailles de blé. **Paredes et al., (2005)** ont trouvé que l'effet positif sur la fertilité du sol augmente avec l'augmentation de la vitesse d'application du compost-margine. D'autre part, ils ont constaté que la salinité du sol augmente avec l'augmentation des doses (au delà de 60 t/ha).

XIII. RECUPERATION DE QUELQUES COMPOSANTS

Les études dans ce domaine sont très récentes et les résultats sont encore à un état embryonnaire. Il s'agit en particulier de la récupération des composés aromatiques et phénoliques et des solutions de glucides (**Nefzaoui, 1991**). Les phénols et les substances antioxydantes sont des composés évaluables, et peuvent être utilisés en industries pharmaceutique et cosmétique (**Roig et al., 2006**). **Briante et al., (2004)** ont proposé l'utilisation d'un bioréacteur pour la production des antioxydants d'une pureté élevée qui sont ensuite convertis en composés pharmacologiques actifs. **Turano et al., (2002)** ont proposé aussi un système intégré de centrifugation-ultrafiltration qui permet la réduction de la pollution et la séparation sélective de quelques produits utilisables (lipides, sucres, polyphénols). **De Marco et al., (2007)** ont fait une étude pour la récupération des biophénols existants dans les margines.

L'extraction liquide-liquide (ELL) a été utilisée pour obtenir un extrait de biophénols. Ces extraits ont été fractionnés par la suite par une extraction liquide-solide. Cette deuxième extraction a été faite en utilisant une colonne C18 en phase renversée, dans le but d'obtenir des composés purifiés dont l'ordre est de déterminer la contribution relative de différents composés en énergie anti-oxydante. D'après la procédure utilisée : 1 litre de margine permet d'obtenir un extrait contenant 1,2 g d'hydroxytyrosol et environ 0,4 g de flavonoïdes, qui peuvent être fractionné en produisant 1 g d'hydroxytyrosol purifié. Les composés aromatiques peuvent être aussi obtenus par distillation sous vide et les arômes sont récupérés par extraction aux solvants (Nefzaoui, 1991). Les extraits phénoliques obtenus ont été comparés aux anti-oxydants de synthèse, les plus connus tel que le BHA à partir des essais de résistance à l'oxydation. Il a été constaté que l'extrait de margine protège l'oxydation d'huile plus efficacement que l'addition du BHA. D'autre part, le coût de production de ces extraits est inférieur à celui des anti-oxydants de synthèse.

IVX. TRANSFORMATION BIOTECHNOLOGIQUE

Plusieurs auteurs ont mis en œuvre les traitements microbiologiques des margines pour la production des bio-polymères comme : le xanthan, le pullulan et le polyhydroxyalkanoates. Par ailleurs, différents microorganismes : *Fungus*, *Pleurotus Ostreatus*, *Bacillus Punilus*, *Yarrowra Lipolytica* ont été testés dans la réduction des polyphénols. Récemment, des margines ont été utilisées comme un substrat pour le développement de l'*Azotobacteri Vinelendii* et leur application en traitement des effluents, afin de les utiliser comme fertilisant (Roig et al., 2006).

Aissam et al., (2002) ont isolé une souche de bactérie appartenant au genre *Pseudomonas*, deux types de champignons (*Penicillium SP* et *Aspergillus Niger*) et 10 espèces de levures dont seulement huit de ces souches de levures ont pu croître sur le milieu à base des margines à 100%. L'utilisation des margines comme bio-médicament est possible en utilisant *P.Leurotus Ostreatus*. Les résultats montrent que l'accroissement de ces microorganismes est effectif dans les margines, dont l'abattement des polyphénols est contrôlé et peut atteindre 70 % sans l'ajout des nutriment et 95% avec ajout (Olivieri et al., 2006).

Un travail fait par **Fakharedine et al., (2005)** a pour objectif d'isoler et sélectionner des souches capables de se développer ou/et d'assimiler les composés phénoliques présents dans les margines pour les valoriser et les traiter.

Les margines peuvent être utilisées comme un milieu de croissance pour la production microbienne de lipase extracellulaire, tel que, des souches de *Geotrichum*, *Rhizopus*, *Rhizopus Oryzae*, *Aspergillus Oryzae*, *Aspergillus Niger*, *Candidra Cylindracea* et *Penicillium Citrinum* sont voilées. Il a été constaté que la souche la plus prometteuse c'est : *Candidra Cylindracea* en présence de faibles quantités de sucre (**D'Annibale et al., 2006**).

Mdaghri et al (2005) ont réalisé un travail de traitement valorisant des margines dans un bioréacteur par des cultures de champignon (*Basidomycetes*). Ces champignons sont des producteurs de plusieurs molécules à intérêt biotechnologique comme les enzymes lignolytiques utilisés en agroalimentaire. Ce biotraitement valorisant a permis de réduire de 73 à 86% de la DCO, de 65 à 82% de la coloration et de 70 à 80% de composés phénoliques.

Ces biomasses produites par fermentation constituées principalement des protéines unicellulaires de haute valeur biologique seront incorporées dans les concentrés pour alimentation des animaux en particulier, des monogastriques (volailles) (**Nafzaoui, 1991**).

La fiabilité économique d'une telle alternative est encore peu sûre et peut donc être envisagée qu'à long terme.

VX. AUTRES PROCEDES DE TRAITEMENT VALORISANTS

- La margine peut être traitée pour obtenir un charbon actif après l'évaporation à différentes températures. L'activation peut se faire chimiquement par KOH et H₂SO₄ ou physiquement par CO₂ à différentes gammes de températures. Les résultats montrent que l'activation chimique par KOH à T=800°C et une atmosphère inerte permet de produire un charbon actif de grande surface spécifique avec des micro, méso et macroporosités plus développées (**Moreno-Castilla et al., 2001**).
- D'autre procédés de valorisation concerne l'utilisation des margines au génie civil. Les principales investigations pour ne pas dire les seules dans ce domaine ont été effectuées en Tunisie (**Nefzaoui, 1991**).

- La concentration des margines à froid (cryoconservation) a été développée en Italie. Ceci consiste à placer les margines après pré-refroidissement dans une colonne cryogénique où la phase liquide du produit est rapidement transformée en cristaux. Les polluants sont alors séparés de l'eau cristallisée pure réutilisable. Le concentrât solide est récupéré pour servir d'autres usages (aliment de bétail fertilisant...) (**Nefzaoui, 1991**).

CONCLUSION

A titre de conclusion sur les procédés de traitement ou de valorisation des margines, nous remarquons que différentes techniques ont été proposées (traitement biologiques, thermique, physicochimique, chimique et électrochimique, valorisation organique et d'autres). Parmi elles, il y a celles qui sont pratiquées jusqu'à maintenant à grande échelle, mais elles ne sont pas efficaces.

La digestion aérobie ou anaérobie est, généralement, lente et présentent beaucoup de problèmes à cause de la présence des composés phénoliques et sels minéraux (**Aggelis et al., 2003 ; Khoufi et al., 2007**). Le co-compostage avec des résidus solides est une nouvelle et bonne méthode du point de vu environnement, mais jusqu'à maintenant le produit final n'est pas commercialisé (**Israilides et al, 1997**).

Pratiquement, les méthodes physico-chimiques donnent une solution partielle et nécessitent un traitement secondaire des rejets (**Meysami et Kasceian., 2005 ; Sarika et al., 2005**). L'incération est très coûteuse et présente l'inconvénient de l'émission des polluants gazeux (**Cliffe et Palumasauad S., 2001**). Les techniques d'UF et OI les plus sophistiquées posent le problème de la production d'un rejet très concentré de polluants (**Drouiche et al., 2004 ; Mameri et al., 2000**) .

Et souvent la mise en place de certains systèmes de gestion ou de traitement exige des investissements et des coûts opérationnels élevés qui ne sont pas à la portée du secteur de l'huilerie, notamment dans des installations de petites capacités (**Centre d'Activités Régionales pour la Production Propre, 2000**).

Chapitre II :

Synthèse bibliographique sur les procédés d'oxydation avancée

INTRODUCTION

Dans l'intention de développer des techniques de traitement rapides, moins onéreuses et plus adaptées aux composés organiques réfractaires ou toxiques que, **les procédés d'oxydation avancée POA (ou AOP advanced oxidation process)** ont vu le jour dès les années 1970. Les POA ont été proposés pour réduire la DCO, la toxicité et l'amélioration de la biodégradabilité des effluents par la modification de la structure des molécules organiques (**Doré, 1989**), qui pourront par la suite subir un traitement biologique (**Chen et al., 2007**) ou les minéraliser totalement (**Zawlotzki Guivarch, 2004**). Durant ces deux dernières décennies, de nombreux procédés d'oxydation avancée ont été étudiés, aussi bien sur le plan de la recherche fondamentale (études des mécanismes réactionnels et études cinétiques), que de la recherche appliquée (études pilotes, évaluation technico-économique) (**Gallard et al., 1999**).

Dans cette partie bibliographique, nous allons présenter les principaux procédés d'oxydation avancée, qui ont été appliqués pour la dépollution de plusieurs eaux usées industrielles, pour bien saisir les différences fondamentales entre eux.

I. L'OXYDATION AVANCEE

Les procédés d'oxydation avancée ont été définis en 1987 par Glaze (**Zhou et Smith., 2001**) comme « des procédés de traitement des eaux à des température et pression ambiantes », dont lesquels les composés organiques, qui sont thermodynamiquement instables en oxydation, sont éliminés (**Pera-Titus et al., 2004**). Ces procédés sont des méthodes efficaces pour atteindre un haut degré d'oxydation (**Brisset et al., 2002**). Leurs avantages sont les suivants :

- Ils sont effectifs pour éliminer les composés organiques résistants et les composés inorganiques (**Zhou et Smith., 2001 ; Mokrini et al., 1997**) ;
- Ils sont capables de minéraliser complètement les contaminants organiques en CO₂, H₂O et sels minéraux (**Badawy et al., 2006 ; Zhou et Smith., 2001**) ;
- Ils sont moins sensibles en présence des toxiques (**Zhou et Smith., 2001**) ;
- Ils produisent des sous produits peu dangereux (**Zhou et Smith., 2001 ; Esplugas et al., 1994**) ;
- Ils ont une vitesse réactionnelle très rapide et sont non sélectifs aux polluants (**Chen et al., 2007**) ;

- Ils peuvent être utilisés comme un prétraitement des eaux usées ou comme un traitement principal (**Balcioglu et al., 2001**).

Le principe commun de ces procédés est de générer directement dans le milieu (*in situ*) d'entités appelées **les radicaux libres** qui sont des intermédiaires radicalaires très réactifs. Ces entités sont :

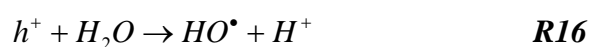
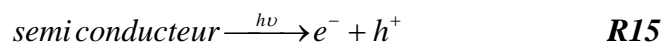
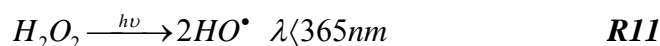
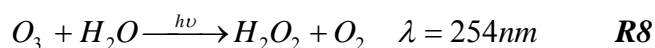
- ❖ Le radical hydroxyle HO^\bullet : le plus réactif ;
- ❖ L'ion radical superoxyde $O_2^{\bullet-}$: assez réactif ;
- ❖ L'ion ozonide $O_3^{\bullet-}$: peu réactif ;
- ❖ Le radical hydroperoxyde HO_2^\bullet : inerte ;
- ❖ Le radical HO_3^\bullet : inerte (**Brisset et al., 2002**).

La production de ces radicaux libres (qui sont des oxydants secondaires) dans le milieu réactionnel se fait par l'activation d'un oxydant primaire disponible (souvent O_3 , H_2O_2) (**Monod, 2005**). Dans la plus part des cas, l'espèce réactive formée, à température ambiante, est **le radical hydroxyle** (**Catalkaya et Kargi., 2007 ; Ormad, 2006**), qui est non sélectif, très réactif, très oxydant (**Faouzi et al., 2006**), et permet d'oxyder voir minéraliser les contaminants organiques en quelques minutes à quelques heures (**Flotron, 2004**). Il réagit généralement au moins un million de fois plus vite que l' O_3 et l' H_2O_2 (**Monod, 2005**). D'une manière générale, on peut classer les procédés d'oxydation avancée selon le type d'activation de l'oxydant primaire (figure II.1, annexe II):

1. Activation chimique : pour les procédés impliquant le couple O_3 / H_2O_2



2. Activation photochimique : cas des procédés basés sur l'irradiation UV couplé aux oxydants O_3 et/ou H_2O_2 , où il implique la photo-catalyse de semi-conducteur, tel que, le dioxyde de titane :



3. Activation catalytique : dans ce cas, on cite les procédés Fenton (H_2O_2 /sel de fer), les procédés d'ozonation catalytique, et les procédés catalytiques à base d'hypochlorite (**Monod, 2005**).

Dans un premier temps, on va présenter les mécanismes réactionnels dans chacun de ces procédés, mais avant ça, on insistera sur la particularité des radicaux hydroxyles HO^\bullet .

II. LES RADICAUX HYDROXYLES

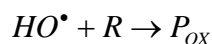
Les radicaux hydroxyles ont été choisis parmi l'ensemble des oxydants les plus puissants susceptibles d'être appliqués à la dépollution des eaux (**Zawlotzki Guivarch, 2004**). Ils sont efficaces pour la destruction des polluants, comparativement, à d'autres agents couramment utilisés. Leur potentiel d'oxydo-réduction (à $T=25^\circ C$) est égale à 2,8V/ENH (ENH : électrode normale d'hydrogène (**Flotron, 2004**)). Ils sont classés en deuxième position après le fluor, et ils sont plus puissant que le peroxyde d'hydrogène, l'ozone et le chlore (tableau II.1, annexe II). Contrairement aux oxydants puissants comme XeF et d'autres qui ne sont pas utilisables dans la dépollution à cause de leur extrême réactivité, leur nocivité sous forme réduite et la possibilité de former des trihalométhane cancérogènes avec les matières organiques, les radicaux HO^\bullet répondent à un ensemble de critères d'exigence :

- Ne pas induire de pollution secondaire.
- Ne pas être toxique.
- Ne pas être corrosif pour les équipements.
- Etre le plus rentable possible.
- Etre relativement simple à manipuler.

Les radicaux HO^\bullet ont un temps de demi-vie estimé inférieur à 70 ns dans l'eau (**Zawlotzki Guivarch, 2004 ; Brisset et al., 2002**). La mesure de leur concentration est très difficile parce qu'ils réagissent très rapidement (**Hislop, 1999**). A l'état d'équilibre la concentration des HO^\bullet est entre 10^{10} et 10^{12} M (**Esplugas et al., 2002**). Leur vitesse de réaction avec les composés organiques est souvent inférieure à la milliseconde (**Rodman et al., 2006**).

II.1. La cinétique de réaction des radicaux HO^\bullet

La connaissance des constantes cinétiques de réaction est essentielle pour prévoir les taux d'oxydation et l'efficacité de différents procédés d'oxydation avancée. La vitesse cinétique de l'étape initiale de réaction du radical HO^\bullet sur les composés organiques est décrite par une loi cinétique d'ordre 2 :

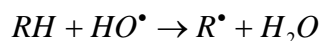


La constante cinétique de la vitesse avec la majorité des composés organiques est généralement comprise entre 10^7 et 10^{10} L/mol.s en solution aqueuse (**Flotron, 2004**).

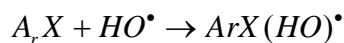
II.2. Mécanisme de dégradation

Les radicaux HO^\bullet réagissent sur le substrat selon 4 types de mécanisme :

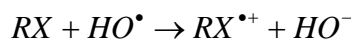
1. Abstraction d'atome d'hydrogène : c'est la formation d'un radical organique et une molécule d'eau par abstraction d'atome d'hydrogène sur des chaînes hydrocarbonées saturées (**Zawlotzki Guivarch, 2004**).



2. Addition électrophile : les radicaux HO^\bullet attaquent les régions de forte densité électronique et s'additionnent sur les liaisons insaturées des composés aromatiques, les alcènes et des alkyles (**Zawlotzki Guivarch, 2004**), et forment des radicaux libres (cyclohexadienyl).



3. Transfert électronique : ce mécanisme n'a d'intérêt que lorsque l'abstraction d'hydrogène et l'addition électrophile sont inhibées par de multiples substitutions d'halogène ou un encombrement stérique (**Zawlotzki Guivarch, 2004**). Donc, il y a formation des ions de très grande valence ou formation d'un atome ou radical libre si l'ion mono-négatif est oxydé (**Reference Library**).



4. Interaction radicalaire : le radical HO^\bullet réagit avec un autre radical pour se combiner ou disproportionner à fin de former un produit stable (**Reference Library**)

III. LA PRODUCTION DES RADICAUX HYDROXYLES

La production des radicaux HO^\bullet peut se faire soit par l'utilisation de l'ozone, de peroxyde d'hydrogène, des rayons UV, des ondes ultrasons, du réactif de Fenton, ou par des combinaisons entre eux.

III.1. Procédés d'ozonation

L'ozone O_3 est un oxydant puissant ($E=2,07$ V/ENH) (tableau II.1, annexe II). Il est peu stable et se dissocie par irradiation UV en formant du dioxygène et de l'oxygène atomique. Ce composé qui peut détruire les organismes vivants, a un double rôle, toxique et désinfectant.

III.1.1. Applications

L'ozone peut être utilisé dans les applications de : désinfection et désodorisation, et dans des procédés de fabrication. En traitement des eaux usées, l'ozone est utilisé pour la décoloration, la déphénolisation et la décyanuration, et la transformation des composés non biodégradables en molécules biodégradables. On peut aussi concevoir l'ozonation comme une étape de prétraitement avant le traitement biologique (**Roques, 1990**). Ce procédé a été appliqué pour l'élimination des composés phénoliques (**Mokrini et al., 1997**), d'oxyder les acides aminés (**Panizza et Cerisola., 2006**), d'oxyder des colorants (**Roques, 1990**), la dégradation des pesticides (**Ormad et al., 1997**), le traitement des eaux de lixiviat (**Wang et al., 2003**) et des effluents industriels (secteurs : électrochimique, textile, raffinage, papeterie...)(**Brisset et al., 2002**).

III.1.2. Mécanisme d'oxydation

Selon sa structure, l'ozone pourra agir selon deux voies :

- La voie directe : soit comme un dipôle soit comme un réactif électrophile (**Roques, 1990**). Les réactions sont sélectives (**Zhou et Smith., 2001**) et relativement lentes (quelques minutes) (**Flotron, 2004**).
- La voie indirecte : c'est la transformation de la molécule d'ozone en radicaux HO^\bullet qui réagissent rapidement (réactions **R1, R2, R3** tableau II.2, annexe II) (**Flotron, 2004**).

En traitement des eaux usées, l'ozonation est de préférence mise en œuvre dans des conditions qui favorisent les mécanismes radicalaires (**Flotron, 2004**).

III.1.3. Utilisation du catalyseur en ozonation

Dans le but d'augmenter l'efficacité de l'ozonation, de nombreux auteurs ont cherché à associer l'ozone à divers agents chimiques ou physiques. Les couples les plus utilisés sont : O_3 /catalyseur, O_3/H_2O_2 et O_3/UV (**Roques, 1990**).

III.1.3.1. Peroxonation O_3/H_2O_2

L'accélération de la décomposition de l'ozone aqueux par H_2O_2 a été initialement observée par Weiss (1935) (réaction R4 tableau II.2, annexe II) (**Flotron, 2004**).

III.1.3.2. O_3 /catalyseur

En phase homogène, les catalyseurs étudiés sont les ions métalliques Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ti^{2+} , Fe^{2+} Dans tous les cas, cet effet catalytique reste trop modéré et trop limité à certaines catégories de composé. En phase hétérogène, le catalyseur peut être utilisé sous forme dispersé ou fixé sur un support (charbon actif, alumine et des zéolites) (**Roques, 1990**).

III.1.4. Les avantages et les inconvénients

Le principale désavantage de l'application d'un système d'ozonation c'est les coûts opératoires élevés imputables à l'énergie électrique consommée et à l'entretien résidant dans la génération de sous produits de dégradation récalcitrants et toxiques (**Alvares et al., 2001**). De plus, l'ozonation est limitée par la très faible solubilité d'ozone dans l'eau, sa durée de vie qui est courte, et son transfert de masse (**Zawlotzki Guivarch, 2004**). Pour le cas de peroxonation, l'efficacité est limitée par la vitesse de réaction entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène, et le système est affecté par les mêmes contraintes que l'ozonation (**Hernandez et al., 2002**). L'ozonation peut conduire à l'accumulation des molécules insensibles à son action comme l'aldéhyde et les acides carboxyliques dans le milieu. L'accumulation des produits toxiques formés peut baisser la biodégradabilité de l'effluent (**Brisset et al., 2002**).

III.2. Procédés Fenton

De nombreux métaux présentent des propriétés particulièrement générateur des radicaux hydroxyles à partir de peroxyde d'hydrogène. Mis en évidence pour la première fois en 1894 par **H.J.H.Fenton (Brisset et al., 2002)**, le réactif H_2O_2/Fe^{2+} est un oxydant efficace pour une grande variété de substrat organique, notamment des alcools, éthers, colorants, phénols, pesticides, aromatiques polycycliques (**De Heredia et al., 2001**). Pour plus de détails sur le principe de fonctionnement du procédé et le mécanisme réactionnel voir chapitre III.

III.3. Procédés photochimiques

Les rayonnements UV sont très utilisés dans le traitement des eaux, soit seuls soit combinés avec des systèmes oxydants principalement H_2O_2 , O_3 ou le réactif de Fenton.

III.3.1. Irradiation UV seule

Les polluants organiques peuvent être dissociés par excitation UV directe si ils ont une forte absorption pour la lumière d'excitation et un rendement quantique suffisant. Le schéma réactionnel est donné par les réactions **R5**, **R6** et **R7** (tableau II.2, annexe II).

III.3.2. Photolyse de l'ozone

Les rayons UV ($\lambda = 253,7nm$) activent les molécules O_3 , et facilitent la formation des radicaux HO^\bullet (**Zhou et Smith., 2001**) (réactions **R8**, **R9** et **R10**, tableau II, annexe II). L'efficacité de ce procédé dépend de la quantité d'ozone utilisée et des longueurs d'irradiation appliquées (**Zawlotzki Guivarch, 2004**).

III.3.2.1. Applications

Ce système a été appliqué pour : l'oxydation des ferri et ferrocyanures (**Brisset et al., 2002**), la dégradation d'une large gamme des composés toxiques, l'élimination des bactéries et virus (**Flotron, 2004**), la destruction des eaux usées contenant des cyanides des contaminants aromatiques, aliphatiques et chlorés, NOM (**Zhou et Smith., 2001**), des pesticides (**Mokrini et al., 1997**), des teintures (**Roques, 1990**) et le traitement des lixiviats de décharge (**Castillo Rivera, 1999**).

III.3.2.2. Avantages et inconvénients

Les inconvénients qui s'ajoutent aux limitations d'ozonation sont : les caractéristiques spectrales et la transmittivité de la lampe, le type de polluants et la turbidité (**Hernandez et al., 2002**), ainsi qu'aux difficultés de dissoudre et de photolyser l'ozone avec une grande efficacité et son application aux eaux très chargées en particules ou composés colorés est délicate (**Flotron, 2004**). Actuellement ce procédé ne semble pas économiquement intéressant (**Brisset et al., 2002**).

III.3.3. Photolyse d' H_2O_2

Dans ce cas, la molécule excitée de H_2O_2 se scinde en deux radicaux HO^\bullet par le clivage de la liaison O-O, qui initiée une chaîne de réaction et permet de produire des HO^\bullet par mole de réactif (**Bautista et al., 2007**). Le schéma réactionnel est donné par les réactions **R11**, **R12**, **R13** et **R14** (**Roques, 1990**) (tableau II.2, annexe II).

III.3.3.1. Applications

Ce système a été implanté pour traiter des eaux usées de formaline (**Kajitvichyanukul et al., 2006**), contenant des colorants (**Galindo, 1998**), des herbicides (**Bodu et al., 2006**), des composés intermédiaires de dégradation de l'atrazine (**Beltrán et al., 1995**), des composés aromatiques (**Mokrini et al., 1997**), des teintures azoïques en utilisant des radiations solaires (**Moruganandham et Swaminathan., 2007**) et des pesticides (**Oturan et al., 2004**).

III.3.3.2. Avantages et inconvénients

Ce procédé est plus avantageux que l'ozonation, et son application est moins complexe, mais son efficacité est moindre, dû au faible coefficient d'extinction UV de H₂O₂ (**Zawlotzki Guivarch, 2004**).

III.3.4. Photo-peroxonation O₃/H₂O₂/UV

L'ozonation couplée à la fois au rayonnement UV et H₂O₂ assure une meilleure décomposition de l'ozone que les deux procédés O₃/UV et O₃/H₂O₂ (**Flotron, 2004**). Ce système est plus puissant pour le traitement des effluents très chargés (**Esplugas et al., 2002 ; Mokrini et al., 1997**).

III.3.4.1. Applications

Ce procédé peut être utilisé en particulier pour traiter des eaux usées de pH variables, colorées ou troubles (**Flotron, 2004 ; Zawlotzki Guivarch, 2004**) tel qu'il permet d'avoir une décoloration totale des eaux usées après 1 h de traitement (**Perkowski et Kos., 2003**).

III.3.4.2. Avantages et inconvénients

Comme l'ozonation, les performances de ce procédé sont étroitement liées à une dissolution d'ozone dans la solution aqueuse (**Flotron, 2004 ; Zawlotzki Guivarch, 2004**). Le coût global est très élevé et son application reste donc limitée à des cas bien spécifique (**Flotron, 2004**).

III.3.5. La photolyse hétérogène

Cette méthode est basée sur l'excitation d'un semi-conducteur soumis à des rayonnements dont l'énergie est au moins égale à celle de la bande interdite du celui-ci. L'excitation photonique conduit à la création de paires « électron-trou » résultant du passage des électrons de la bande de valence BV du semi-conducteur à sa bande de conduction BC à travers la bande interdite BI. Les paires « électron-trou » (e⁻ et h⁺) sont des systèmes oxydo-réducteurs puissants qui assure la destruction efficace d'une large gamme de composés odorants se trouvent dans les effluents industriels (**Brisset et al., 2002**).

Le principal mécanisme est donné par les réactions **R15**, **R16**, **R17**, **R18** et **R19** (tableau II.2, annexe II) (**Brisset et al., 2002 ; Zhou et Smith., 2001**).

III.3.5.1. Applications

Plusieurs études ont évalué l'efficacité de ce procédé pour le traitement de mélange des contaminants dans les eaux, les sols ou dans l'air. Ce procédé est appliqué pour : la décoloration des teintures azoïques (**Moruganandham et Swaminathan., 2007**), l'élimination des biphenylpolychloré (**Zhou et Smith., 2001**), la dégradation de colorants réactifs (**Balcioglu et al., 2001**) et l'oxydation des herbicides (**Bodu et al., 2006**).

III.3.5.2. Avantages et inconvénients

Malgré son efficacité, ce procédé ne permet pas toujours d'assurer une minéralisation dans des temps raisonnables. De plus, il est peu indiqué pour le traitement des eaux usées industrielles ou des sols hautement contaminés, à grande échelle, en raison d'une perte d'efficacité due à la présence de substrats compétitifs (**Flotron, 2004**). D'autre part, la possibilité de pollution secondaire des gaz issus de la formation de produits parasites (**Brisset et al., 2002**). En général, les procédés photo-catalytiques sont coûteux, tel que, le coût opérationnel dû à l'énergie et la consommation de la lampe UV peut atteindre 50 à 60% du coût total de la purification de l'effluent (**Centi et al., 2000**).

III.4. Les procédés électrochimiques

On distingue deux groupes :

- **Les procédés directs** : pour lesquels une réaction de transfert d'électron (oxydation anodique) du ou aux polluants (réduction cathodique) a lieu à la surface d'une électrode de travail (**Zawlotzki Guivarch, 2004**). Les réactions sont: **R20**, **R21** et **R22** (tableau II.2, annexe II) (**Israilides et al., 1997**).
- **Les procédés indirects** : englobent : l'électro-coagulation, l'électro-flottation, l'électro-floculation et l'électro-Fenton. Dans ce cas, des anodes sacrificielles de fer ou d'aluminium fournissent en continu en milieu les ions Fe^{2+} ou Al^{3+} (réactions **R23**, **R24**, **R25** et **R26**, tableau II.2, annexe II) (**Zawlotzki Guivarch, 2004**).

III.4.1. Applications

Ces procédés ont été utilisés pour l'oxydation des cyanures présents dans les eaux usées industrielles et l'élimination du fluor des eaux naturelles (**Rahmine, 2007**), le traitement des lixiviats, les eaux usées domestiques et les margines (**Israilides et al., 1997**).

III.4.2. Avantages et inconvénients

Dans le cas d'oxydation directe, la quantité de HO^\bullet formée est trop faible pour pouvoir achever la minéralisation, et seul un nombre limité de composés est raisonnablement oxydé. Economiquement, ce procédé n'est pas attractif car il réclame des potentiels d'oxydation élevés, fortement consommateurs d'énergie électrique et une grande partie de la capacité électrique est dispersée dans la réaction parasite de production de l'oxygène (**Zawlotzki Guivarch, 2004**).

III.5. Autres procédés d'oxydation avancée

III.5.1. Utilisation des ondes ultrasons

L'application des radiations ultrasons (US) dans le traitement des eaux usées est émergée comme une nouvelle technologie d'OA pour la dégradation d'une grande variété de substances organiques (**Benatti et al., 2006**), comme les composés aromatiques, les colorants et les composés phénoliques (**Molina et al., 2006**), les hydrocarbonés (**Bhatnagar et Cheung., 1994**). Pour augmenter l'efficacité de la décomposition et pour réduire le temps nécessaire pour l'élimination de polluants, plusieurs auteurs ont étudié la combinaison des rayons US avec d'autres oxydants comme O_3 et H_2O_2 (**Molina et al., 2006**).

III.5.2. Les rayons gammas γ

La tentative d'augmenter l'efficacité de la décomposition des impuretés présentes dans les eaux usées et l'amélioration de l'aspect économique des processus, résulte de la recherche de procédés d'oxydation avancée qui ont l'avantage d'utiliser les radiations gammas avec de l' O_3 , H_2O_2 séparément ou en combinaison double ou triple. Pour le cas du système O_3/γ , les réactions produisant les radicaux sont **R27**, **R28** et **R29** (tableau II.2, annexe II). Les composés organiques sont oxydés selon les réactions suivantes **R34**, **R35**, **R36** et **R37** (tableau II.2, annexe II). Ces systèmes ont été appliqués pour le traitement des eaux usées contenant des colorants (**Perkowski et Kos., 2003**).

CONCLUSION : Comparaison des POA

L'application des différents POA dépend du composé cible, l'étendu, la gravité et la localisation de la pollution et de l'efficacité du POA employé (**Zawlotzki Guivarch, 2004**). Le tableau II.1 regroupe les principaux avantages et inconvénients des POA. D'après cette comparaison, on peut conclure que les systèmes de Fenton constituent des POA plus économique par rapport à d'autres systèmes qui requièrent des investissements souvent lourde pour les industriels et des frais de fonctionnement élevés. Les taux de dépollution ne sont pas toujours à la hauteur des espérances et les effluents peuvent nécessiter un post-traitement soit pour éliminer les réactifs, soit pour terminer le traitement des polluants ou encore pour éliminer les boues formées. C'est pour l'ensemble de ces critères que nous avons choisi le procédé Fenton pour le traitement des rejets de l'huilerie d'olive.

**Tableau II.2 : Comparaison des procédés d'oxydation avancée
(Zawlotzki Guivarch, 2004)**

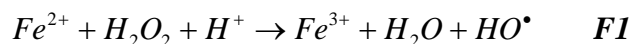
Technique	Avantages	Inconvénients
O₃/UV	<ul style="list-style-type: none"> - oxydant puissant - production relativement simple - formation de H₂O₂ 	<ul style="list-style-type: none"> - traitement très onéreux - réactions limitées par le transfert de masse de O₃ - dégradation plus lente que les radicaux HO• - efficacité et durée de vie de la lampe limitée - faible pénétration des rayons UV dans les eaux troubles - sous produits d'oxydation inconnus - minéralisation incomplète
Procédés Fenton	<ul style="list-style-type: none"> - oxydant puissant - décoloration rapide de la solution -minéralisation des colorants organiques 	<ul style="list-style-type: none"> - nécessite un apport constant en H₂O₂ - régénération du catalyseur limitée
H₂O₂/UV H₂O₂/Fe³⁺/UV	<ul style="list-style-type: none"> - source directe de radicaux HO• - activation par UV et/ ou sel de fer - rendement quantique de la photolyse ≈ 1 	<ul style="list-style-type: none"> - transport, stockage et manipulation de H₂O₂ - nécessite l'ajout de réactif chimique - efficacité et durée de vie de la lampe limitée - coefficient d'absorption H₂O₂ faible - eaux usées troubles posent des problèmes - production de sous produits inconnus
Photocatalyse hétérogène	<ul style="list-style-type: none"> - installation simple - dégradation efficace des organiques 	<ul style="list-style-type: none"> - application industrielle problématique à cause du rendement quantique faible - limitation par le transfert de masse - récupération nécessaire du photocatalyseur après réaction - colmatage des filtres - efficacité et durée de vie de la lampe limitée - eaux usées troubles posent des problèmes
Électro-coagulation	<ul style="list-style-type: none"> - faible quantité de produits chimiques - élimination efficace des organiques - grande efficacité de courant 	<ul style="list-style-type: none"> - production de H₂ à la cathode empêche la matière de précipiter - agglomération d'hydroxydes insolubles - formation de boues - passivation de l'anode

Chapitre III :

Les procédés Fenton

I. HISTORIQUE DE REACTIF DE FENTON

En avril 1876, Fenton a observé la formation d'un composé coloré obtenu après avoir mélangé de l'acide tartrique avec du H₂O₂ et du fer ferreux en faible concentration. Il a noté, par ailleurs, que l'ajout du fer ferrique à la place du fer ferreux ne conduit à aucun composé coloré. Cette coloration était due à un complexe entre le fer (III) et un produit d'oxydation de l'acide tartrique. A la fin du 19^{ème} siècle (1894), H.J.H Fenton a déduit que de fer ferreux favorisait fortement l'oxydation de l'acide maléique par le peroxyde d'hydrogène. Des travaux ultérieurs ont montré que la combinaison du peroxyde d'hydrogène et du fer ferreux nommé '**Réactif de Fenton RF**' était un oxydant efficace pour une grande variété de substrats organiques, notamment, des alcools, éthers, colorants, phénols, pesticides et aromatiques polycycliques (**Zawlotzki Guivarch, 2004**). Quarante ans plus tard, **Haber et Wiess** ont identifié le radical hydroxyle HO• comme étant l'espèce oxydante de la réaction suivante communément appelée « **réaction de Fenton** » :



$$K = 55 \text{ l.mol}^{-1}\text{s}^{-1} \text{ (Zawlotzki Guivarch, 2004)}$$

L'application de RF pour détruire les toxiques organiques n'a pas été utilisée quand 1960 (**Neyens et Baeyens., 2003**).

II. GENERALITES SUR LE REACTIF DE FENTON

De nos jours, le réactif de Fenton est efficacement utilisé dans les processus d'oxydation chimique pour le traitement et le prétraitement des eaux usées. Cette méthode d'oxydation est basée sur l'utilisation d'un mélange de peroxyde d'hydrogène et le sel de fer pour produire des radicaux hydroxyles HO• en milieu acide et en conditions ambiantes (**Bautista et al., 2007; Flotron, 2004**).

II.1. Applications

Ce réactif permet d'éliminer ou dégrader une grande variété de contaminants en solution aqueuse soit seule ou combiné à d'autres procédés, tels que :

- Coagulation/RF : pour le traitement d'effluent d'industrie de production des herbicides (**Martins et al., 2005**), et pour le traitement des lixiviats de décharge sanitaire (**Rivas et al., 2004 ; Martins et al., 2005**) ;
- Traitement des eaux usées contenant des pesticides afin de faire un traitement biologique combiné à la coagulation (**Chen et al., 2007**) ;
- Il a été utilisé avec succès pour traiter différentes eaux industrielles, telles que : les industries de textile (**Arslan Alaton et Teksoy., 2007 ; Liu et al., 2007**), pharmaceutique (comme un prétraitement) (**San Sebastián Martínez et al., 2003**), teinture (**Gulkaya et al., 2006**), les colorants (**Wang, 2008**), des huilerie d'olive (**Rivas et al., 2001 ; Beltrán et al., 2001**), pétrolière (**Gao et al., 2004**) et cosmétique (**Bautista et al., 2007**) ;
- Réduction des hydrocarbures aromatiques polynucléaires (**Beltrán et al., 1998**) et traitement des saumures (**Rivas et al., 2003a, 2003b**) ;
- Traitement des eaux usées de traitement de surface (**Kurt et al., 2006**) ;
- Utilisation pour la remédiation des sels et des eaux d'irrigation (**Georgi et al., 2006**) ;
- La dégradation de biphénols (**Ioan et al., 2007**) ;
- Traitement des lixiviats de décharge (**Zhang et al., 2006**) ;
- Oxydation du phénol (**Carriazo et al., 2005**) ;
- Oxydation des eaux usées d'industrie d'additifs de plastique, caoutchouc (**Flotron, 2004**) ;
- La réhabilitation des matières solides contaminées comme les boues ou les sols (**Flotron, 2004**).

II.2. Les avantages et les inconvénients

En plus de la génération des radicaux HO^\bullet , les avantages majeurs du RF sont :

- les deux réactifs, le peroxyde d'hydrogène et les sels de fer, sont non toxiques et disponibles, bon marché et ne présentent aucun danger pour l'utilisateur et l'environnement ;
- absence de limitation de transfert de masse dû à l'homogénéité de la réaction catalytique (**Chen et al., 2007**) ;
- ne nécessite pas d'ajout d'énergie pour entraîner la catalyse (**Chen et al., 2007**) ;
- le processus est technologiquement simple (**Chen et al., 2007**) ;
- le fer peut être utilisé comme coagulant après ajustement du pH pour éliminer une fraction de polluants (**Chen et al., 2007 ; Benatti et al., 2006**) ;
- les réactifs sont faciles à manipuler ;
- ne nécessite pas un matériel spécifique.

Les seuls inconvénients sont : la nécessité d'ajuster le pH entre 2 et 4, ce qui consomme beaucoup d'acide (**Chen et al., 2007**) et la production d'un rejet qui contient le fer (**Badawy et al., 2006**) et la nécessité de le récupérer ou l'éliminer, se qui augmente le coût opérationnel. Ce problème est surmonté par l'utilisation d'un catalyseur hétérogène.

II.3. Généralités sur le peroxyde d'hydrogène et le sel du fer (II)

II.3.1. Le peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 appelé familièrement eau oxygénée, est le premier de la série des peroxydes avec une liaison O-O faible entre deux groupements symétriques de même électronégativité (**Roques, 1990**), et une source potentielle de radicaux HO^\bullet (**Kang et al., 1999**).

Il est utilisé pour la réduction du rapport DCO/DBO en pré-digestion des eaux usées contenant des pesticides, plastiques, colorants, teintures..., ou comme un prétraitement si le bio-traitement n'est pas pratiqué, ou comme un traitement pour améliorer le traitement existant (floculation/précipitation, flottation...), et plus enfin une source d'oxygène pour améliorer la combustion ou l'incinération (**Reference Library**).

Le peroxyde d'hydrogène peut réagir directement ou après sa première ionisation ou dissociation en radical libre $\cdot OH$. En oxydation forte, le peroxyde d'hydrogène réagit comme un réducteur en présence d'autres oxydants plus puissants (chlore, permanganate de potassium, dichromate de potassium) (**Kang et al., 1999**). C'est pour cela, lors de la mesure de la DCO d'un échantillon, la présence d'une quantité de peroxyde d'hydrogène fausse le calcul de cette dernière (**Brisset et al., 2002**). **Kang et al., (1999)**, ont déterminé une formule pour éliminer les interférences de peroxyde d'hydrogène. De même, **Rivas et al., (2001)** et **Benatti et al., (2006)** ont utilisé une formule pour le calcul de la DCO.

Il existe différentes méthodes d'élimination du peroxyde d'hydrogène restant dans l'échantillon à analyser avant la mesure de la DCO. Parmi eux :

- *l'augmentation de la température et du pH* : telle que la vitesse de décomposition d' H_2O_2 en O_2 et H_2O augmente avec l'augmentation de ces facteurs. Pour des échantillons contenant des centaines de mg/l de H_2O_2 , il est possible d'enlever le pH jusqu'à un intervalle de 10-11, et la température entre 40 et 50°C (**Bautista et al., 2007 ; Gulkaya et al., 2006 ; Khoufi et al., 2006 ; Reference Library**).
- *neutralisation chimique* : elle se fait en utilisant de bisulfite (ou sulfite) qui réagit rapidement avec de H_2O_2 résiduel. Mais une quantité grande de ces produits a des impacts sur la méthode d'analyse (**Badawy et al., 2006 ; Kajitivichyanukul et al., 2006 ; Kestioğlu et al., 2005 ; Catrinescu et al., 2003 ; Stiriolo, 1992**).
- *Utilisation des enzymes* : elle se fait par l'ajout d'une quantité de catalase (**Arslon Alaton, 2007**).

Malgré son pouvoir oxydant élevé, il réagit très lentement et son emploi seul n'est pas intéressant dans le traitement des effluents (**Beltrán et al., 1997a**), contenant des concentrations élevées de certains contaminants réfractaires (**Neyens et Baeyens., 2003**). Son activation peut se faire selon les voies suivantes :

- **activation par hypochlorite** : consiste à la production de l'oxygène singulier (**Doré, 1989**).
- **activation par catalyseur métallique** : en phase homogène, l'utilisation du catalyseur peut catalyser la vitesse de l'oxydation des composés organiques (**Gallard et al., 1999**). De nombreux travaux ont été publiés dans la littérature sur la décomposition catalytique du peroxyde d'hydrogène, et montrent que beaucoup d'éléments peuvent catalyser cette décomposition. Le couple : H_2O_2 /Fer a une importance particulière (**Doré, 1989**).

- **Activation par O₃ et /ou UV** : l'utilisation des radiations UV seul, et de l'ozone seul ou combinés (UV/H₂O₂), (O₃/H₂O₂), (O₃/H₂O₂/UV) peuvent catalyser la décomposition de peroxyde d'hydrogène. Pour plus de détail voir chapitre II.

II.3.2. Les catalyseurs

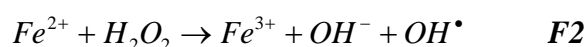
Le catalyseur est une espèce qui accélère une réaction thermodynamiquement possible, sans modifier l'état final prévu par la thermodynamique et sans apparaître dans l'équation du bilan. Il permet d'obtenir des degrés d'oxydation importants à des températures, et des pressions nettement plus basses. Ceci permet de réduire d'avantage le coût du procédé, ce qui le rend plus accessible (**Debellefontaine et al., 1992**).

Le fer est parmi les métaux de transition qui sont susceptibles de catalyser à l'état de trace, la réaction de décomposition de peroxyde d'hydrogène (**Koller, 2001**). Plusieurs études ont été orientées vers l'amélioration de la cinétique d'oxydation par l'utilisation de différents modes de catalyse homogène et hétérogène. En phase homogène, le fer peut être ajouté sous forme Fe(II) (FeSO₄, 7H₂O), Fe (III) (Fe(SO₄)₃, 9 H₂O ou Fe(NO₃)₃, 9 H₂O) ou sous forme de fer Fe. Les deux premières formes ont donné de bons résultats en terme de réduction du COT (**Kušić et al., 2006**). En phase hétérogène, le Fe(III) peut être supporté sur des résines (**Liou et al., 2005**), ou sous forme de Fe-Al-bidellet pillé (**Catrinescua et al., 2003**), Fe-Al₁₂-PIILC (**Timofeeva et al., 2005**), Fe-Ce-Al supporté sur l'argile (**Carriazo et al., 2005**), Fe/ZSM5 (**Centi et al., 2000**) et ferroxalate (**Hislop, 1999**).

III. MECANISME D'OXYDATION PAR LE REACTIF DE FENTON EN SOLUTION AQUEUSE

III.1. Principales réactions en l'absence de substrat organique

De nombreuses réactions interviennent dans le système de Fenton. La réaction **F2** est souvent appelée **réaction de Fenton**, puisqu'elle se produit dès que les réactifs fer ferreux et le peroxyde d'hydrogène sont mis en présence (**Neyens et Baeyens., 200**).



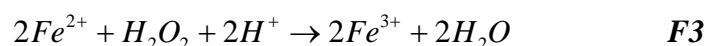
Tel que : $K = 70(\text{MS})^{-1}$ (**Neyens et Baeyens., 2003**)
 $(K = 76 \text{ l.mol}^{-1}\text{s}^{-1})$ (**Flotron, 2004**)

Les réactions en absence du substrat organique sont plus au moins prédominantes selon les conditions du milieu. En particulier, le pH a une influence très importante car il modifie la constante de vitesse de certaines réactions du fait de la protonation ou de la dissociation des espèces. Ainsi le fer ferrique est susceptible de s'hydrolyser en milieu aqueux.

En milieu acide, la forme Fe(II) est très largement prépondérante, en revanche, en milieu neutre ou légèrement basique, les formes $Fe(OH)^+$ (qui réagit très rapidement que Fe^{2+}) et $Fe(OH)_2$ deviennent non négligeables avec formation d'un précipité de fer $Fe(OH)_2$ à partir d'un pH égale à 8 (**Flotron, 2004**).

La décomposition de peroxyde d'hydrogène peut, de la même façon, être catalysée à partir d'un sel ferrique (Fe^{3+}) et d'une façon générale, on constate que les deux formes de fer coexistent dans le milieu. Ce système $H_2O_2/Fe(III)$ est appelé « Fenton-like ».

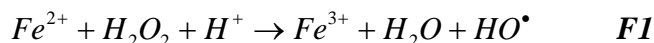
Toute la chimie de Fenton est simplifiée par la réaction **F3** en milieu acide pour produire le maximum de HO^\bullet :



Le réactif de Fenton est très sensible au pH, et donc l'importance de la maîtrise de celui-ci lors de l'utilisation de ce réactif. Une variation de 2/10 du pH 4 peut multiplier la vitesse par un facteur de 10 (**Roques, 1990**).

III.1.1. Réaction en milieu acide (pH = 2-3)

En milieu très acide, la réaction **F2** peut s'écrire sous la forme de réaction **F1** :



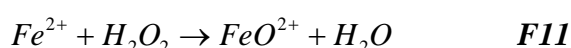
D'une manière générale, les principales réactions sont : **F2, F4, F5, F6, F7** et **F8** données par **Flotron, (2004)** (mécanisme 1, tableau III.1, annexe III).

En présence d'un excès de peroxyde d'hydrogène, la décomposition de peroxyde d'hydrogène est très lente. Les réactions à considérer sont : **F2, F4, F6, F7, F8, F9** et **F10** (**Flotron, 2004**) (mécanisme 2, tableau III.1, annexe III).

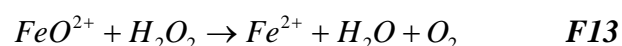
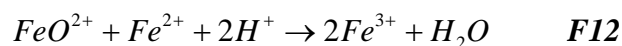
En présence d'un excès de fer (II), les réactions **F2** et **F5** sont prédominantes (**Flotron, 2004**). Les radicaux HO^\bullet produits par la première réaction réagissent rapidement avec le Fe^{2+} et pas avec H_2O_2 , cette explication est appuyée par le fait que la réaction **F5** ($K=3.2 \times 10^8(MS)^{-1}$) est 10 fois plus rapide que la réaction **F6** ($K = 3,3 \times 10^7(MS)^{-1}$) (**Neyens et Baeyens., 2003**).

III.1.2. Réactions en milieu acide dilué ($pH > 3,5$) ou neutre

Les réactions se produisant en milieu acide ou neutre sont davantage controversées. Dans ce cas la formation d'une espèce oxydante du fer (IV) a été proposée par **Flotron, (2004) (F11)** :



Cette espèce réagit ensuite d'une manière analogue à celle du radical HO^\bullet (**F12, F13**):

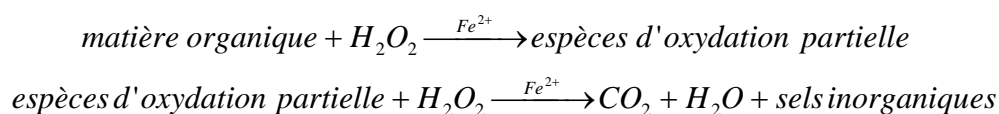


III.1.3. Influence de la présence des composés organiques et inorganiques

La présence d'un ou plusieurs complexants organiques permet d'augmenter la solubilité du fer dans la solution. **Flotron, (2004)** ont montré que les acides humiques et tanniques ou les surfactants présents dans les eaux naturelles pourraient maintenir le fer (II) sous la forme dissoute à pH neutre. Certains anions tels que les anions carboxyliques et hydrogénocarbonates ainsi les ions phosphates sont capables d'avoir un effet inhibiteur lors de l'oxydation en piégeant les radicaux HO^\bullet (**Stiriolo, 1992**). L'EDTA, le formaldéhyde et l'acide citrique /oxalique inhibent aussi le processus (**Reference Library**).

III.2. Les principales réactions en présence de substrat organique

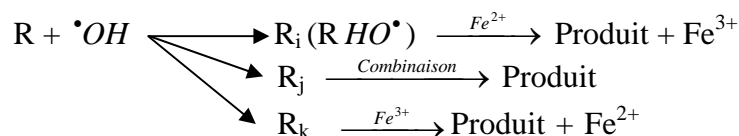
D'une manière générale, pour réduire la DCO/DBO, la réaction de Fenton peut s'écrire comme suite :



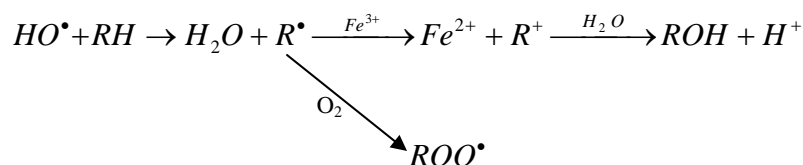
Dans la plus part des cas, la digestion complète de composés organiques en CO_2 et H_2O n'est pas atteinte (**Reference Library**). Les radicaux HO_2^\bullet et HO^\bullet ayant une très grande affinité, sont capables de réagir avec de nombreux composés aromatiques (phénols, polyphénols...), et aliphatiques (alcools...) (**Roques, 1990**).

Les réactions d'oxydation de la matière organique sont :

- Réaction d'addition de HO^\bullet (**Liou et Lu., 2007**)



- Elimination d'un atome d'hydrogène (**Benatti et al., 2006**)

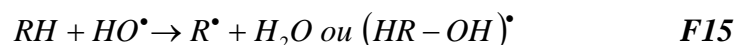


Les ions Fe^{3+} peuvent former des complexes organiques de Fe^{3+} avec les produits de dégradation (spécialement les acides organiques) :



Le mécanisme de dégradation devient ensuite complexe lors de la transformation des intermédiaires réactionnels en produit finaux stables (**Stiriolo, 1992**).

Les constantes de vitesse des réactions **F5** et **F15** sont de même grandeur, il y aurait donc lieu de rechercher des rapports de Fe(II)/substrat aussi faible que possible afin de limiter l'importance de la réaction **F5** qui conduit à une décomposition parasite (**Flotron, 2004**).



Et pour limiter les réactions d'inhibition (ou de compétition) des radicaux HO^\bullet , il convient d'optimiser les rapports initiaux $H_2O_2/Fe(II)$ et $Fe(II)/\text{substrat}$ (**Oturan et al., 2004**).

En présence d'un excès de fer (II), la présence de matière organique affecte seulement le comportement de Fe^{2+} , mais pas celui du peroxyde d'hydrogène (**F5** et **F15**). Donc le fer (II) est utilisé comme réactif majeur, mais pas comme un catalyseur dans la réaction de Fenton.

En présence d'un excès de peroxyde d'hydrogène, les composés organiques arrêtent presque la décomposition du peroxyde d'hydrogène par Fe^{3+} . A bas rapport, les radicaux HO^\bullet réagissent largement avec le peroxyde d'hydrogène produisant HO_2^\bullet par la réaction **F6** (**Flotron, 2004**).

III.3. La cinétique de dégradation des composés organiques

Sur le plan cinétique, la vitesse de la réaction du radical hydroxyle sur les composés organiques obéit à une loi cinétique d'ordre 2, (d'ordre 1 par rapport à la concentration des composés organiques et d'ordre 1 par rapport à la concentration de HO^\bullet), la vitesse de disparition d'un substrat organique RH peut s'écrire de la manière suivante :

$$-\frac{d[RH]}{dt} = +K_{HO^\bullet} [HO^\bullet] [RH]$$

Tel que K_{HO^\bullet} : Constante cinétique

La réaction **F2** est l'étape limitante dans l'oxydation de la plupart des composés organiques, puisque cette réaction est lente, mais les radicaux sont rapidement consommés, et leur concentration est maintenue dans la solution à une concentration quasi-stationnaire, donc on peut écrire :

$$\frac{d[HO^\bullet]}{dt} = 0 \quad \text{puisque } [HO^\bullet] = \text{constante}$$

La vitesse peut être écrite par une loi cinétique apparente d'ordre 1 par rapport à la concentration de composés organiques (**Flotron, 2004**) :

$$-\frac{d[RH]}{dt} = K_{app} [RH]$$

avec : $K_{HO^\bullet} [HO^\bullet] = K_{app}$

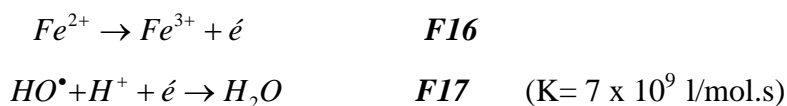
IV. LE CHOIX DES CONDITIONS DE MISE EN ŒUVRE DU SYSTEME FENTON

L'efficacité du système Fenton est fonction de nombreux paramètres : les concentrations initiales des réactifs et de la matière organique ($[Fe^{2+}]_0, [H_2O_2]_0, [MO]_0$), le pH, la température (**Flotron, 2004**), le temps réactionnel (**Reference Library**), la présence d'oxygène moléculaire dissous et la quantité de composés inorganiques dans le milieu (SO_4^{2-}, Cl^-) (**Flotron, 2004**). La vitesse de la réaction est généralement, limitée par la vitesse de génération des HO^\bullet et d'un degré moins selon la spécificité de l'eau usée à traiter (**Reference Library**). Pour une concentration initiale de substrat organique, une température ambiante et une pression donnée, les trois principaux paramètres qui peuvent influencer l'efficacité du réactif de Fenton sont : $[Fe^{2+}]_0, [H_2O_2]_0$ et le pH de la solution aqueuse, donc, il est nécessaire de déterminer les paramètres optimales par des tests de traitabilité dans le laboratoire (**Flotron, 2004**).

IV.1. Le choix du pH

La forte sensibilité de la décomposition de peroxyde d'hydrogène au pH a déjà été signalée en absence de composés organiques. La réaction de Fenton a généralement lieu en milieu très acide pour limiter la précipitation des sels de fer en hydroxydes correspondants (**Flotron, 2004**).

Si la concentration en protons est trop élevée, il peut y avoir consommation des radicaux hydroxyles par la demi-réaction Redox suivante (**Flotron, 2004**) :



Il a été constaté en présence de plusieurs types de composés que, l'optimum de pH se situe entre 3 et 3,5. Un pH compris entre 2 et 4 est un optimal pour favoriser la formation du produit initial d'oxydation du phénol (**Roques, 1990**). Le pH optimal de la réaction de Fenton se situe aux alentours de 2,5 et 3,5. D'après certaines études, il a été montré que les pH acides proches de 3 sont toujours optimaux pour l'oxydation et la présence de Fe^{2+} actif et dans le quel peu d'intermédiaires sont formés et rapidement dégradés (**Flotron, 2004**).

IV.2. Le choix des espèces inorganiques apportées

Le choix des espèces inorganiques apportées se fait d'une part sur le choix de la nature du sel de fer (II) et, d'autre part, sur la nature de l'acide utilisé pour acidifier le milieu si nécessaire. Le fer peut être apporté sous forme de : chlorures, sulfates, nitrates ou perchlorates. De la même manière, on peut acidifier le milieu par l'ajout de l'acide correspondant à l'un des sels. Pour éviter la formation des composés complexes, il paraît judicieux d'ajouter dans les deux cas les mêmes espèces inorganiques (chlorures, sulfates, nitrates ou perchlorates). L'ajout de sulfate semble être intéressant (Flotron, 2004).

IV.3. Le choix des concentrations des réactifs

Il est cité dans la littérature que le rapport H_2O_2/Fe^{2+} est un facteur clé pour améliorer le traitement. Ces deux réactifs réagissent avec les radicaux HO^\bullet et peuvent inhiber les réactions d'oxydation, si l'un des deux n'est pas à sa dose optimale (Gulkaya et al., 2006).

Il a été confirmé que le rapport optimal est celui qui assure d'atteindre le maximum de dégradation sans que les deux réagissent avec les radicaux HO^\bullet (Gulkaya et al., 2006).

- *Le mode d'ajout des réactifs* : en pratique, il est souvent préférable d'ajouter la solution d'ions ferreux en milieu réactionnel avant celle du peroxyde d'hydrogène. Toute fois, l'ajout de peroxyde d'hydrogène doit se faire assez rapidement, sinon on peut observé une auto-oxydation partielle du fer (II) en présence d'oxygène dissous. L'ajout du peroxyde d'hydrogène se fait le plus souvent en une seule fois, au début de la réaction. Il peut être avantageux dans certains cas de faire plusieurs ajouts à des temps différents, afin de limiter l'excès du peroxyde d'hydrogène dans la solution et donc la consommation en HO^\bullet qui pourrait en découler. Il est aussi possible de faire un ajout en continu dans le temps, en ajoutant lentement et progressivement une petite quantité connue à la solution contenant un excès de fer ferreux et de substrat sous agitation vigoureuse, afin de minimiser les réactions compétitives (Flotron, 2004).

IV.4. Le temps de réaction

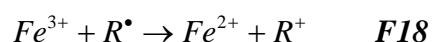
Le temps nécessaire pour que la réaction de Fenton soit complète, dépend de différentes variables citées avant, et surtout la dose de Fe^{2+} (Flotron, 2004).

V. AUTRES PROCÉDES FENTON

V.1. Procédés Electro-Fenton

L'électrochimie offre un moyen formidable pour effectuer la réaction de Fenton de manière efficace, économique et écologique. Il s'agit de générer électrochimiquement les deux réactifs *in situ* (Deng et Englehardt., 2006 ; Oturan et al., 2004).

Pour générer le Fe^{2+} (Qiang et al., 2003) et H_2O_2 (Brillas et al., 2002) les réactions sont les suivantes :



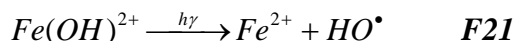
La figure III.1 (annexe III) montre comment la réaction de Fenton peut être mise à la contribution des procédés électrochimiques. Les avantages de ce procédé sont les mêmes que les procédés électrochimiques.

Cette méthode a été appliquée pour : la dégradation de 4-nitrophénol (Oturan et al., 2001), la minéralisation de l'aniline (Zawlotzki Guivarch, 2004 ; Brillas et Casado., 2002), la détoxification des herbicides, pesticides, insecticides et 4-chlorophénol (Zawlotzki Guivarch, 2004), l'oxydation des composés aromatiques (Oturan et al., 2004) et les colorants azoïques (Oturan et al., 2004; Zawlotzki Guivarch, 2004), la traitabilité des lixiviats de décharge (Deng et Englehardt., 2006), dégradation des colorants indigo-carmines (Flox et al., 2006).

V.2. Procédés Photo-Fenton

La réaction Photo-Fenton est a lieu en présence de peroxyde d'hydrogène et d'ions de fer (III) couplée à l'irradiation UV/visible (figure III.2, annexe III).

Lorsque le pH de la solution augmente (entre 2 et 5), le fer (III) s'hydrolyse pour donner principalement, $Fe(OH)^{2+}$. De même manière celui-ci assure la formation de fer (III) et les ions HO^{\bullet} sous l'effet de UV :



Ce procédé présente l'avantage d'utiliser un oxydant économique et un système catalytique, constituant un système de décontamination rapide, efficace et propre en ajoutant des faibles quantités de Fe^{3+} . En plus, dans ce cas les réactions de compétition sont limitées (Flotron, 2004).

Ce procédé a été appliqué pour l'oxydation des pesticides (Oturán et al., 2004), de 4-chlorophénol (Trovó et al., 2006), des lixiviats de décharge (Deng et Englehardt, 2006), des colorants (indigo-carmin) (Flox et al., 2006)...

V.3. Procédés Photo-Electro-Fenton

Les capacités de traitement des composés organiques par procédé Electro-Fenton peuvent être accrues par couplage avec la photochimie. Les vitesses ainsi que les rendements de minéralisation augmentent lorsqu'une lampe UV est incorporée dans le système électrochimique (Boye et al., 2003; Brillas et al., 2003). La photolyse de complexes de Fe^{3+} peut être accélérée sous irradiation UV et par l'amélioration de la régénération de Fe^{2+} due à la photo-réduction des espèces Fe^{3+} , via la réaction *F21* qui prend place dans l'intervalle de longueur d'onde de 320-480 nm (Zawlotzki Guivarch, 2004). La limitation principale de ce procédé réside dans la faible distance de pénétration des radiations UV et l'encrassement rapide des systèmes de lampes (Molina et al., 2006).

Chapitre IV :

Le réacteur torique

INTRODUCTION

Depuis plusieurs années, les chercheurs dans le domaine de génie des procédés ont montré que les réacteurs agités présentent des limites de performances dans certains procédés industriels tels que : la polymérisation, la culture biologique (dépôt de polymères ou des microorganismes, l'existence de volume mort et une faible capacité de transfert d'oxygène,...etc). Tous ces inconvénients ont incité les chercheurs à envisager de nouveaux types de réacteur à circulation homogène et avec une faible puissance d'entraînement. C'est dans ce contexte que les **réacteurs toriques** ont fait leur apparition, car ils présentent une alternative prometteuse aux réacteurs à cuve agitée.

I. LE REACTEUR TORIQUE

Le réacteur torique fait partie des réacteurs à boucle fermés ou ouverts, et qui sont principalement considérés comme des pipes avec recirculation totale (fermé) ou partielle (continu) (figure IV.1).

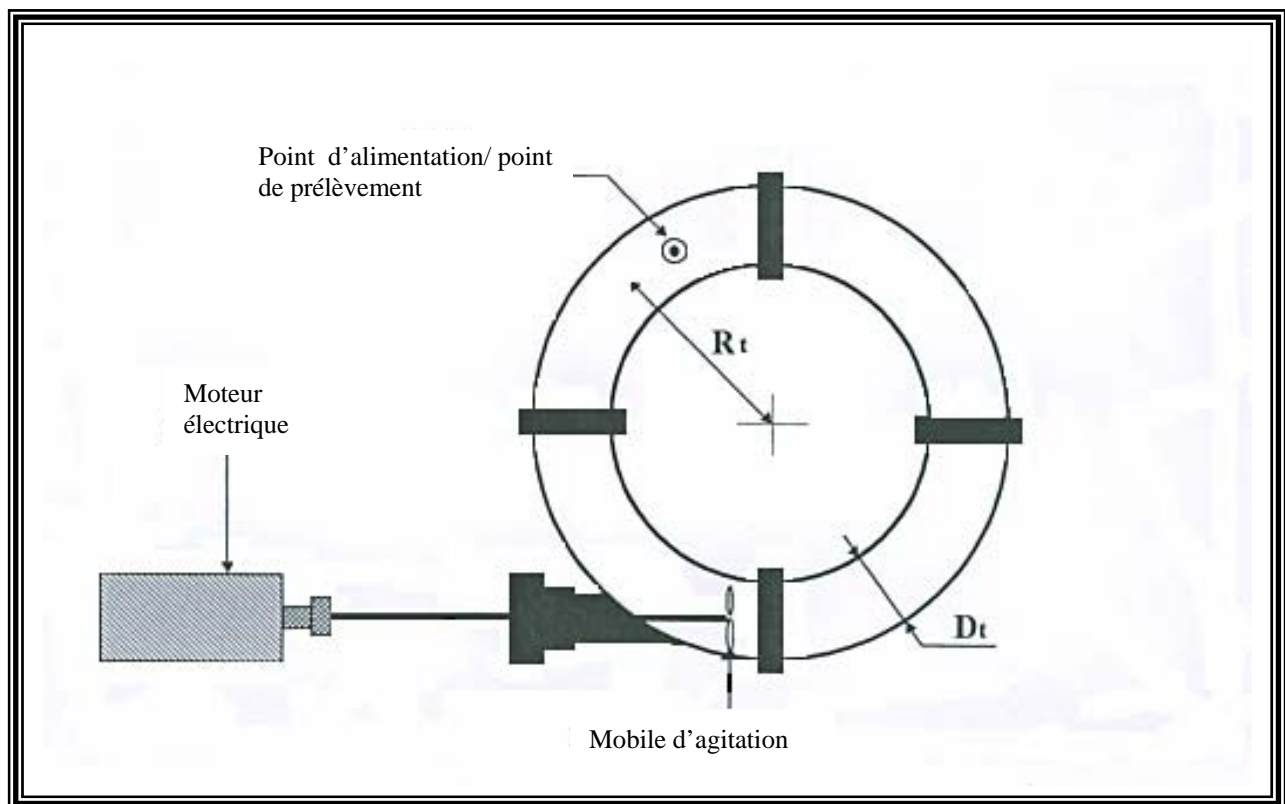


Figure IV.1 : Schéma du réacteur torique fermé

I.1. Les avantages du réacteur torique

C'est un réacteur promoteur en terme d'efficacité du mélange radial permettant une répartition uniforme et homogène du fluide, et d'un écoulement proche du type piston (**Belleville et al., 1992**). Il apparaît donc comme un système bien adapté aux réactions mono, di et triphasiques (**Nouri et al., 1997**). Sa conception est simple et il induit de faible taux de cisaillement ainsi que de faible perte de charge (**Khalid et al., 1992**). Par ailleurs, il apparait aussi performant que le réacteur agité en terme de qualité de mélange (**Nasrallah et al., 2005**), de conversion, de critères énergétiques et l'absence de volume mort. De plus il constitue une variante intermédiaire entre les réacteurs fermés de type cuve agitée et les réacteurs à écoulement piston (**Rihani et al., 2005**).

I.2. Travaux antérieurs

En **1979**, **Sato et al.**, ont étudié l'hydrodynamique dans un réacteur à boucle ouvert de forme rectangulaire, ils ont constaté que la présence des chicane ainsi que le type d'agitateur utilisé influent considérablement sur la distribution des vitesses. D'autre part, ils ont évalué et comparé les pertes de charge au niveau des parties coudées et les parties droites du réacteur.

Murakami et al., (1982) ont étudié l'influence de certains paramètres géométriques tels que, le diamètre, l'angle d'inclinaison des pales du mobile d'agitation, la présence des chicanes et le mode de fonctionnement du réacteur sur la puissance dissipée. Ils ont constaté que la présence des chicanes n'a pas d'influence et que la puissance dissipée est légèrement supérieure dans les systèmes ouverts que celle dissipée dans les systèmes fermés.

L'étude effectuée par **Leaderach et Widmer., (1984)** a montré que la production de la biomasse par fermentation dans un réacteur torique en fonctionnement discontinu était 40% plus élevée que celle obtenue dans un réacteur agité. Cette différence est due à l'absence de dépôt au niveau des parois du réacteur torique, ce qui permet à toute la biomasse présente de prendre ainsi une part active à l'échange de matière.

Kresbert et al., (1988), ont montré l'intérêt du réacteur torique par rapport au réacteur parfaitement agité pour la production de *Xanthomonas campestris* sur la base du taux de transfert d'O₂ et sur la production de Xanthane. Ils ont constaté que la quantité de glucose transformée en Xanthane est plus importante dans le réacteur torique que dans le réacteur parfaitement agité.

Tanaka et O'Shima., (1988) ont utilisé ce réacteur pour la polymérisation en suspension du styrène.

En se basant sur la détermination de la vitesse moyenne de circulation, la distribution de la vitesse et des pertes de charge, **Tanaka et al., (1989)** ont établi des relations empiriques entre les conditions d'agitation et les caractéristiques d'écoulement du fluide dans ce type de réacteur.

Hosogai et Tanaka., (1992) ont étudié l'influence du diamètre et de la vitesse d'agitation sur la distribution de la taille finale des particules en suspension dans un réacteur torique. Ils ont établi une expression corrélant le diamètre final des particules en fonction de la puissance dissipée.

Belleville et al., (1992), ont caractérisé l'écoulement dans un réacteur torique de 2,1 litres. Ils ont proposé l'utilisation d'un facteur géométrique afin de corrélérer la variation de la vitesse de circulation du fluide en fonction de la vitesse de rotation de l'agitateur. Ils ont étudié également, l'influence de la viscosité sur la vitesse de circulation.

Nouri, (1994) a caractérisé l'écoulement et le mélange dans trois réacteurs toriques de volume différent, il a proposé des corrélations empiriques permettant de prédire la vitesse moyenne de circulation en fonction des conditions d'agitation et des caractéristiques géométriques des réacteurs. En **1997, Nouri et al.**, ont étudié la mise en œuvre de l'hydrolyse enzymatique des protéines de blé afin de comparer les performances du réacteur torique à celles du réacteur agité.

Benkhelifa, (2000) a étudié l'hydrodynamique des réacteurs toriques en fonctionnement fermé et ouvert en utilisant la distribution des temps de séjour (DTS) par une méthode conductimétrique. Elle a constatée que le réacteur torique se comporte lors de chaque circulation comme un réacteur de type piston, caractérisé par une faible dispersion axiale aussi bien en fonctionnement fermé que ouvert et cela quelque soit le régime d'écoulement, ce qui le rend industriellement intéressant. Pour tester les potentialités du réacteur torique, elle a étudiée la mise en œuvre de la transformation des protéines de lait par des enzymes immobilisées sur des billes.

Rihani et al., (2005) ont déterminer les caractéristiques hydrodynamiques d'un réacteur torique en présence de systèmes mono, di et triphasiques. Ils ont montré que l'augmentation de la vitesse d'agitation ainsi que le débit d'air injecté conduisaient à la diminution du temps de mélange du milieu et ce pour les différents mobiles utilisés.

Nasralah et al., (2005) ont caractérisé l'écoulement et du mélange dans des réacteurs toriques et agité en mode ouvert. Ils ont constaté que les paramètres influents sur le mélange sont la vitesse d'agitation et le débit d'alimentation. Lorsque ces derniers augmentent, les temps de mélange diminuent.

Partie expérimentale

Chapitre V :

Matériel et méthodes

INTRODUCTION

Dans cette partie expérimentale, nous précisons :

1. les méthodes expérimentales employées pour la caractérisation des margines prélevées pour cette étude.
2. le matériel utilisé en oxydation.
3. les méthodes de suivie de l'évolution de la charge organique des margines.

I. PRELEVEMENT DE L'ECHANTILLON

La margine fraîche étudiée provient de l'huilerie de la société « agro-oléicole et oléotechnique » de THENIA, à environ 10 Km du siège de la wilaya de BOUMERDES. Le processus utilisé au sein de cette huilerie est le procédé continu à 3 phases. Les olives triturées sont de variété CHEMLAL. L'installation de l'huilerie est constituée de (figure V.1) :

- trémie d'alimentation ;
- laveuse horizontale ;
- un groupe broyeur-malaxeur. Le malaxeur est constitué de 2 bacs de malaxage (l'un au dessus de l'autre en série), chacun d'eux muni d'un échangeur de chaleur à eau chaude (35°C) ;
- un groupe extracteur centrifuge pour la séparation liquide-solide de la pâte (élimination de grignons) ;
- la phase liquide est pompée vers un séparateur centrifuge vertical qui permet la séparation finale de finissage de l'huile.

A la sortie du séparateur centrifuge, on obtient les flux suivants : l'huile d'olive et eau de végétation ou margine. Cette eau de végétation composée des eaux de fruits et les eaux ajoutées au processus destinées à être rejetée (utilisée pour cette étude) (figure V.1).

La margine collectée au mois de mars 2007, a subit un pré-traitement qui se base sur une décantation et flottation, pour éliminer les matières décantables et les matières flottantes suivie d'une étape de filtration sur une série de tamis de différents diamètres de maille : 400, 250, 200, 180 et 80 μ m. A la fin la margine est conservée à 4°C.

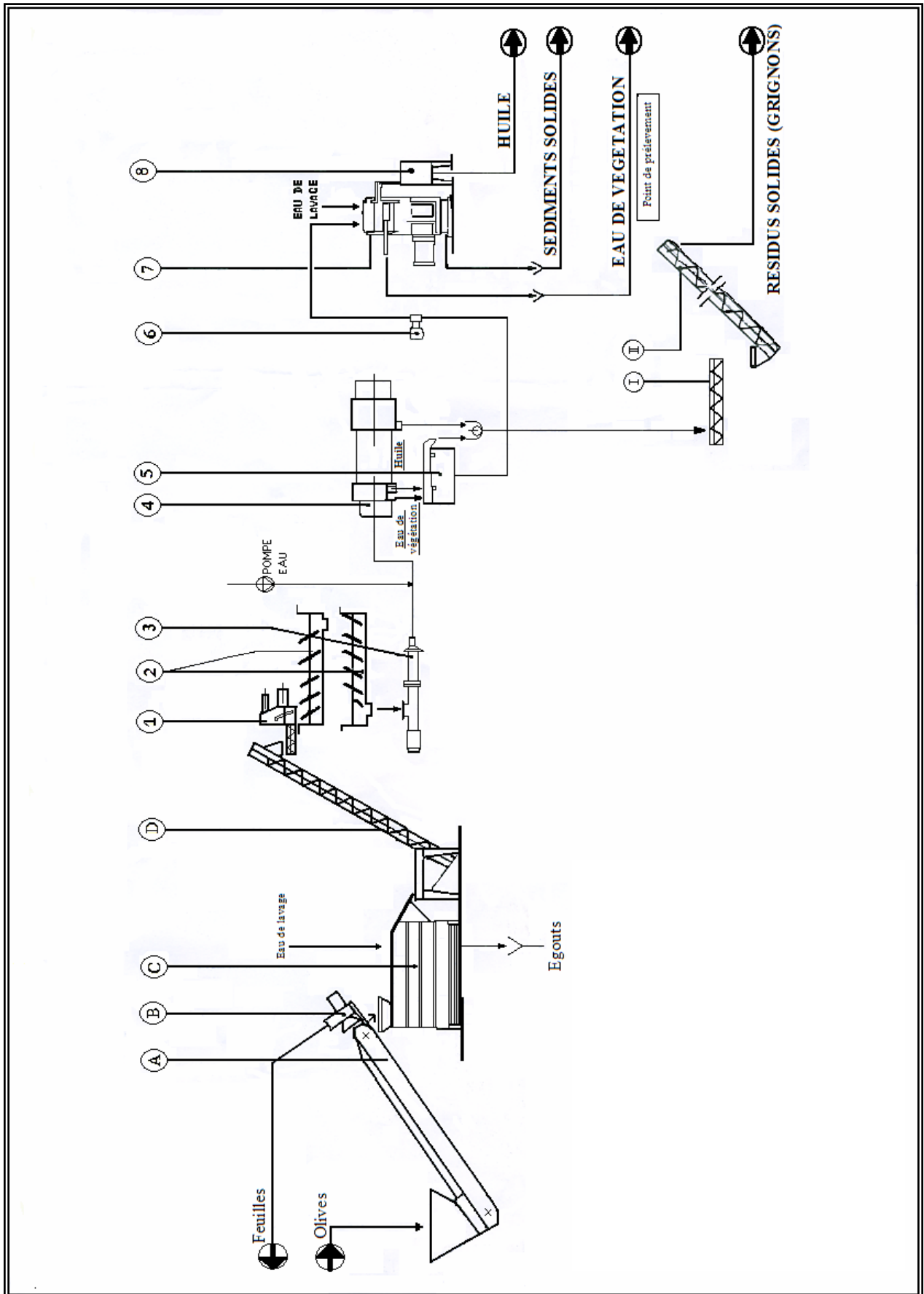


Figure V.1 : Représentation de l’huilerie d’olive de THENIA à 3 phases

II. CARACTERISATION DE LA MARGINE

II.1. Mesure de la couleur (Rodier, 1996)

La mesure de la couleur se fait en utilisant un appareil à disque tournant (Lavibond 1000), en comparant la couleur de la margine à celle des disques de verre colorés.

La détermination s'effectue pour des échantillons de margine après filtration et après centrifugation. Ces échantillons sont dilués 400, 600 et 1000 fois avec de l'eau distillée. On remplit la cuve de mesure avec l'échantillon qu'on veut mesurer sa couleur. La couleur est comparée visuellement à celle d'écrans colorés placés avant une autre cuve contenant de l'eau distillée. Une fois les couleurs sont proches, on prend la valeur correspondante donnée en Hazen, et on tient compte des dilutions.

II.2. Détermination des matières décantables (Rodier, 1996)

La quantité des matières décantables est déterminée par volumétrie. Un volume de 500 ml de margine brute est versé dans un cône maintenu vertical. On effectue une première lecture après 1 h de sédimentation et une deuxième lecture après 2 h. Le volume noté correspond à la quantité des matières décantables, exprimée en millilitres par 500 ml de margine (V/V).

II.3. Détermination de matières flottantes (Rodier, 1996)

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

II.4. Détermination des matières grasses (Rodier, 1996)

Les matières grasses totales non solubles dans l'eau sont extraites de la margine brute acidifiée (à pH = 4,5) par l'hexane et dosées gravimétriquement après évaporation du solvant.

Dans une ampoule à décanter on met 500 ml de margine brute (V), et on l'acidifie par l'acide sulfurique à pH = 4,5. On ajoute 100 ml de l'hexane à la solution dont on utilise 25 ml pour rincer le flacon ayant contenu la margine. On laisse les phases se séparer par décantation dans une ampoule. On récupère la phase aqueuse dans un bêcher et on fait couler la phase du solvant dans un ballon préalablement lavé, séché et pesé (P_1). On recommence l'extraction de la même façon que précédemment sur la phase aqueuse avec 100 ml de l'hexane. Pour une élimination totale des graisses, on opère une troisième extraction avec 50 ml de solvant, en agitant pendant 10 mn. On procède à l'évaporation du solvant par distillation par un évaporateur rotatif à une température de 60°C. On arrête l'évaporation une fois l'hexane est éliminé. Ensuite, on met le ballon dans l'étuve. Après refroidissement, on pèse (P_2). La teneur en matières grasses est exprimée par la formule suivante :

$$[MG] \text{ (mg/l)} = (P_2 - P_1) \times 1000/V \quad E1$$

II.5. Détermination des matières en suspension MES (norme NFT9 -105-2) (Rejeseck, 2003)

La séparation des MES se fait par centrifugation. La margine décantée est centrifugé à grande vitesse (4500 trs/mn) pendant 20 mn.

Les deux volume (V_E) de 50 ml de margine, dont l'une est brute et autre filtrée sont centrifugés. Les culots déposés au fond du pot de la centrifugeuse sont transvasés dans des capsules en porcelaine préalablement séchée à 105°C et pesée (M_1). On rince les pots de centrifugation avec de l'eau distillée et on recueille les eaux d'entraînement dans les capsules. Ensuite, on les sèche à une température de 105°C \pm 2°C. Après élimination totale de l'eau, on laisse les capsules se refroidies dans un dessiccateur et on pèse de nouveau. On recommence les opérations de séchage, de refroidissement et de pesée jusqu'à ce que la différence entre deux pesées successives ne dépasse pas 0,5 mg (M_2). La teneur en MES est calculée à partir de la formule suivante :

$$[MES] \text{ (mg/l)} = (M_2 - M_1) 1000/V_E \quad E2$$

II.6. Détermination des matières minérales et matières volatiles (Rodier, 1996)

Pour la détermination des matières minérales et volatiles, la margine est centrifugée à grande vitesse comme pour le cas des MES. Après récupération du culot est le séchage à 105°C, le culot est calciné à 525°C pendant 2 heures.

Après refroidissement dans un dessiccateur, on pèse les capsules jusqu'à une masse constante (M_3). La teneur en matières minérales en suspension est donnée par la formule suivante :

$$[\text{MMS}](\text{mg/l}) = (M_3 - M_1) \frac{1000}{V_E} \quad E3$$

La différence entre les concentrations des MES et MMS est considérée comme les matières volatiles en suspension MVS.

$$[\text{MVS}](\text{mg/l}) = [\text{MES}] - [\text{MMS}] \quad E4$$

II.7. Détermination du pH (norme NFT 90-017) (Rejeseck, 2003)

La mesure de pH est faite pour trois échantillons de margines non diluées : brute, filtrée et centrifugée. Après l'étalonnage du pH-mètre (Jenway 3510), on plonge l'électrode de mesure dans un bêcher contenant un volume de 20 à 30 ml de margine et on note le pH.

II.8. Détermination de la conductivité (norme NFT 90-111) (Rejeseck, 2003)

La conductivité électrique est mesurée pour deux échantillons de margines : filtrée et centrifugée, sans faire une dilution. Après le rinçage de la sonde du conductimètre (Jenway 4520), on la plonge dans un bêcher contenant 20 à 30 ml de margine à analyser, en prenant soin à ce que les électrodes soient complètement immergées. On agite la margine afin que la concentration ionique entre les électrodes soit identique à celle du liquide ambiant, et aussi pour éliminer les bulles d'air des électrodes. On lit la valeur de la conductivité en prenant compte de la température de mesure.

II.9. Mesure de la turbidité (Rodier, 1996)

Pour la mesure de la turbidité, on utilise un turbidimètre optique (HANNA instruments). Pour chaque échantillon de margine filtrée et autre centrifugée (sans faire une dilution), on rince la cuve de mesure avec de l'échantillon à analyser, avant de la remplir. Avant la mesure, on étalonne l'appareil avec de l'eau distillée.

II.10. Mesure de la demande chimique en oxygène (norme NFT 90-101) (Rejeseck, 2003)

Cette mesure comprend deux étapes :

1. étape d'oxydation chimique des matières réductrices contenues dans l'eau, par excès de dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$), en milieu sulfurique (H_2SO_4) et en présence de sulfate d'argent (Ag_2SO_4) et de sulfate de mercure ($HgSO_4$), à ébullition et reflux pendant 2 h dans un tube muni d'un réfrigérant.
2. étape de dosage de l'excès de dichromate de potassium par sel de Mohr après minéralisation en présence de ferroïne, indicateur redox. La DCO correspond à la quantité de dioxygène, provenant de la réduction de dichromate nécessaire pour oxyder les matières oxydables.

Cette mesure est faite pour deux échantillons de margine : l'un après filtration, et l'autre après centrifugation. Pour chaque échantillon, on prélève 0,05 ml, et on complète le volume jusqu'à 10 ml (E) avec de l'eau distillée, ce qui correspond à un facteur de dilution de 200. On transfère les échantillons dans les tubes du DCO-mètre (VELP Scientifica), et dans chaque tube, on introduit 5 ml de dichromate de potassium qui contient 0,4 g de sulfate mercurique. On ajoute quelques granules régulateurs d'ébullition. Après agitation, on ajoute lentement et avec précaution 15 ml d'acide de sulfate d'argent en agitant soigneusement les tubes et en les refroidissant sous un courant d'eau froide. On porte à ébullition pendant 2 h dans un bloc chauffant.

On laisse refroidir, et on complète à 75 ml avec de l'eau distillée. Après refroidissement à température ambiante, on titre l'excès de dichromate par la solution de sel de Mohr de normalité C_{Fe} en présence de 1 à 2 gouttes de ferroïne (virage bleu-vert à brun-rouge). On note le volume V_E . On réalise également un essai à blanc en remplaçant les 10 ml de la prise d'essai par de l'eau distillée. Le volume V_T correspond au volume nécessaire pour réduire la totalité de dichromate dans l'échantillon d'essai à blanc (témoin).

La demande chimique en oxygène DCO est donnée par la formule suivante:

$$DCO(\text{mg d'O}_2/\text{l}) = \frac{8000 \times C_{Fe} (V_T - V_E)}{E} \quad E5$$

II.11. Mesure de la demande biochimique en oxygène (Rodier, 1996)

La mesure de la DBO₅ est faite par une méthode respirométrique, en utilisant un DBO-mètre de type : P.Selecta, Medilow-S.

On prélève un volume de 2,5 ml de margine (filtrée ou centrifugée), et on le dilue 100 fois avec de l'eau distillée. Au début, on corrige le pH de chaque échantillon dans un intervalle de 6,5 et 7,5 par l'ajout de NaOH. On introduit chaque échantillon dans une bouteille de DBO₅-mètre. Après ça, on règle la charge des bouchons à 250 mg d'O₂/l correspondante au volume introduit (250 ml).

La dépression due à la consommation d'oxygène et l'adsorption du gaz carbonique par la potasse est mesurée à l'aide du manomètre à mercure. Les valeurs de la DBO₅ sont exprimées comme suit :

$$DBO_5 (\text{mg d'O}_2/\text{l}) = \text{Valeurs lues} \times \text{facteur dilution} \quad E6$$

II.12. Mesure de la concentration des chlorures (Rodier, 1996)

Le dosage des chlorures est effectué par la méthode volumétrique (argentimétrie). Les échantillons de margine filtrée et d'autres centrifugée sont dilués 400 fois. On introduit 100 ml (E) de margine diluée dans une fiole conique. On ajoute 1 ml de chromate de potassium à 10%. Après on titre par une solution de nitrate d'argent à 0,1 N (V_e). De la même manière, on effectue une mesure pour un essai à blanc (V_b). Pour la prise d'essai de 100 ml, la teneur en chlorures est donnée par la formule suivante :

$$[\text{Cl}^-](\text{mg/l}) = \frac{C_{Ag} (V_b + V_e)}{E} \times 35,5 \quad E7$$

II.13. Détermination de la teneur en polyphénols totaux

En présence de phénols, le mélange d'acide phosphotungstique $H_3PW_{12}O_{40}$ et phosphomolibdique $H_3PMo_{12}O_{40}$ est réduit en oxydes bleus de tungstène W_8O_{23} et de molybdène Mo_8O_{23} que l'on détermine par colorimétrie (**Djouab, 2007**).

Le dosage des polyphénols des margines en utilisant la méthode de Foulon-Ciocalteu's, a été cité dans différents travaux: **Khoufi et al., (2007)**, **De Marco et al., (2007)**, **Gosti et al., (2005)** et **Atanassova et al., (2005)**.

Dans notre étude, on utilise la méthode de **Atanassova et al., (2005)**, qui ont fait le dosage des polyphénols totaux à une longueur d'onde de 725 nm, en utilisant comme acide équivalent l'acide caféique. Cette méthode est aussi décrite par **Juntachote et al., (2006)**, et utilisée pour la détermination des polyphénols totaux dans les dattes. Pour la réalisation de la courbe d'étalonnage, on a utilisé l'acide gallique comme standard, et comme équivalent de la concentration des polyphénols totaux existants dans les margines.

1. préparation de la courbe d'étalonnage

On prépare une solution de 200 mg/l d'acide gallique. On fait des dilutions de cette solution, avec des facteurs de : 5/5, 4/5, 3/5, 2/5, 1/5 et 0,5/5 pour avoir différentes concentrations (tableau V.1).

Tableau V.1: Préparation des dilutions de l'acide gallique pour la réalisation de la courbe standard des polyphénols totaux

Dilution	5/5	4/5	3/5	2/5	1/5	0,5/5
Concentration (mg d'acide gallique/l)	200	160	120	80	40	20

La détermination de la teneur des polyphénols totaux dans les margines se fait en utilisant la courbe d'étalonnage présenté par la figure V.1 (annexe V).

2. détermination de la teneur en polyphénols totaux

- Pour chaque échantillon de margine filtrée et centrifugée, on prélève 1 ml et on le dilue 50 fois avec de l'eau distillée ;
- On prélève 1 ml de chaque dilution d'échantillon ;
- On ajoute 5 ml d'eau distillée dans chaque flacon ;
- On ajoute 1 ml de réactif de Folin-Ciocalteu's ;
- Après 3 mn, on ajoute 1 ml de carbonate de sodium à 20% ;
- On laisse incuber pendant une heure à température ambiante et à l'abri de la lumière.
- Pour le blanc on procède de la même manière, à la place de 1 ml de margine on met 1 ml d'eau distillée.

La lecture des absorbances est faite à 725 nm, après agitation et repos d'une heure. La concentration en composés phénoliques totaux est déterminée en référent à la courbe d'étalonnage V.1 obtenue (annexe V).

Remarque :

On a procédé pour la réalisation de la courbe d'étalonnage la même procédure que précédemment, seulement on a remplacé la solution de margine par la solution d'acide gallique (figure V.2).

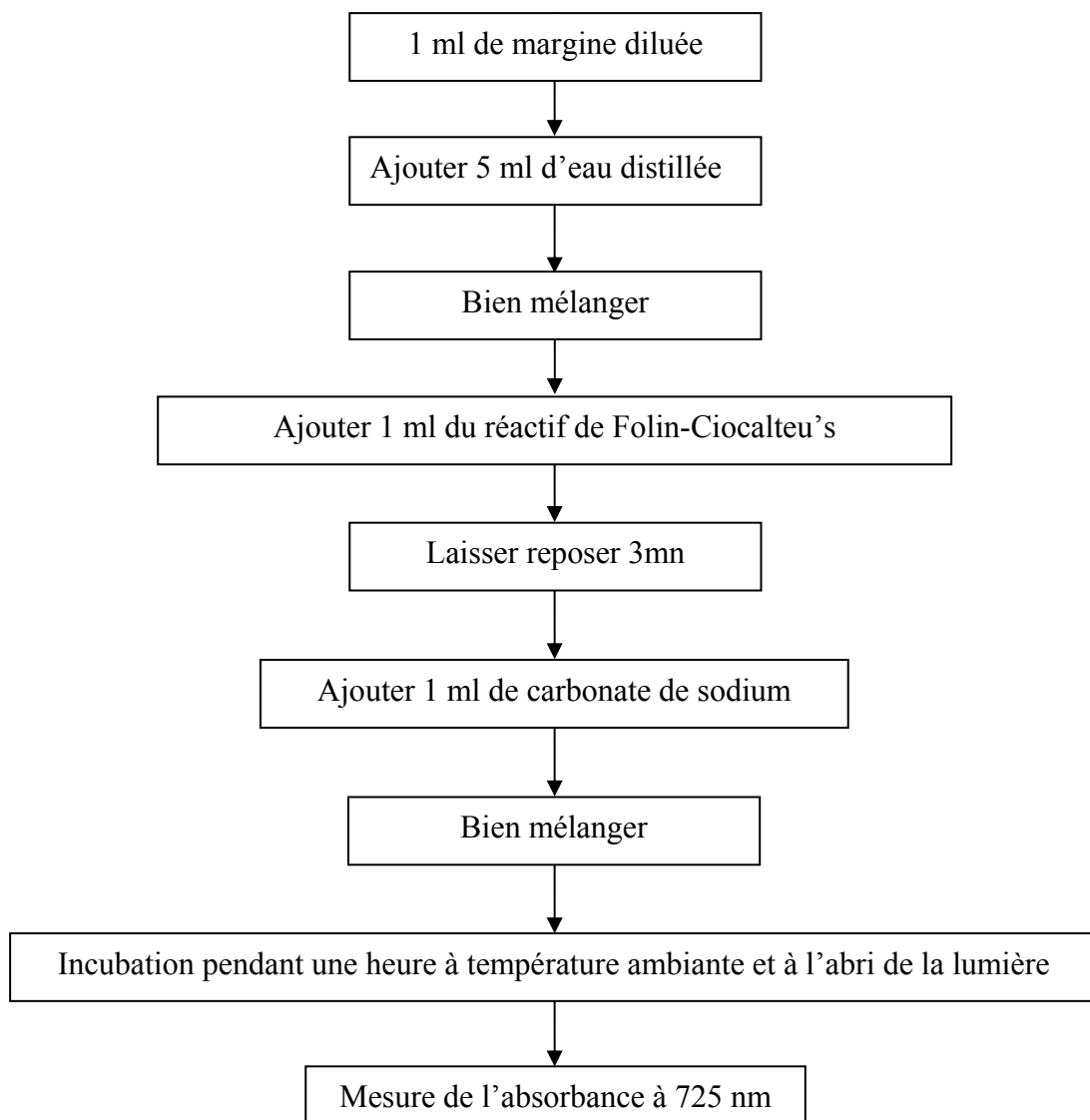


Figure V.2 : Organigramme représentant le dosage des polyphénols totaux

III. APPAREILLAGE ET PROTOCOLE EXPERIMENTAL DE L'ETUDE DE L'OXYDATION DES MARGINES

III.1. Mise en œuvre de la réaction d'oxydation par le réactif du Fenton dans un réacteur agité fermé

Dans cette partie, consacrée à l'étude de l'influence des paramètres expérimentaux, on a effectué plusieurs essais préliminaires sur des margines filtrées et sans dilution à températures ambiantes ($T=24 \pm 2^\circ\text{C}$), et cela dans le but de déterminer les conditions optimales (la concentration de peroxyde d'hydrogène $[\text{H}_2\text{O}_2]$ et la rapport molaire $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$) pour la dégradation et l'oxydation par le procédé Fenton. L'expérience consiste à suivre l'abattement de la DCO et des polyphénols en fonction du temps en réacteur agité fermé.

Dans un premier temps, on a étudié l'effet de l'ajout du catalyseur (Fe^{2+}) au peroxyde d'hydrogène (réactif de Fenton) sur l'oxydation de la margine. Pour cela, on a utilisé deux concentrations de H_2O_2 (3 et 30 g/l) et un rapport molaire $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ égale à 200.

Dans un deuxième temps, l'étude a portée sur les conditions expérimentales suivantes, à savoir:

- Influence du rapport molaire $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$. Pour cela, on a fixé la concentration de peroxyde d'hydrogène à 30 g/l et les rapports molaires $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ à : 100, 200 et 400.
- Influence de la concentration de peroxyde d'hydrogène. Pour cela, on a fixé le rapport molaire $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ à 200, et les concentrations de H_2O_2 introduites à : 15, 20, 25 et 40 g/l.

Dans cette partie d'étude, on a utilisé un volume de 50 ml de margine acidifiée à $\text{pH}=3$ (qui est le pH optimal pour l'oxydation, comme il a été prouvé dans les travaux antérieurs). L'acide utilisé pour l'acidification est l'acide sulfurique à 98%, qui est le choix le plus pertinent pour réguler le pH .

Le catalyseur Fe^{2+} est ajouté sous la forme d'un sel ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) dont les ions inorganiques SO_4^{2-} sont les mêmes introduits par l'acide.

L'ajout de peroxyde d'hydrogène, à l'aide d'une micropipette automatique, s'effectue au temps t_0 ($t=0$), qui correspond au moment de l'introduction de l'oxydant sous des conditions d'agitation intense, à la solution de margine contenant du Fe^{2+} .

Au cours de la réaction et pendant les 6 heures de traitement, des prélèvements à chaque demi-heure, ont été effectués avec une micropipette automatique pour le suivi de l'opération de l'oxydation des composés organiques.

III.2. Mise en œuvre de la réaction d'oxydation par le réactif de Fenton dans un réacteur à géométrie torique

Après le choix des conditions opératoires utilisées en réacteur agité fermé (concentration de peroxyde d'hydrogène, et le rapport molaire $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$), cette deuxième partie a fait l'objet d'étudier l'oxydation des margines dans un réacteur à géométrie torique (image V.1, annexe V). Le but est d'étudier l'influence des paramètres hydrodynamiques (la vitesse d'agitation et le point d'injection de peroxyde d'hydrogène) sur le rendement d'élimination de la pollution organique.

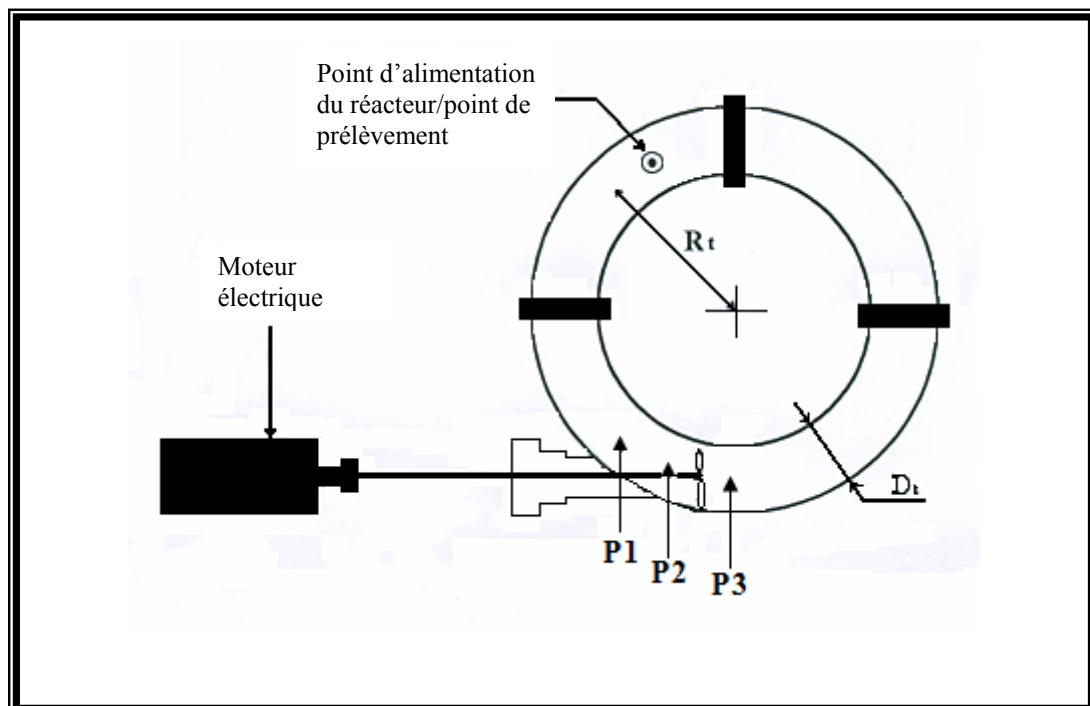
Le dispositif utilisé dans cette partie est un réacteur à boucle de forme parfaitement torique (section circulaire) de 2,1 litres de volume (figure V.3). Il est constitué de quatre coudes en PVC à 90° , reliés par des brides, et l'ensemble forme un espace réactionnel torique fermé.

Le mélange et la recirculation du milieu réactionnel au sein du réacteur sont assurés par un mobile d'agitation à débit axial de type hélice marine à trois pales (figure V.4). La rotation du mobile d'agitation est assurée par un moteur à vitesse variable et affichage digital, de type Heidolph.

Les caractéristiques géométriques du réacteur torique et du mobile d'agitation utilisés sont rassemblées dans le tableau V.2.

Tableau V.2 : Caractéristiques du réacteur torique

Réacteur torique	
Volume utile V_R	2,1 litres
Matériaux de construction	PVC
Mobile d'agitation	hélice marine à trois pales
Diamètre de tube D_t	55 mm
Diamètre de l'hélice d_i	43,5 mm
Longueur moyenne de tube L_t	884 mm
Rayon de courbure des coudes R_t	135 mm

**Figure V. 3 : Le réacteur torique fermé utilisé**

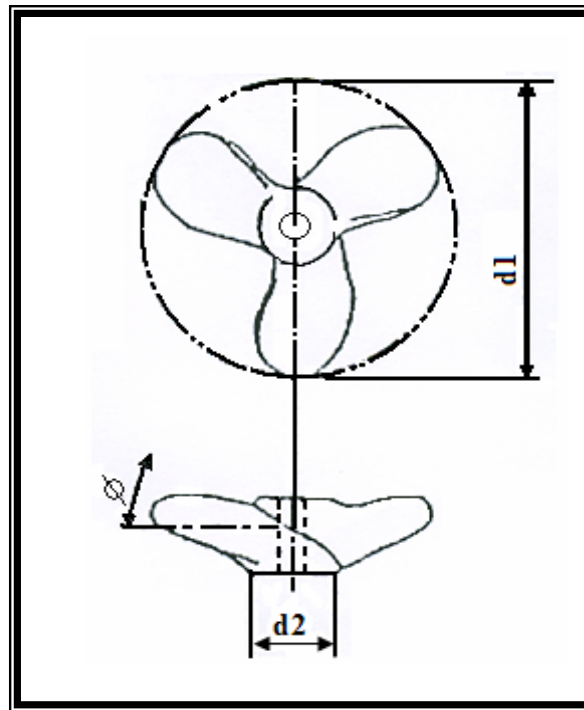


Figure V.4 : Hélice marine à trois pales

Pour réaliser les essais d'oxydation, on a opéré de la façon suivante :

- Prétraitement des margines par filtration ;
- Ajustement du pH de la solution de margine filtrée et sans dilution par l'acide sulfurique pur (98%) pour avoir un pH égale à 3 ;
- Introduction dans le réacteur de 1,93 litre de margine ;
- Ajout du sel de sulfate ferreux $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, tel que le rapport molaire $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}] = 200$;
- Injection d'une quantité de peroxyde d'hydrogène qui correspond à un volume de 170 ml, à l'aide d'une pompe péristatique et à débit constant égale à 86,53 ml/mn. Le début d'injection de peroxyde d'hydrogène correspond au début de la réaction d'oxydation ;
- La réaction est suivie par des prélèvements réguliers au cours du temps (chaque 1 heure), permettant l'évaluation de la diminution de la pollution organique ;
- A la fin de chaque expérience (après 6 h), la demande biochimique en oxygène DBO_5 est mesurée.

Pour cette étude, on a utilisé une gamme de vitesse d'agitation varie entre 200 et 1000 trs/mn. Pour l'injection de H_2O_2 , trois points d'injection ont été utilisés : P_1 , P_2 et P_3 , dont les coordonnées axiales par rapport au mobile d'agitation sont données dans le tableau V.3.

Tableau V.3 : Coordonnées des positions d'injection par rapport au mobile d'agitation

Point d'injection	P_1	P_2	P_3
Position axiale (mm)	-100	-20	20

IV. SUIVI EXPERIMENTAL

Pour cette étude, deux analyses ont été effectuées sur les échantillons prélevés, afin de contrôler l'efficacité de la réaction d'oxydation et l'élimination de la pollution organique dans les deux configurations de réacteur agité et torique.

Pour le suivi de l'opération d'oxydation des margines, on a opté pour deux paramètres de suivi:

1. La demande chimique en oxygène DCO :

Lors de la mesure de la DCO, la présence d'une quantité résiduelle de peroxyde d'hydrogène interfère sur la mesure de ce paramètre comme on l'a vu dans la partie bibliographique. Dans notre étude, on a inspiré de la méthode utilisée par **San Sebastián Martínez et al., (2003)**, qui ont utilisé la méthode d'augmentation du pH et de température.

Pour la mesure de la DCO, la prise d'essai est de 0,5 ml. On dilué l'échantillon prélevé 50 fois avec de l'eau distillée (S_1). Cette solution est portée à ébullition pendant 10 mn, après ajustement du pH entre 10 et 12 par l'ajout d'une solution de NaOH, afin d'éliminer le peroxyde d'hydrogène résiduel. Après refroidissement, on prélève un volume de 2,5 ml, et en le diluant dans une fiole conique de 10 ml, ce qui correspond à une dilution de 200 fois de la prise d'essai initiale.

2. Les polyphénols totaux :

Après refroidissement de la solution **S₁**, on prend 5 ml de cette solution et on procède à une centrifugation à 4500 trs/mn pendant 20 mn pour éliminer le fer précipité et les matières en suspension. Après, 1 ml de surnageant est prélevé pour la mesure de la concentration des polyphénols.

- Mesure de la DBO₅ :

A la fin de l'expérience (après 6 heures), on prend 4 ml de la margine traitée, on dilue 50 fois avec de l'eau distillée. On ajuste le pH entre 10 et 12 et on fait bouillir pendant 10 mn. Après refroidissement, on prélève 125 ml de cette solution, et on la complète jusqu'à 250 ml avec de l'eau distillée. On ajuste le pH entre 6,5 et 7,5. Enfin, on met l'échantillon dans le DBO-mètre après l'avoirensemencé avec 1 ml d'eau usée urbaine.

L'idée d'ajouter des eaux usées pour la mesure de la DBO₅ a été utilisé par **Tekin et al., (2006)** dans une étude de l'amélioration de la biodégradabilité des eaux pharmaceutiques.

La figure V.5 présente d'une manière générale, la procédure de dosage de la DCO, la concentration des polyphénolstotaux et la DBO₅ à la fin de chaque expérience.

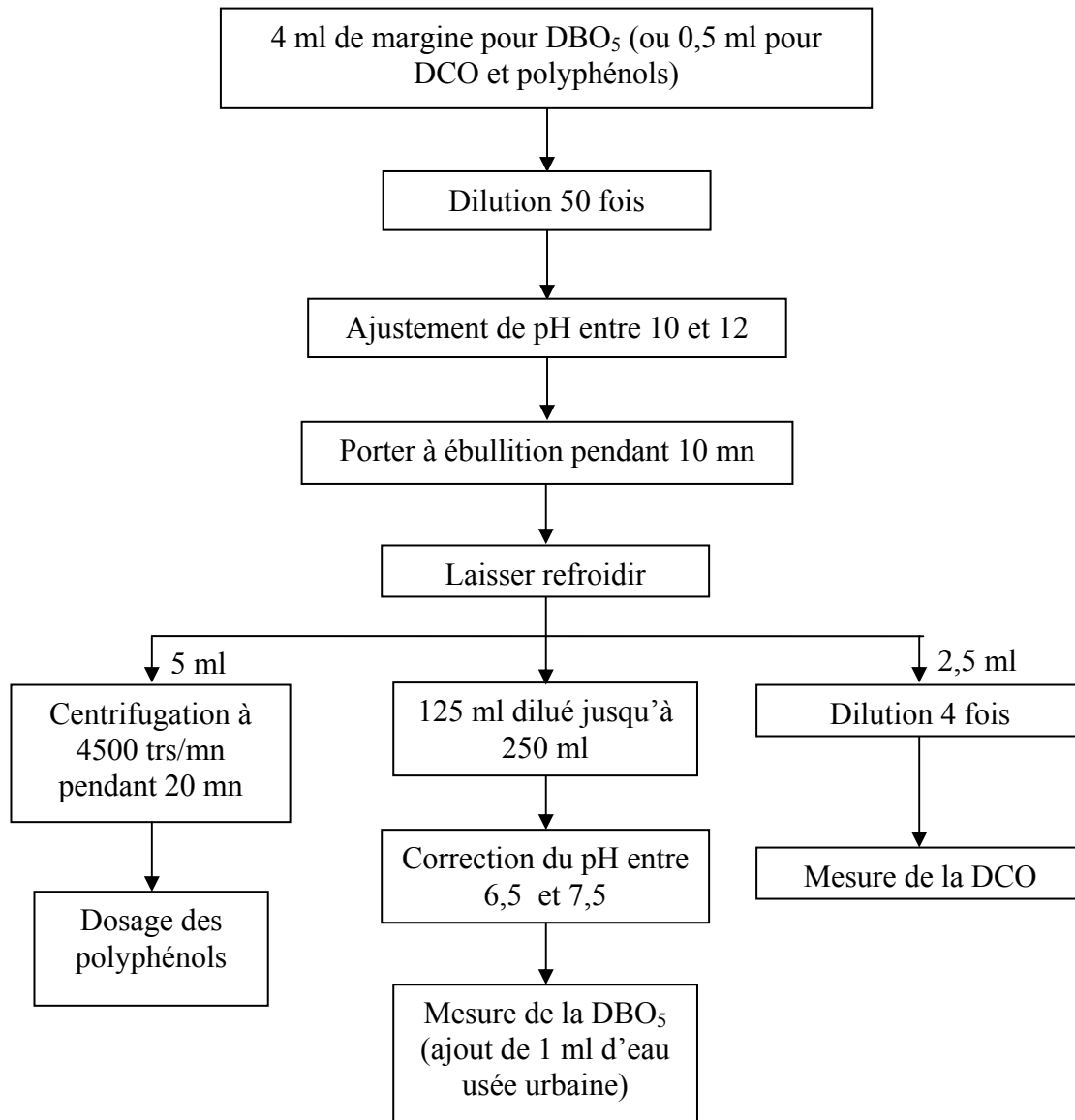


Figure V.5 : Procédure d'analyse de la margine

Chapitre VI :

Résultats et discussions

I. LES CARACTERISTIQUES DES MARGINES ETUDIEES

Pour l'étude de l'oxydation par le réactif de Fenton, les margines utilisées sont proviennent d'une huilerie fonctionnant avec un système à 3 phases et leurs caractéristiques sont données dans le tableau VI.1 ci-dessous :

Tableau VI.1 : Les caractéristiques des margines utilisées

Paramètres	Teneurs
Matières flottantes (ml/ml)	1/5 ^(a)
Matières décantables (ml/ml)	pas de matières décantables
MES (g/l)	10,28 ^(a) ; 5,42 ^(b)
MM (g/l)	1,11 ^(a) ; 0,95 ^(b)
MVS (g/l)	9,17 ^(a) ; 4,46 ^(b)
Matières grasses (mg/l)	des traces ^(b)
pH	5,39 ^(b) ; 5,36 ^(c)
Température (°C)	30 (mesurée juste après prélèvement)
Couleur (Hazen)	5000 ^(b) ; 7000 ^(c)
Conductivité (µS/cm)	94,90 ^(b) ; 101,90 ^(c)
Turbidité (NTU)	90 ^(a)
DCO (g d'O ₂ /l)	93,12 ^(b) ; 59,52 ^(c)
DBO ₅ (g d'O ₂ /l)	14,20 ^(b) ; 6,75 ^(c)
Chlorure (g de Cl/l)	0,86 ^(b) ; 0,602 ^(c)
Polyphénols totaux (équivalent g d'acide gallique/l)	4,36 ^(b) ; 5,48 ^(c)

(a) : margines brutes sans aucun pré-traitement ;

(b) : margines après filtration ;

(c) : margines après centrifugation ;

Pour les essais de l'oxydation, les margines utilisées sont des margines de type (b) (après décantation et filtration).

D'après les données analytiques résumées dans le tableau précédent, on peut remarquer que cette margine est un effluent caractérisé par:

- Une acidité, tel que le pH des margines est égale à 5,39 après filtration, et il devient 5,36 après centrifugation. Cette acidité présente à la fois des effets sur la flore et des risques de corrosion des conduites et des ouvrages.
- Une teneur élevée de matières non dissoutes dans les margines brutes sans aucun prétraitement (MES = 10,29 g/l). Celle-ci est due principalement, aux particules non retenues de l'étape de séparation liquide-solide de l'huile d'olive. Ces MES sont essentiellement de nature organique (environ 90%), caractérisées par une DCO et une DBO, qui diminuent en éliminant les MES. Ces MES sont responsables de la turbidité et de l'envasement du milieu récepteur et s'opposent à la pénétration de la lumière.
- Une charge importante de matières organiques, comme tout les rejets liquides issues des activités agro-alimentaires. Cette charge est donnée par une DCO élevée de 93,12 g d'O₂/l caractérisant la pollution oxydable totale, et une DBO₅ de 14,2 g d'O₂/l après filtration.
- Une conductivité élevée.
- Une présence des composés phénoliques (4,365 équivalent g d'acide gallique/l après filtration) qui sont responsables de la couleur noire, et qui ont un effet antibactérien inhibiteur lors du traitement biologique.

Moyennement, les valeurs de ces paramètres sont plus au moins proches à celles trouvées dans plusieurs travaux, ayant fait l'objet de traitement des margines issues des moulins fonctionnant en continu avec le système à 3 phases (**Khoufi et al., 2007 ; Panizza et Censola., 2006 ; Vlyssides et al., 2004 ; Rivas et al., 2001**).

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

Selon les normes de rejets d'effluents liquides (journal officiel de la république Algérienne N° 26, 24 Rabie el Aœul 1427, 23 Avril 2006), on peut conclure que : ces margines sont des effluents liquides acides extrêmement polluants à cause de leur teneur élevée en DCO, DBO₅ et MES dont les valeurs sont supérieures aux normes. Ils sont difficilement traitables en raison de leur composition complexe, la présence de polyphénols et leur faible degré de biodégradabilité. Le rapport DBO₅/DCO est égale à 0,15 pour les margines filtrées, tel qu'il est très faible par rapport à la valeur acceptable (DBO₅/DCO = 0,5) pour un traitement biologique.

II. ESSAIS D'OXYDATION DES MARGINES DANS UN REACTEUR AGITE

II.1. Le choix du pH

Le pH du milieu réactionnel joue un rôle dans le mécanisme de production des radicaux HO• pour oxyder les composés organiques et affecte le comportement des réactifs (Fe^{II/III}, H₂O₂). Donc c'est un facteur important pour l'oxydation par le réactif de Fenton. En se basant sur les travaux cités dans la littérature, le choix du pH a été fixé à 3.

Pour l'oxydation par le réactif de Fenton, ce pH a permis d'avoir de bons résultats en traitement des eaux usées de textile (Liu et al., 2007), de teinture (Arslon Alaton et Teksoy., 2007), cosmétique (Bautista et al., 2007 ; Rivas et al., 2001), l'oxydation des pesticides organophosphorés (Badawy et al., 2006), pour la décoloration des eaux usées (Wang, 2008) et pour réduire la DCO et augmenter la biodégradation (Chen et al., 2007).

II.2. Essais préliminaires de l'oxydation des margines par le peroxyde d'hydrogène seul

Pour apprécier la réactivité du peroxyde d'hydrogène, les figures VI.1.a et VI.1.b montrent l'effet de l'action du peroxyde d'hydrogène sur l'élimination de la DCO et les polyphénols. Dans ce cas d'oxydation non catalytique (sans l'ajout du catalyseur Fe²⁺), les concentrations de peroxyde d'hydrogène retenues sont : 3 et 30 g/l.

La figure VI.1.a montre la variation de la DCO en fonction du temps pour un pH de travail égale à 3, et une température ambiante.

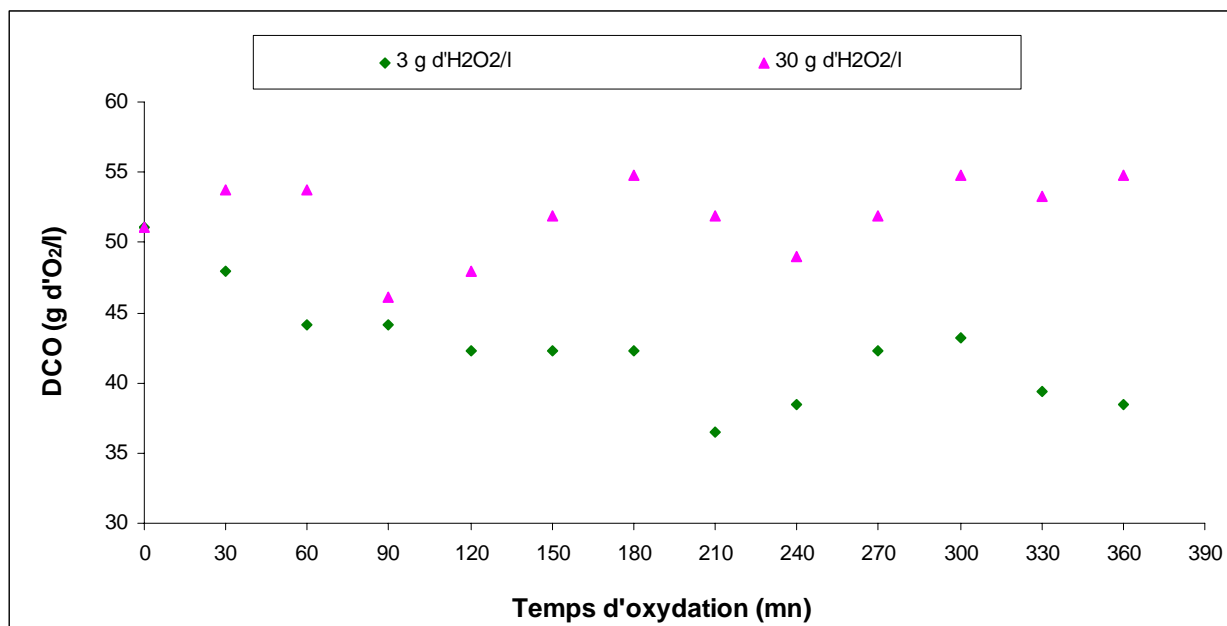


Figure VI.1.a : Elimination de la DCO des margines par oxydation dans un réacteur agité avec le peroxyde d'hydrogène seul

V = 50 ml, T = 24°C

On constate d'après cette figure, que pour une faible concentration de peroxyde d'hydrogène (3 g/l), la cinétique d'abattement de la DCO jusqu'à 150 mn d'oxydation est lente. Au-delà, la DCO demeure constante, et le taux d'abattement final est de l'ordre de 21,75% pour une DCO moyenne égale à 40 g d'O₂/l.

A grande concentration de peroxyde d'hydrogène (30 g/l), on remarque que la DCO au cours de l'oxydation n'a pas évoluée et la valeur enregistrée après 6 heures est proche de la valeur initiale. Moyennement, le taux d'abattement est de l'ordre de 3,2 %.

Concernant l'évolution des polyphénols, on constate d'après la figure VI.1.b, que la cinétique d'abattement des polyphénols est plus rapide pour la concentration de 30 g/l de peroxyde d'hydrogène comparativement à celle de 3 g/l. A partir d'un temps de 120 mn, leur concentration reste constante pour les deux doses de peroxyde d'hydrogène étudiées. Après 6 h d'oxydation, la concentration moyenne des polyphénols est de 2,12 et 1,86 équivalent g d'acide gallique/l, respectivement pour les concentrations de 3 et 30 g/l de peroxyde d'hydrogène. Pour ces concentrations, les taux d'abattement sont respectivement : 16,9 et 27 %.

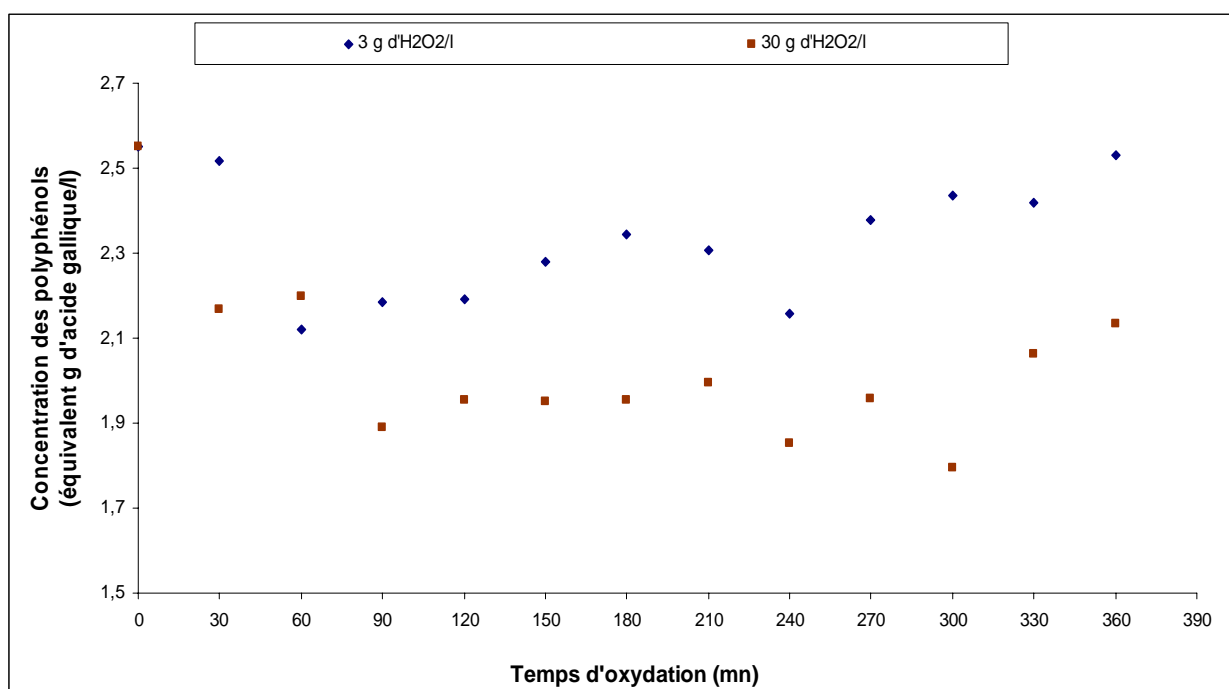


Figure VI.1.b : Elimination des polyphénols par oxydation dans un réacteur agité avec le peroxyde d'hydrogène seul
V=50 ml, T=24°C

En terme d'élimination des polyphénols, on remarque que l'utilisation d'une grande concentration en peroxyde d'hydrogène a permis de réduire plus ces composés que une faible concentration en peroxyde d'hydrogène.

D'après les résultats obtenus de l'évolution de la DCO et des polyphénols en fonction du temps (figures VI.1.a et VI.1.b), on peut dire que :

1. malgré que le peroxyde d'hydrogène est un oxydant fort, son utilisation seule avec ces concentrations, n'est pas suffisante pour avoir une élimination appréciable de cette forte pollution. Les taux d'abattement ne sont pas satisfaisants, et même la cinétique d'oxydation est lente à cause de la complexité de la composition des margines.
2. la faible concentration en peroxyde d'hydrogène, n'a permis d'éliminer qu'une petite quantité de matière organique oxydable, et à courte chaîne moléculaire.
3. pour une concentration de 30 g d' H_2O_2 /l, l'oxydation des polyphénols a conduit à la formation de sous produits ou des intermédiaires d'oxydation mesurables par la DCO et non oxydables par le peroxyde d'hydrogène. La raison pour laquelle, on observe en fin du compte que la DCO ne varie pas au cours du traitement.

II.3. Oxydation des margines par le réactif de Fenton

Pour améliorer l'élimination de la DCO et des polyphénols, l'utilisation d'un catalyseur est nécessaire pour activer le peroxyde d'hydrogène, et donc, de favoriser l'oxydation radicalaire de la charge organique des margines.

Afin de faire apparaître le rôle du catalyseur Fe^{2+} , une série d'expériences d'oxydation par le réactif de Fenton est faite, en ajoutant une certaine quantité de catalyseur, tel que le rapport molaire $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ est égal à 200 pour les deux concentrations de peroxyde d'hydrogène utilisées précédemment (3 et 30 g/l).

Les figures VI.2.a et VI.2.b présentent respectivement les évolutions de la DCO et des polyphénols en fonction du temps.

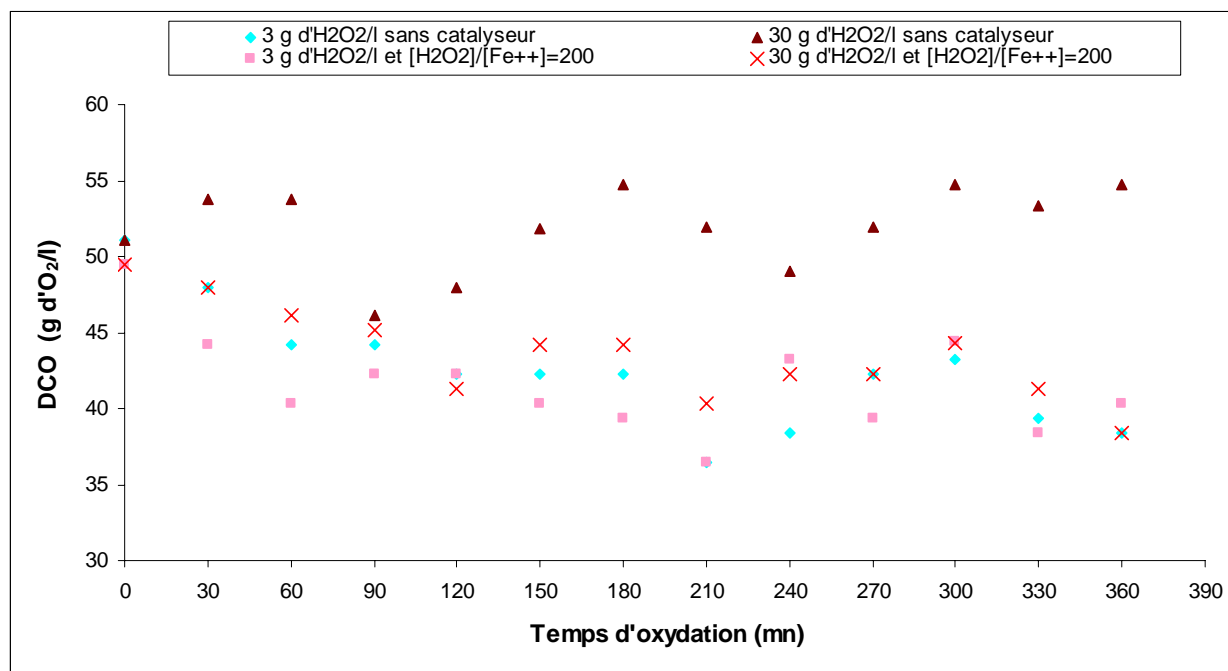


Figure VI.2.a : Elimination de la DCO des margines par oxydation dans un réacteur agité avec le réactif de Fenton

V=50 ml, pH=3, T=24°C

Concernant l'évolution de la DCO (figure VI.2.a), on constate que la vitesse d'élimination pour le système de Fenton est plus au moins rapide que le système utilisant le peroxyde d'hydrogène seul.

Pour la faible concentration en peroxyde d'hydrogène (3 g/l), l'ajout du catalyseur Fe²⁺ dans le milieu a amélioré légèrement la cinétique d'oxydation en premiers temps, en comparant avec le cas d'utilisation de peroxyde d'hydrogène seul. Au-delà d'un temps de 150 mn, on remarque globalement, que la DCO demeure constante. Elle est en moyenne de l'ordre de 38,5 g d'O₂/l, ce qui correspond à un taux d'abattement de l'ordre de 22,12 %.

Pour le cas de grande concentration de peroxyde d'hydrogène (30 g/l), la figure VI.2.a montre que, la cinétique d'oxydation en présence du catalyseur devient plus rapide par rapport à l'utilisation du H₂O₂ seul. L'élimination de la DCO est améliorée et le taux d'abattement après 6 heures d'oxydation est de l'ordre de 17 % correspondant à une DCO moyenne de 41 g d'O₂/l.

Concernant les polyphénols, on constate d'après la figure VI.2.b que, quelque soit la concentration de peroxyde d'hydrogène utilisée, l'ajout du catalyseur Fe^{2+} a une influence sur le taux d'élimination de ces composés.

Pour le cas d'une concentration en peroxyde d'hydrogène égale à 3 g/l, la cinétique d'oxydation des polyphénols, devient rapide dès les premières 30 mn. A partir d'un temps de 90 mn, la concentration des polyphénols devient pratiquement constante, et elle est de l'ordre de 1,95 équivalent g d'acide gallique/l, ce qui correspond à un taux d'abattement de l'ordre de 24,3%.

Pour la grande concentration de peroxyde d'hydrogène (30 g/l), on remarque que l'ajout du catalyseur a amélioré légèrement la cinétique d'oxydation et l'élimination des polyphénols, relativement à l'utilisation du peroxyde d'hydrogène seul. Au-delà de 150 mn, la concentration de ces composés devient constante. Le taux d'élimination après 6 heures est de l'ordre de 36%, correspondant à une concentration moyenne de 1,65 équivalent g d'acide gallique/l.

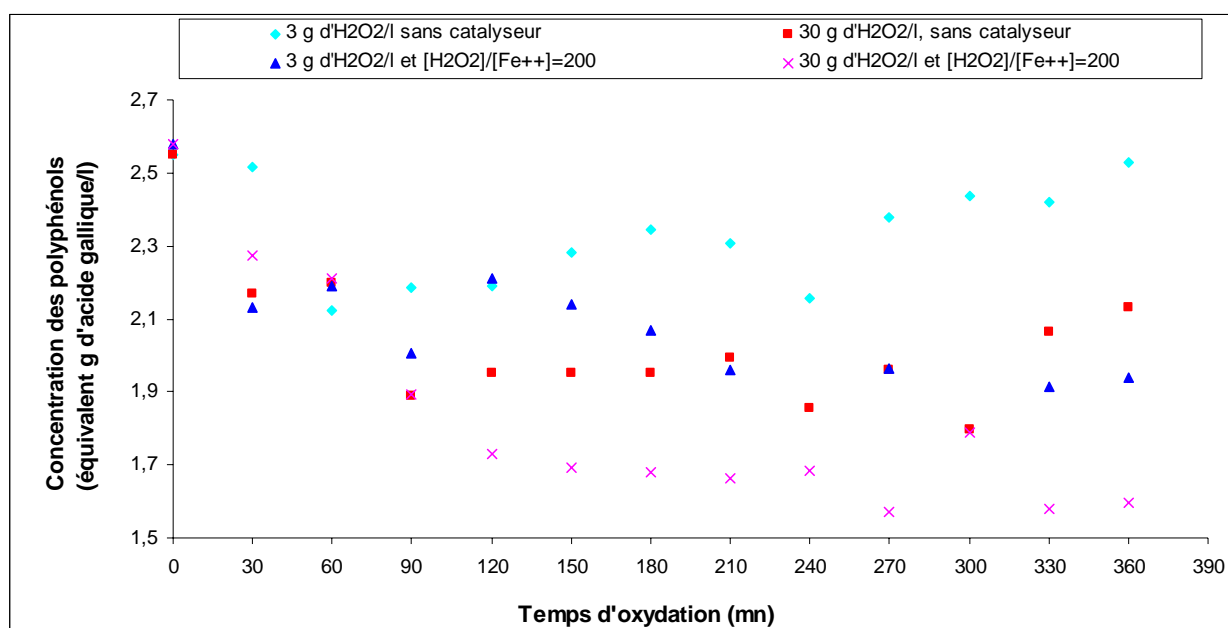


Figure VI.2.b : Elimination des polyphénols des margines par oxydation dans un réacteur agité avec le réactif de Fenton

$V=50$ ml, $\text{pH}=3$, $T=24^\circ\text{C}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]=200$

D'après ces résultats, on peut conclure, d'une façon générale, qu'en présence du catalyseur qui favorise la formation des radicaux HO^\bullet , l'élimination de la DCO et des polyphénols est meilleure, surtout pour la grande concentration de peroxyde d'hydrogène. Ces résultats sont en bon accord avec les travaux antérieurs, tels que :

- Dans une étude d'oxydation d'une solution phénolique par le système Photo-Fenton, **Maciel et al., (2004)**, ont constaté que l'apport de sulfate ferreux a amélioré la réduction du COT de 45% à 55%.
- En traitement des effluents d'industrie de pâte à papier par oxydation avancée, **Catalkaya et Kargi., (2007)** ont trouvé que l'ajout d'une petite quantité de sel ferreux (1 Mmole de Fe^{2+}) a permis d'améliorer l'élimination de la couleur et du COT.

D'autre part, on remarque que pour le système Fenton, la cinétique d'oxydation se divise en deux étapes :

- la première est rapide caractérisée par la formation des radicaux hydroxyles HO^\bullet , qui sont très réactifs vis-à-vis des composés existants dans les margines, et permettent leur oxydation rapide, notamment pour la grande concentration de peroxyde d'hydrogène (30g/l).
- dans la deuxième étape, la cinétique est lente, ce qui correspond à la dégradation des intermédiaires radicalaires plus réfractaires à l'oxydation.

Cette constatation est confirmée par **Israilides et al., (1997)** lors de l'oxydation des margines par la méthode électrochimique. **Balcioglu et al., (2001)** ont trouvé aussi, en oxydation de deux colorants commerciaux, que la disparition de la DCO est rapide en premier temps (quelques mn), et après ce temps elle se ralentit et devient presque constante. La même chose a été observée lors de l'oxydation de différents composés aromatiques polynucléaires par le réactif de Fenton, tel que la réaction se termine après 5 à 10 mn de traitement (**Beltrán et al., 1998**).

Au cours de l'oxydation, on a observé une fluctuation des valeurs de la DCO. Cette constatation a été observé par **Liou et al., (2005)** lors de l'oxydation hétérogène du phénols.

Ce phénomène peut être expliqué par la formation des intermédiaires d'oxydation qui ne sont pas oxydées par les radicaux HO^\bullet .

Pour les composés aromatiques, l'attaque de ces radicaux se fait sur les doubles liaisons C=C, avec ouverture du cycle suivi d'une dégradation (**Neyens et Baeyens., 2003**). Après l'ouverture du noyau phénolique, la dégradation ultérieure des sous produits se fait rapidement, par ce que ces intermédiaires sont aussi réactifs vis-à-vis les radicaux HO^\bullet (**Roques, 1990**).

Pharm Minh et al., (2006), ont constaté que l'oxydation humide catalytique de l'acide coumarique, qui est l'un des composés phénoliques existant dans les margines, a permis la disparition totale de ce composé, mais l'abattement du COT est seulement 55 %. Ceci est du à la formation des intermédiaires (l'acide p-hydroxybenzaldehyde, acide p-hydroxybenzoïque, phénol, cathecol, hydroquinone, acide caféique, l'acide 3,4-dihydrobenzoïque...) qui ne sont pas oxydables dans ces conditions.

D'après **Merz et Waters., (1949)**, l'oxydation des composés aromatiques ne conduits presque jamais au CO_2 , mais à divers intermédiaires oxydés. Parmi les produits d'oxydation de ces intermédiaires on a: l'acide formique, l'acide oxalique, l'acide maléique..., qui sont réfractaires à l'oxydation et se transforment difficilement en CO_2 (**Stiriolo, 1992**).

D'après **Bodu, (2006)**, lors de l'oxydation des composés phénoliques, les intermédiaires d'oxydation ne sont pas convertis complètement en CO_2 et H_2O .

Les faibles taux d'abattement de la DCO, peuvent être expliqué aussi par la formation des intermédiaires qui inhibent la réaction afin d'arriver à son stade final. Cette idée est confirmée par **Benitez et al., (1996)**. **Cañizares et al., (2007)** et **Panizza et Cerisla ., (2006)** ont expliqué ça par l'accumulation des intermédiaires aliphatiques et l'acide carboxylique, qui sont plus difficiles à oxyder. Il y a aussi possibilité de formation des complexes stables à partir de Fe^{2+} , qui inhibent la réaction d'oxydation d'atteindre une minéralisation complète (**Kušić et al., 2006**).

Remarque : A la fin de chacune de nos expériences, la couleur de la solution traitée s'est clarifiée, tel qu'elle devient marron claire au lieu de la couleur noire de départ (image VI.2, annexe VI). La diminution de la couleur a aussi été observée par **Adhoum et Monser., (2004)**, lors de l'oxydation électrochimique d'une solution des margines diluées. Celle-ci a été attribuée à la polymérisation oxydative du phénol et tannins existants.

II.4. Influence du rapport molaire $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$

Dans cette partie d'étude, on a effectué une série d'expériences, en variant le rapport molaire $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ de 100 à 400, et en fixant la concentration de peroxyde d'hydrogène dans le milieu à 30 g/l et dans les mêmes conditions de températures et de pH que précédemment.

Les figures VI.3.a et VI.3.b présentent les résultats de traitement des margines par le réactif de Fenton, pour différents rapport molaire $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$.

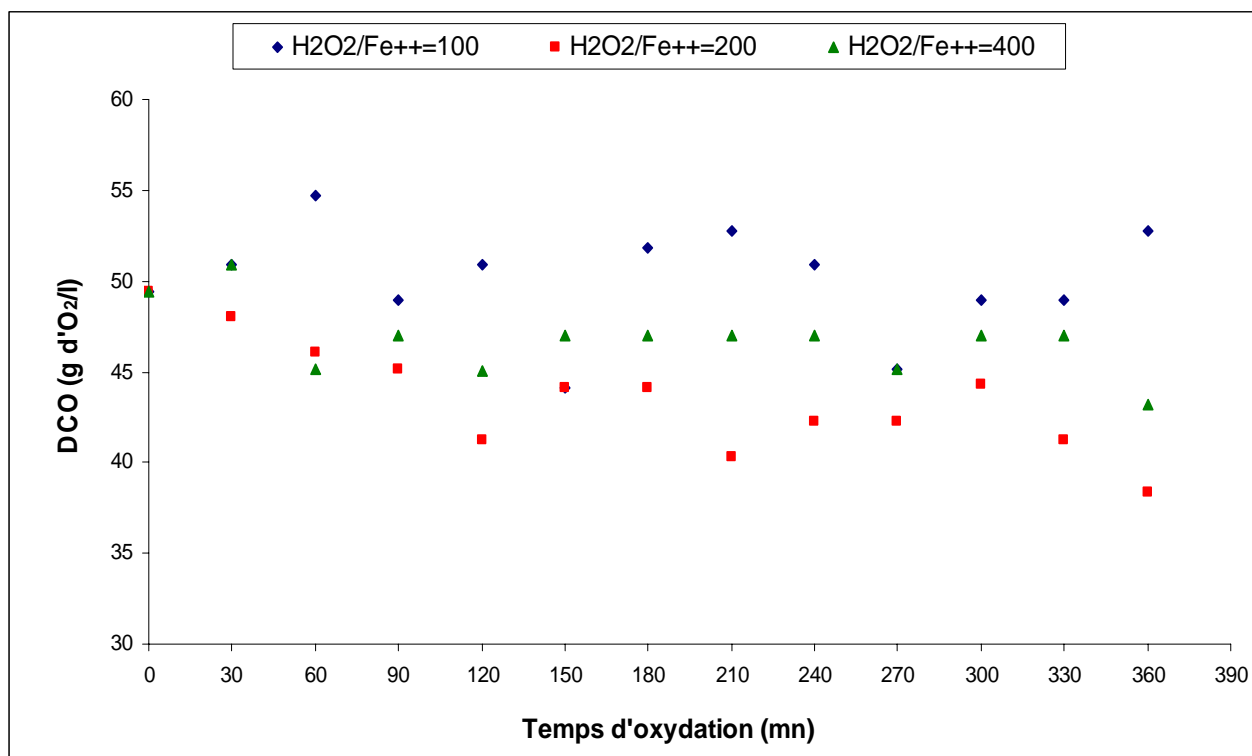


Figure VI.3.a : Influence du rapport molaire $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ sur l'élimination de la DCO des margines

V=50 ml, $[H_2O_2]$ = 30 g/l, pH=3, T=24°C

D'après la figure VI.3.a, on constate globalement que, quelque soit le rapport $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$, la cinétique d'élimination de la DCO reste faible.

Pour un rapport $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ égale à 100, l'évolution de la DCO n'est pas significative. A la fin, la DCO est moyennement égale à la valeur initiale.

En travaillant avec le rapport de 400, on remarque que la cinétique d'élimination de DCO est très lente, tel que la réaction se termine dans les premières 60 mn. A la fin d'oxydation, le taux d'abattement est de l'ordre de 9 %.

Donc, en comparant ces résultats, il est clair qu'en terme d'élimination de la DCO, l'utilisation du rapport de 200 permis d'avoir un meilleur taux d'abattement (17 %).

Concernant les polyphénols, on constate d'après la figure VI.3.b, que la cinétique d'élimination, durant les premières 120 minutes est plus rapide pour un rapport égale à 200 comparativement aux autres rapports. Au-delà, la concentration des polyphénols demeure constante, et les taux d'abattement finaux sont est de l'ordre de : 18,5%, 36 et 30% respectivement pour des rapports molaires égaux à : 100, 200 et 400.

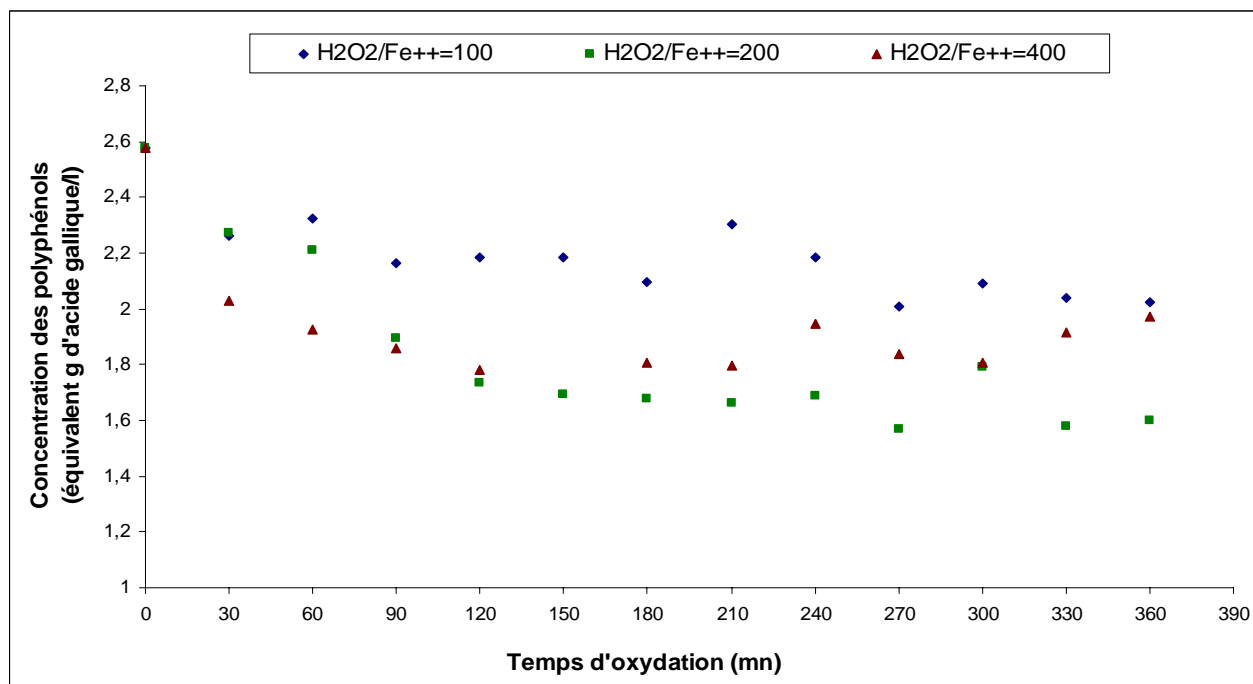


Figure VI. 3.b : Influence du rapport molaire $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ sur l'élimination des polyphénols des margines

V=50 ml, $[H_2O_2]=30$ g/l, pH=3, T=24°C

Pour le reste du travail, on utilise un rapport molaire $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ égale à 200, parce que les abattements de la DCO et les polyphénols sont meilleurs, et aussi pour éviter la possibilité de la recombinaison des réactifs et réduire la production d'un rejet chargé en complexes du fer.

II.5. Influence de la dose de peroxyde d'hydrogène

Les résultats exposés dans les figures VI.4.a et VI.4.b, montrent l'influence de la dose de peroxyde d'hydrogène introduite avec un rapport molaire $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ de 200, sur l'élimination de la DCO et les polyphénols.

D'après la figure VI.4.a, on remarque que, pour une concentration de peroxyde d'hydrogène égale à 15 g/l, l'évolution de la DCO est relativement faible. A la fin, le taux d'abattement est de l'ordre de 4 %.

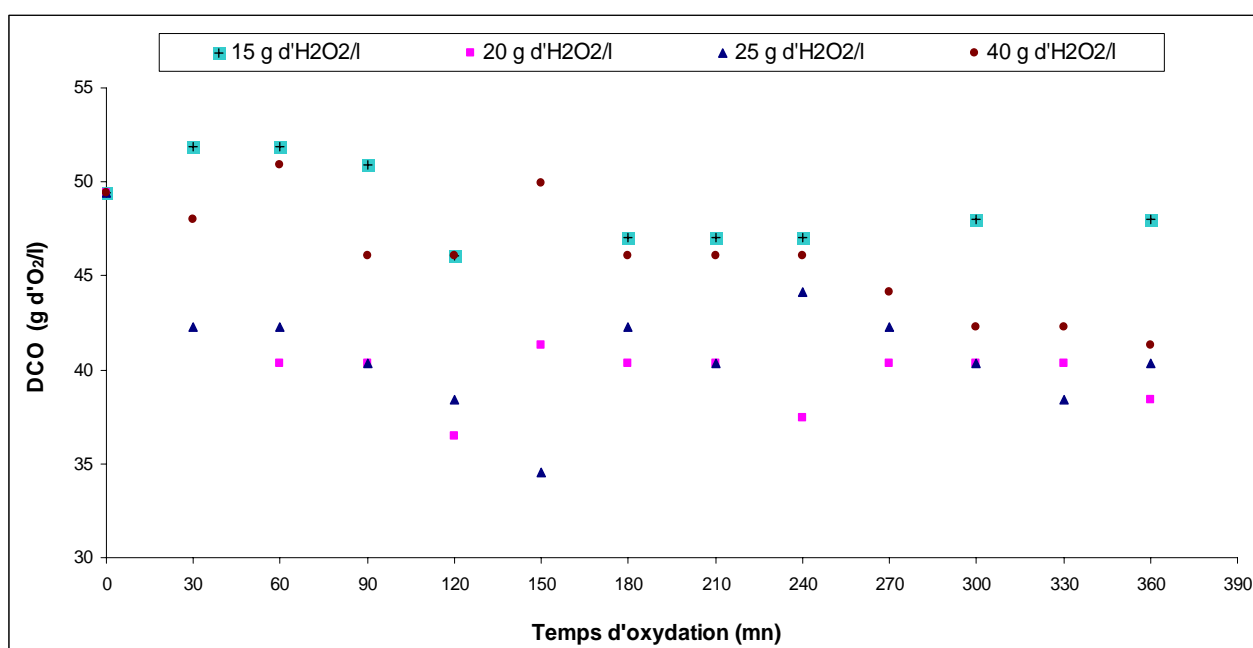


Figure VI.4.a : Influence de la dose de peroxyde d'hydrogène sur l'élimination de la DCO des margines

$V=50$ ml, $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]=200$, $pH=3$, $T=24^\circ C$

Pour les deux concentrations de peroxyde d'hydrogène égales à 20 et 25 g/l, la cinétique d'élimination de la DCO est similaire plus rapide par rapport aux autres. Au-delà d'un temps de 150 mn, elle demeure constante, et à la fin d'oxydation, les taux d'abattement finaux sont respectivement 24 et 19 %.

Par ailleurs, on constate pour une concentration de peroxyde d'hydrogène égale à 40 g/l, l'élimination de la DCO est lente, et au delà d'un temps de 150 mn, elle demeure constante. Le taux d'abattement final, à la fin, est de l'ordre de 7 %, ce qui reste très faible comparativement aux autres concentrations (20 et 25 g d' H_2O_2/l).

D'après ces résultats, les concentrations de 20 et 25 g/l de peroxyde d'hydrogène permettent d'avoir des taux d'abattement de DCO proches.

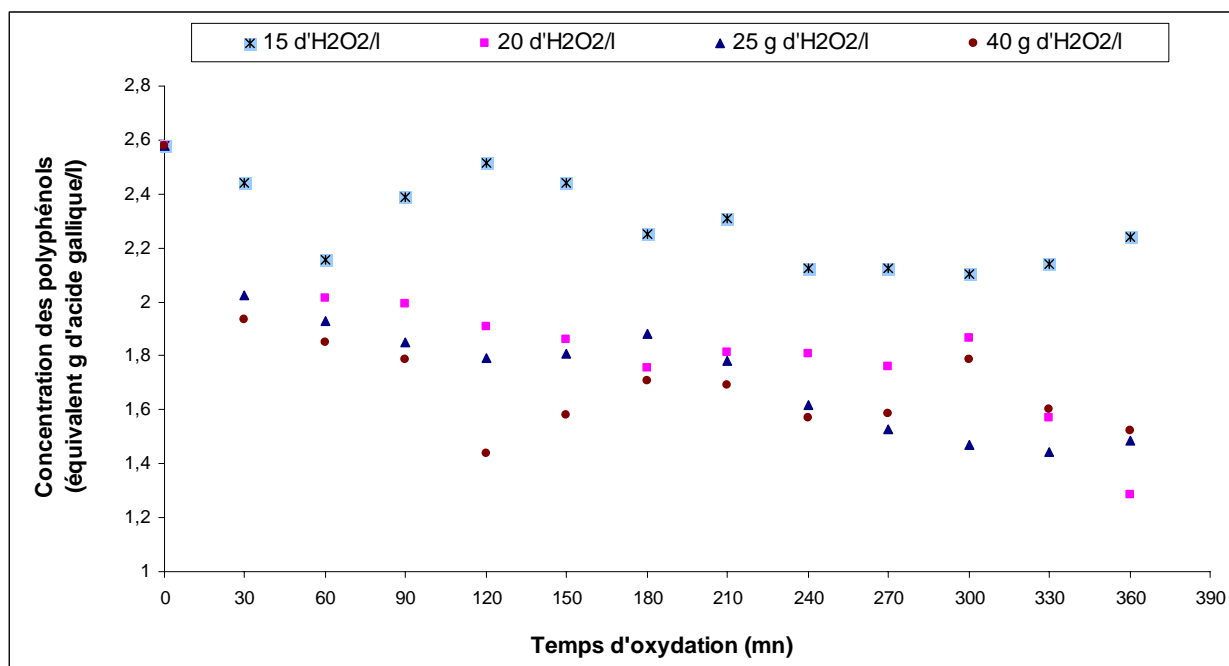


Figure VI.4.b : Influence de la dose de peroxyde d'hydrogène sur l'élimination des polyphénols des margines

$$V=50 \text{ ml}, [\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]=200, \text{pH}= 3, T=24^\circ\text{C}$$

D'autres part, on constate d'après la figure VI.4.b, que la cinétique d'élimination des polyphénols est plus lente pour la concentration de 15 g/l, par contre elle devient plus rapide à partir de 20 g/l. Au-delà d'un temps de 120 mn, leur concentration demeure constante, et les taux d'abattement finaux sont de : 16,6 ; 30,2 ; 36 et 38 %, respectivement pour les concentrations de 15, 20, 25 et 40 g d'H₂O₂/l.

On peut conclure, que plus la concentration de peroxyde d'hydrogène augmente, la cinétique d'élimination des polyphénols devient plus rapide, et le taux d'abattement augmente. Mais, à partir de la concentration de 25 g d'H₂O₂/l, le taux d'abattement est relativement constant. Donc, il n'est pas intéressant de travailler avec des doses plus grandes que 40 g d'H₂O₂/l.

Pour la suite de l'étude (oxydation dans le réacteur à géométrie torique), et sur la base des résultats obtenus, on a opté de travailler avec une concentration de peroxyde d'hydrogène égale à 30 g/l, et un rapport molaire égale à 200, ce qui correspond aux valeurs permettant d'avoir des meilleurs taux d'élimination de la DCO et des polyphénols.

A la fin, on peut conclure qu'on vu de la complexité de la composition des margines et leur forte charge polluante, les taux d'abattement restent toujours faibles.

III. MISE EN ŒUVRE DE L'OXYDATION DES MARGINES DANS LE RÉACTEUR TORIQUE

Compte tenu des conditions optimales déterminées dans la partie précédente, on a retenu les conditions opératoires suivantes :

- pH=3 ;
- $[H_2O_2]=30$ g /l ;
- $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]= 200$;
- Température ambiante ;

Les essais ont été réalisé dans le but d'étudier l'influence des conditions hydrodynamiques, tels que : la vitesse d'agitation et le point d'injection du peroxyde d'hydrogène, sur l'élimination de la DCO et les polyphénols, en utilisant un réacteur à géométrie torique.

III.1. Influence de la vitesse d'agitation

Dans cette partie d'étude, les vitesses d'agitation utilisées sont : 200, 400, 600 et 1000 trs/mn. Le point d'injection de peroxyde d'hydrogène est le point P₂ qui se positionne à 20 mm avant l'hélice marine d'agitation (figure V.3, annexe V).

Les figures VI.5.a et VI.5.b représentent, respectivement, l'évolution de la DCO et des polyphénols en fonction du temps pour différentes vitesses d'agitation.

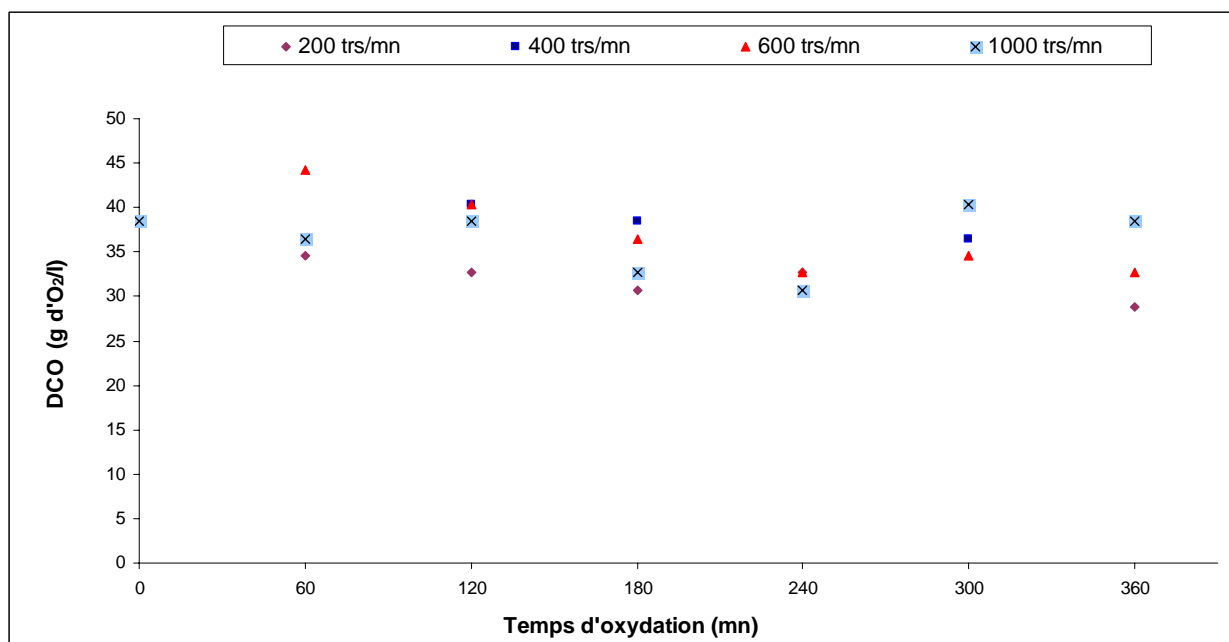


Figure VI.5.a : Influence de la vitesse d'agitation sur l'élimination de la DCO des margines par oxydation avec le réactif de Fenton dans le réacteur torique

V=2,1 l, pH=3, température ambiante

$[H_2O_2]=30$ g/l, $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]=200$, point d'injection P₂

D'après les résultats illustrés dans la figure VI.5.a, on peut remarquer que pour les vitesses d'agitation 400 et 1000 trs/mn, la DCO est insensible à l'effet de l'agitation. Après 6 h de traitement, elle reste très proche de la valeur initiale.

Pour les vitesses de 200 et 600 trs/mn, la cinétique d'oxydation est lente, durant les premières 180 mn. Au-delà, la DCO demeure constante, correspondant à une DCO moyenne respective de 29 et 32,5 g d'O₂/l, ce qui correspond à des taux d'abattement finaux de l'ordre de 24,5 et 15,4%.

On remarque que le taux d'abattement de la DCO le plus grand, correspondant à la vitesse d'agitation de 200 trs/mn, ceci est légèrement inférieur comparativement à celui trouvé en utilisant les mêmes conditions opératoires dans le réacteur agité.

D'après ces résultats, on peut dire que la vitesse d'agitation n'a pas un effet appréciable sur l'élimination de la DCO.

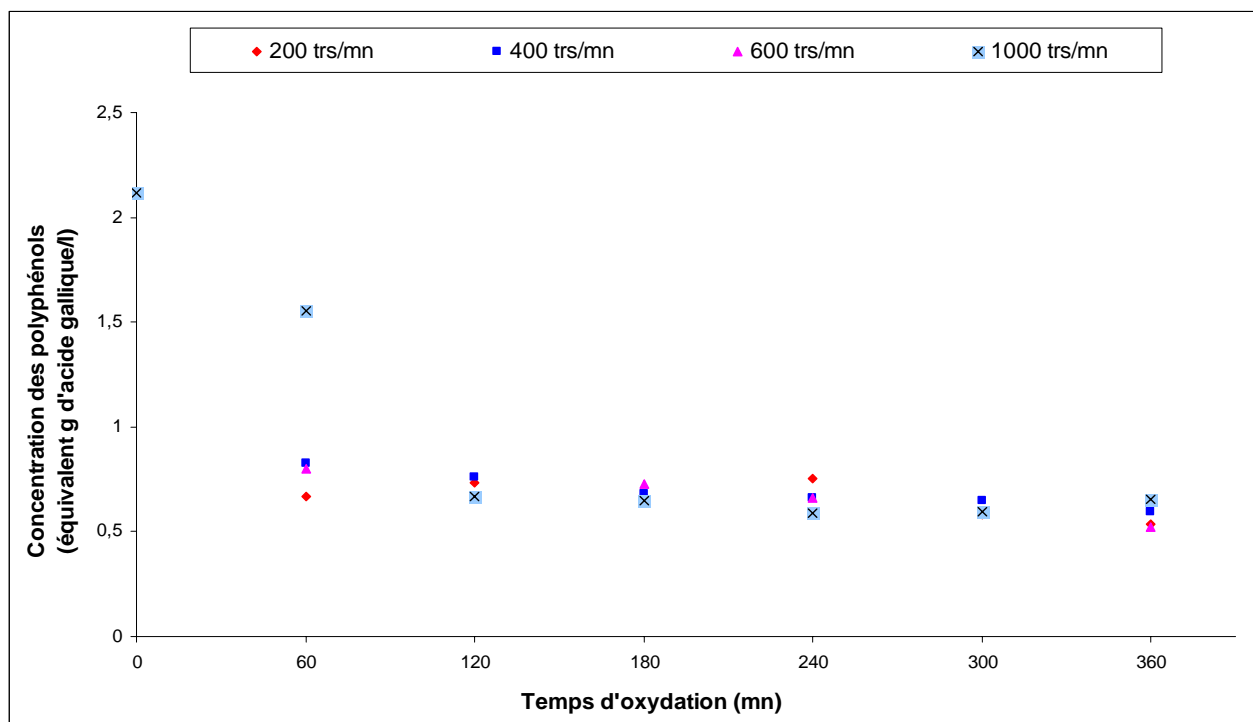


Figure VI.5.b : Influence de la vitesse d'agitation sur l'élimination des polyphénols des margines par oxydation avec le réactif de Fenton dans le réacteur torique

$V=2,1$ l, $\text{pH}=3$, température ambiante,

$[\text{H}_2\text{O}_2]=30$ g/l, $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]=200$, point d'injection P_2

Concernant les polyphénols, on constate d'après la figure VI.5.b, que pour toutes les vitesses d'agitation étudiées (200, 400, 600 et 1000 trs/mn), la variation de la concentration des polyphénols prend la même tendance. On remarque aussi, que la cinétique d'élimination de ces composés est très rapide durant les premières 60 mn. Au-delà, leur concentration demeure constante. A la fin, le taux d'abattement moyen pour les 4 vitesses d'agitation utilisées est de l'ordre de 73 %, correspondant à une concentration moyenne des polyphénols de 0,57 équivalent g d'acide gallique/l.

D'après ces résultats, on peut conclure que, la vitesse d'agitation n'a pratiquement aucune influence sur l'élimination de la DCO et les polyphénols. Mais on constate, que les taux d'abattement des polyphénols ont été améliorés en comparant avec les résultats trouvés en oxydation dans le réacteur agité.

III.2. Influence du point d'injection du peroxyde d'hydrogène

En gardant les mêmes conditions opératoires (pH, température, $[H_2O_2]$ et $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$), on a étudié l'influence de la position d'injection du peroxyde d'hydrogène. Pour cela, on a fixé la vitesse d'agitation à 200 trs/mn.

D'après la figure VI.6.a, on constate que, pour le point d'injection P_3 , la DCO n'évolue pas au cours de la réaction, et après 6 h de traitement le taux d'abattement est seulement de 9% . Par contre, pour les deux points d'injection restants (P_1 et P_2), la DCO diminue lentement, et demeure constante à partir d'un temps de 180 mn. A la fin, le taux d'élimination de la DCO est de l'ordre de 11,5 et 24,5 %, respectivement pour les points d'injection P_1 et P_2 .

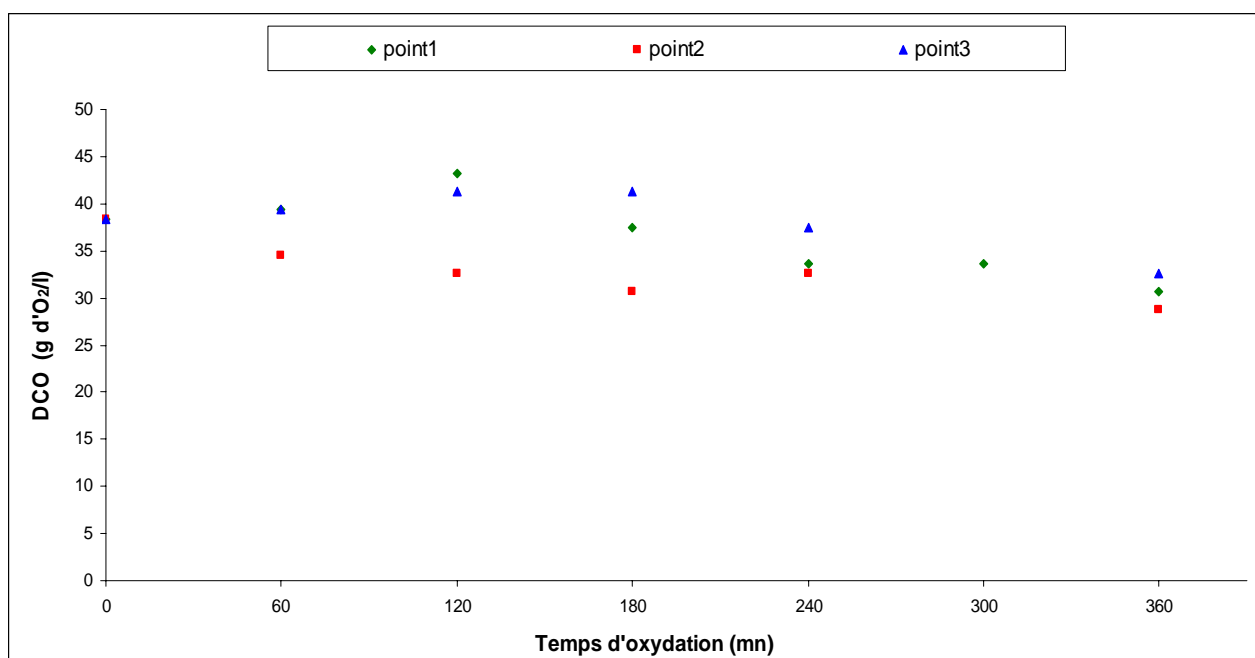


Figure VI.6.a : Influence du point d'injection de peroxyde d'hydrogène dans le réacteur torique sur l'élimination de la DCO des margines

$V=2,1$ l, pH=3, température ambiante, $[H_2O_2]=30$ g/l

$[H_2O_2]/[Fe^{2+}]=200$, vitesse d'agitation 200 trs/mn.

De même, on remarque que le point d'injection du peroxyde d'hydrogène n'a pas un effet sur l'élimination de la DCO. Le taux d'abattement le plus élevé correspond au point d'injection P₂.

Concernant l'évolution de la concentration des polyphénols, et d'après la figure VI.6.b, on constate que la cinétique d'élimination de ces composés est rapide en utilisant le point P₂, contrairement aux points P₁ et P₃. Au-delà de 180 mn, leur concentration demeure constante pour tous les points d'injection étudiés. A la fin, le taux d'abattement est de l'ordre de : 60 ; 73 et 55,12 %, respectivement pour les points d'injection P₁, P₂ et P₃, correspondant à des concentrations moyennes de 0,85 ; 0,57 et 0,95 équivalent g d'acide gallique/l. Ces taux d'abattelements restent inférieurs par rapport au taux d'abattement pour le point P₂.

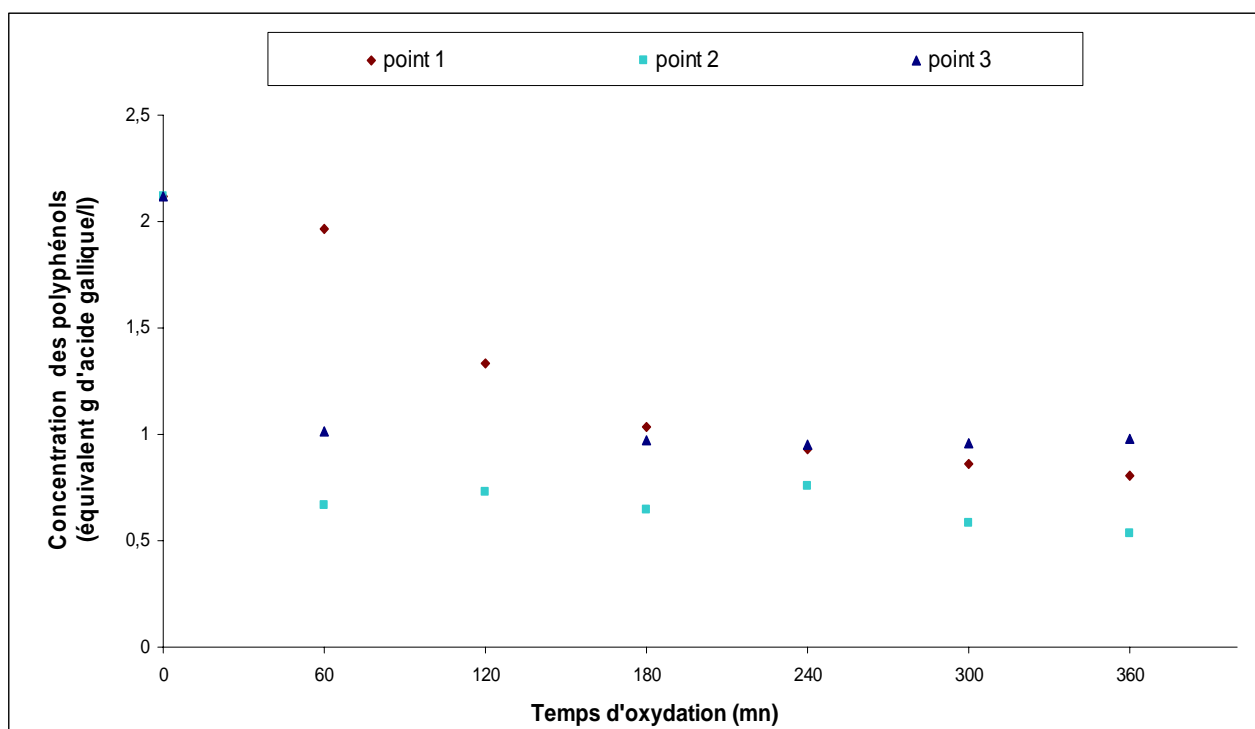


Figure VI.6.b : Influence du point d'injection de peroxyde d'hydrogène dans le réacteur torique sur l'élimination des polyphénols des margines

V = 2,1 l, pH=3, température ambiante, [H₂O₂]=30 g/l

[H₂O₂]/[Fe²⁺]= 200, vitesse d'agitation 200 trs/mn

D'après ces résultats, on peut conclure que les paramètres hydrodynamiques n'ont pas un effet sensible sur l'élimination de la DCO et des polyphénols. Mais il est clair, que l'utilisation du réacteur torique a permis d'avoir des bons taux d'abattement en terme d'élimination des polyphénols, contrairement à l'utilisation du réacteur agité.

III.3. Etude de la biodégradabilité des margines après traitement

Dans cette partie d'étude, on a étudié la biodégradabilité des margines et cela pour une éventuelle opération de traitement biologique.

Après 6 heures d'oxydation, on a mesuré la DBO₅ de chaque échantillon de marge traitée dans le réacteur torique. Les tableaux VI.2 et VI.3 présentent les différentes valeurs du rapport DBO₅/DCO en fonction de la vitesse d'agitation et de la position d'injection de l'oxydant (H₂O₂).

Tableau VI.2 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'amélioration du rapport DBO₅/DCO

V = 2,1 l, pH=3, température ambiante, [H₂O₂]=30 g/l

[H₂O₂]/[Fe²⁺] = 200, point d'injection P₂

La vitesse d'agitation (trs/mn)	200	400	600	1000
DBO ₅ (g d'O ₂ /l)	7,3	5,7	5,6	5,1
DCO (g d'O ₂ /l)	29	38,4	32,5	38,4
Rapport DBO ₅ /DCO	0,25	0,15	0,17	0,13

Tableau VI.3 : Effet de la position d'injection de peroxyde d'hydrogène sur l'amélioration du rapport DBO₅/DCO

V = 2,1 l, pH=3, température ambiante, [H₂O₂]=30 g/l

[H₂O₂]/[Fe²⁺]= 200, vitesse d'agitation 200 trs/mn

Points d'injection	P₁	P₂	P₃
DBO₅ (g d'O₂/l)	7,6	7,3	3,2
DCO (g d'O₂/l)	35	29	34
Rapport DBO₅/DCO	0,22	0,25	0,1

D'après ces résultats, on constate que relativement à la marge brute (DBO₅/DCO = 0,15), la marge traitée par oxydation présente des rapport relativement faible et dans le même ordre de grandeur que la marge brute et cela quelque soit la vitesse d'agitation (tableau VI.2) et la position d'injection du H₂O₂ (tableau VI.3).

D'une manière générale, on remarque qu'il n'y a pas une amélioration importante de la biodégradabilité des marges traitées. Peut être ça est du au présence d'une quantité résiduelle des polyphénols qui ont un effet inhibiteur, ou bien la quantité des micro-organismes présente n'est pas suffisante pour dégrader la matière organique présente.

Conclusion générale
-perspectives-

Conclusion générale- perspectives-

L'objectif de cette étude est d'étudier la faisabilité du traitement des margines par la réactif de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$), qui est l'un des procédés d'oxydation avancée, dans un réacteur à géométrie torique. Ce procédé a été appliqué pour la minéralisation, en milieu aqueux d'une large gamme de polluants réfractaires.

Au cours de ce travail, l'étude a porté sur des échantillons de margine sans dilution avec une DCO initiale d'environ de 51g d' O_2/l , et une concentration en polyphénols de 2,57 équivalent g d'acide gallique/l.

Les résultats obtenus dans la première partie d'étude, montrent que le taux d'abattement de la DCO et des polyphénols est sensible à la concentration du peroxyde d'hydrogène et du rapport molaire $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$. Vu la concentration et la complexité de la composition des margines, l'influence de ces paramètres sur l'élimination semble être limitée. Les meilleurs taux d'abattement obtenus pour une concentration de peroxyde d'hydrogène égale à 30 g/l et un rapport $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ égale à 200, correspondant à un taux d'élimination de 17% de DCO et de 36% de polyphénols.

Ces faibles taux peuvent être dû à la formation des intermédiaires d'oxydation qui deviennent mesurables par la DCO, et l'accumulation de l'acide carboxylique formé.

Concernant la mise en œuvre de la réaction d'oxydation des margines dans le réacteur torique, les résultats obtenus montrent que les paramètres hydrodynamiques (vitesse agitation et le point d'injection) n'ont pas un effet sensible sur l'amélioration de la réduction de la DCO. Concernant l'élimination des polyphénols, nous avons observé une nette amélioration du taux d'abattement, de l'ordre de 73%.

D'une manière générale, on peut considéré qu'à partir d'une certaine vitesse d'agitation et quelque soit le point d'injection, l'état du mélange dans le réacteur torique est identique en tout point du réacteur.

On peut considéré que l'application de la réaction dans un réacteur torique est intéressant, car elle nécessite pas de grande vitesse d'agitation pour améliorer les taux d'abattement.

En perspectives, il serait intéressant :

- * De choisir un autre paramètre de suivie, par exemple le COT, à la place de la DCO, pour éviter le problème des fluctuations.
- * Etudier l'effet du mode d'ajout de l'oxydant dans le réacteur torique.
- * L'application de la mise en œuvre de cette réaction dans un réacteur torique en mode ouvert.
- * Etudier de l'effet de la dilution sur le taux d'abattement.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

* A

Adhoum N., Monser L., 2004. Decolourization and removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by electrocoagulation. *Chem. Eng. Process* 43, 1281-1287.

Aggelis G., Iconomou D., Christou M., Bokas D., Kotzailias S., Christou G., Tsagou V., Papanikolaou S., 2003. Phenolic removal in a model olive oil mill wastewater using *Pleurotus ostreatus* in bioreactor cultures and biological evaluation of the process. *Water Res* 37, 3897-3904.

Ahmadi M., Vahabzadeh F., Bonakdarpour B., Mehranian M., 2006. Empirical modeling of olive oil mill wastewater treatment using loofa-immobilized *Phanerochaete chrysosporium*. *Process Biochemistry* 41, 1148–1154.

Aissam H., Errachidi F., Merzouki M., Benlemlih M., 2002. Identification des levures isolées des margines et étude de leur activité catalase. *Cahiers de l'Association Scientifique Européenne pour l'eau et la santé* 7, 23-30.

Aktas E.S., Imre S., Ersoym L., 2001. Characterization and lime treatment of olive mill wastewater. *Water Research* 35 (9), 2336-2340.

Albuquerque J.A., González J., García D., Cegarra J., 2004. Agrochemical characterisation of "alperujo", a solid by-product of the two phase centrifugation method for olive oil extraction. *Bioresource Technology* 92 (2), 195-200.

Alvares A.B.C., Dlaper C., Parsons S.A., 2001. Partial oxidation by ozone to remove recalcitrance from wastewaters - A review. *Env. Techn* 22, 409-427.

Amirante P., Pipitone F., 2002. Utilisation des sous-produits de la filière oléicole. *Science et Technique. OLIVÆ/N° 93-October 2002.*

Arienzo M., Capasso R., 2000. Analysis of metal cations and inorganic anions in olive oil mill wastewater by atomic absorption spectroscopy and ion chromatography. Detection of metals bound to the organic polymeric fraction. *J.Agric Food Chem* 48, 1405-1410.

Arslan Alaton I., Teksoy S., 2007. Acid dye bath effluent pretreatment using Fenton's reagent: Process optimization, reaction kinetics and effects on acute toxicity. *Dyes and Pigments* 73, 31-39.

Atanassova D., Kefalasa P., Psillakis E., 2005. Measuring the antioxidant activity of olive oil mill wastewater using chemiluminescence. *Environment International* 31, 275– 280.

* B

Badawy M.I., Ghaly M.Y., Gad-Allah T.A., 2006. Advanced oxidation processes for the removal of organophosphorus pesticides from wastewater. *Desalination* 194, 166-175.

Balanosky E., Herrera F., Lopez A., Kiwi J., 2000. Oxidative degradation of textile waste water. Modeling reactor performance. *Water Res* 34 (2), 582–596.

Balcioglu I.A., Arslan I., Sacan M.T., 2001. Homogenous and heterogenous advanced oxidation of two commercial reactive dyes. *Environmental Technology* 22, 813-822.

Bautista P., Mohedano A.F., Gilarranz M.A., 2007. Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment. *Journal of Hazardous Materials* 143, 128-134.

Bazoti F.N., Gikas E., Skaltsounis A.L, Tsarbopoulos A., 2006. Development of a liquid chromatography–electrospray ionization tandemmass spectrometry (LC–ESI MS/MS) method for the quantification of bioactive substances present in olive oil mill wastewaters. *Analytica Chimica Acta* 573–574, 258–266.

Belaid C., Kallel M., Elleuch B., 2002. Identification de nouveaux composés phénoliques présents dans les rejets liquides d'huileries d'olive. *Déchets Sciences et Techniques* 27, 30-34.

Belleville P., Legrand J., 1992. Influence de la viscosité de la solution et de la géométrie sur les caractéristiques de l'agitation dans un réacteur torique. *Tec-Doc.* 6,19, 20-25.

Belleville P., Nouri L., Legrand J., 1992. Mixing characteristics in the torus reactor. *Chem. Eng. Tec* 15, 282-289.

Beltrán F.J., Enciner J.M., Gonzalez J.F., 1997a. Industrial wastewater advanced oxidation. Part 2: Ozone combined with hydrogen peroxide or UV radiation. *Water Research* 31, 2415-2428.

Beltrán F.J., González M., Rivas F.J., Alvarez P., 1995. Aqueous UV radiation and UV/H₂O₂ oxidation of atrazine first degradation products: Dethylatrazine and deisopropylatrazine. *Environmental Toxicology and Chemistry* 15, 868-872.

Beltrán F.J., González M., Rivas F.J., Alvarez P., 1998. Fenton reagent advanced oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons in water. *Water Air Soil Pollut* 105, 685–700.

Beltrán-Heredia J., Torregrosa J., García J., Domínguez JR., Tierno JC., 2001. Degradation of olive mill wastewater by the combination of Fenton's reagent and ozonation processes with an aerobic biological treatment. *Water Sci Technol* 44; 103-8.

Benatti C.T., Granhen Tavares C.R., Guedes T.A., 2006. Optimization of Fenton's oxidation of chemical laboratory wastewaters using the response surface methodology. *Journal of Environmental Management* 80, 66-74.

Benitez F.J., Beltrán-Heredia J., Torregrosa J., Acero L.J., 1996. Treatment of wastewaters from olive oil mills by UV radiation and by combined ozone-UV radiation. *Toxicological and Environmental Chemistry* 61, 173-185.

Benkhelifa H, 2000. Etude du réacteur torique : modélisation et application à la transformation des protéines. Thèse de doctorat, Ecole centrale de Nantes.

Benyahia N., Zein K., 2003. Analyse des problèmes de l'industrie de l'huile d'olive et solutions récemment développées. Contribution spéciale de Sustainable Business Associates (Suisse) à SESEC II.

Bianchi G., 1999. Extraction systems and olive oil. Oléagineux corps gras lipides: volume 6, numéro 1, Janvier/Février 1999.

Bianco A., Buiarelli F., Cartoni G., Coccioli F., Jasionowska R., Margherita P., 2003. Analysis by liquid chromatography tandemmass spectrometry of biophenolic compounds in olives and vegetation waters, Part I. Journal of Separation Science 26, 409-416.

Bodu M., Wilson S., Greibrokk T., Lundanes E., Silineceanu I., 2006. Comparaison of advanced oxidation processes and identification of monuron photodegradation products in aqueous solution. Chemosphere 63, 1718-1727.

Bousdira L., 2005. Contribution à la dépollution des eaux des 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.

Boye B., Dieng M.M., Brillas E., 2003. Anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton treatments of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid. J. Electroanal.Chem 557, 135-146.

Briante R., Patumi M., Febbraio F., Nucci R., 2004. Production of highly purified hydroxytyrosol from Olea Europaea leaf extract biotransformed by hyperthermophilic β -glycosidase. Journal of Biotechnology 111, 67-77.

Brillas E., Banos M.A., Garrido J.A., 2003. Mineralization of herbicide 3,6-dichloro-2-methoxybenzoic acid in aqueous medium by anodic oxidation, electro-Fenton and photo-electro-Fenton. Electrochem. Act 48, 1697-1705.

Brillas E., Casado J., 2002. Aniline degradation by electro-Fenton and peroxi-coagulation processes using a flow reactor for wastewater treatment. Chemosphere 47, 241-248

Brisset J.L., Roussy J., Pétrier C., Gondrexon N., Evstratov A., 2002. Coordinateur Eugen Hnatic, Procédés électriques de mesure et de traitements des polluants. Tec et Doc, pp : 159-217.

* 6

Cadillon M., Jean-Claude L. La valorisation agronomique des margines. Société du Canal de Provence et d'Aménagement de la Région Provençale.

Cañizares P., Lobato J., Paz R., Rodrigo M.A., Sáez C., 2007. Advanced oxidation processes for the treatment of olive oil mills wastewater. Chemosphere 67,832–838.

Carriazo J., Guélou E., Barrault J., Tatiboue J.M., Molina R., Moreno S., 2005. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol by pillared clays containing Al-Ce-Fe. Water Research 39, 3891-3899.

Castillo Rivera L.A, 1999. Etude d'effluents difficilement biodégradables: Caractérisation et traitement par procédés d'oxydation avancée. Thèse de doctorat, université d'Aix-Marseille 1, France.

Catalkaya E.C., Kargi F., 2007. Color, TOC and AOX removals from pulp mill effluent by advanced oxidation processes: A comparative study. *Journal of Hazardous Materials* 139, 244-253.

Catrinescu C., Teodosiu C., Macoveanu M., Mische-Brendle J., Le Dred R., 2003. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe-exchanged pillared beidellite. *Water Research* 37, 1154–1160.

Centi G., Perathoner S., Torre T., Verduna M.G., 2000. Catalytic wet oxidation with H₂O₂ of carboxylic acids on homogeneous and heterogeneous Fenton-type catalysts. *Catalysis Today* 55, 61-69.

Centre d'Activités Régionales pour la Production Propre (CAR/PP), 2000. Prévention de la pollution dans la production d'huile d'olive. Ministère de l'Environnement, Espagne.

Chen S., Sun D., Chung J.S., 2007. Treatment of pesticide wastewater by moving-bed biofilm reactor combined with Fenton-coagulation pre-treatment. *Journal of Hazardous Materials* 144, 577-784.

Chen X., Chen G., Yue P.L., 2002. Novel electrode system for electroflotation of wastewater. *Environ. Sci. Technol* 36 (4), 778-783.

Cliffe K.R., Patumsawad S., 2001. Co-combustion of waste from olive oil production with coal in a fluidised bed. *Waste Manage* 21, 49-53.

* D

D'Annibale A., Giovannozzi Sermanni G., Federici F., Petruccioli M., 2006. Olive-mill wastewaters: a promising substrate for microbial lipase production. *Bioresource Technology* 97, 1828–1833.

D'Annibale A., Quarantino D., Federici F., Fenice M., 2006. Effect of agitation and aeration on the reduction of pollutant load of olive mill wastewater by the *white-rot fungus Panus tigrinus*. *Biochemical Engineering Journal* 29, 243–249.

De Heredia J.B., Torregrosa J., Dominguez J.R., Peres J.A., 2001. Kinetic model for phenolic compound oxidation by Fenton's reagent. *Chemosphere* 45, 85-90.

De Marco E., Savarese M., Paduano A., Sacchi R., 2007. Characterization and fractionation of phenolic compounds extracted from olive oil mill wastewaters. *Food Chemistry* 104, 858-867.

De Monpezat G., Denis J-F., 1999. Fertilisation des sols méditerranéens avec des issues oléicoles. *Oléagineux corps gras lipides*: volume 6, numéro 1, Janvier/Février 1999.

Debellefontaine H., Striolo Ph., Chakchouk M., Foussard J-N., Besombes-Vailhe J., 1992. Nouveaux procédés d'oxydation chimique pour l'élimination des rejets queux phénolés. *Revue des sciences de l'eau* 5, 555-572.

Deng Y., Englehardt J.D., 2006. Treatment of landfill leachate by the Fenton process. *Water Research* 40, 3683-3694.

Dhaouadi H., Marrot B., 2008. Olive mill wastewater treatment in a membrane bioreactor: process feasibility and performances. Chemical engineering journal, doi: 10.1016/j.cej.2008.04.017.

Di Giovacchino L., Basti C., Costantini N., Ferrante M., Surricchio G., 2001. Effects of olive vegetable water spreading on the soil cultivated with maize and grapevine. *Agricoltura Mediterranea* 131, 33-41.

Di Giovacchino L., Basti C., Costantini N., Surricchio G., Ferrante M., Lombardi D., 2002. Effets de l'épandage des eaux de végétation des olives sur des sols complantés de maïs et de vigne. *Science et technique, OLIVÆ/N° 91*, 37-43.

Djouab A., 2007. Contribution à l'identification des constituants mineurs de la datte Mech-Degla «Essai de valorisation par incorporation dans une recette de margarine allégée». Mémoire de magister en technologie alimentaire. Université de Boumerdes, Algérie.

Doré M., 1989. Chimie des oxydants et traitements des eaux. Tec et Doc, Lavoisier Paris, pp : 373-457.

Drouiche M., LeMignot V., Lounici H., Belhocine D., Grib H., Pauss A., Mameri N., 2004. A compact process for the treatment of olive mill wastewater by combining of and UV/H₂O₂ techniques. *Desalination* 169, 81-88.

* F

El Hassani F.Z., Mdaghri Alaoui S., Errachidi F., Aissam H., Merzouki M., Benlemlih M., 2005. Effet de l'épandage des margines sur le rendement d'une culture de maïs et sur les abondances de certains groupes microbiens du sol. 3ème Journées Internationales des Géosciences de l'Environnement. El Jadida.

Ergüder T.H., Güven E., Demirer G.N., 2000. Anaerobic treatment of olive mill wastes in batch reactors. *Process Biochemistry* 36, 243-248.

Esplugas S., Giménez J., Contreras S., Pascual E., Miguel Rodríguez., 2002. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water Research* 36, 1034-1042.

* F

Fakharedine N., Ouhdouch Y., Hafidi M., 2005. Screening des souches performantes pour la valorisation des sous produits liquides de l'industrie oléicole. 3ème Journées Internationales des Géosciences de l'Environnement. El Jadida les 8, 9 et 10 juin.

Faouzi M., Cañizares P., Gadri A., Lobato J., Nasr B., Paz R., Rodrigo M.A., Saez C., 2006. Advanced oxidation processes for the treatment of wastes polluted with azoic dyes. *Electrochimica Acta* 52, 325-331.

Flotron V., 2004. La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation dans le traitement des eaux : application à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux et les boues résiduaires. Institut national agronomique Paris-Grignon, Ecole doctorale Abies.

Flox C., Ammar S., Arias C., Brillas E., Vargas-Zavala A.V., Abdelhedi R., 2006. Electro-Fenton and photoelectro-Fenton degradation of indigo carmine in acidic aqueous medium. *Applied catalysis B: environmental* 67, 93-104.

Fountoulakis M.S., Dokianakis S.N., Kornaros M.E., Aggelis G.G., Lyberatos G., 2002. Removal of phenolics in olive mill wastewaters using the *White-Rot Fungus Pleurotus Ostreatus*. *Water Res* 36; 4735-44.

* 

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

Galindo C., 1998. Dégradation de colorants par la méthode d'oxydation avancée UV/H₂O₂. Thèse de doctorat, université de Mulhouse, France.

Gallard H., de Laat J., Leguebe B., 1999. Etude comparative de la vitesse de décomposition de H₂O₂ et de l'atrazine par les systèmes Fe(III)/H₂O₂, Cu(II)/H₂O₂ et Fe(III)/Cu(II)/H₂O₂. *Revue des sciences de l'eau. Rev. Sci. Eau* 12, 713-728.

García -Molina V., López-Arias M., Florczyk M., Chamarro E., Esplugas S., 2005. Wet peroxide oxidation of chlorophenols . *Water Research* 39, 795-802.

Garrido Hoyos S.E., Martinez Nieto L., Camacho Rubio F., Ramos Cormenzana A., 2002. Kinetics of aerobic treatment of olive-mill wastewater (OMW) with *Aspergillus Terreus*. *Process Biochemistry* 37, 1169-1176.

Gao Y., Yang M., Hu J., Zhang Y., 2004. Fenton's process for simultaneous removal of TOC and Fe²⁺ from acidic waste liquor. *Desalination* 160, 123-130.

Georgi A., Scierz A., Trommler U., Horwitz C.P., Collins T.J., Kopinke F.-D., 2006. Humic acid modified Fenton reagent for enhancement of the working pH range. *Applied Catalysis B: Environmental* 72, 26-36.

Giannes A., Diamadopoulos E., Ninolakis M., 2003. 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, pp 147-152.

Ginos A., Manios T., Mantzavinou D., 2006. Treatment of olive mill effluents by coagulation-flocculation-hydrogen peroxide oxidation and effect on phytotoxicity. *Journal of Hazardous Materials* 133, 135-142.

Gotsi M., Kalogerakisa N., Psillakisa E., Samarash P., Mantzavinou D., 2005. Electrochemical oxidation of olive oil mill wastewater. *Water Research* 39, 4177-4187.

Graille J., 2003. Lipides et corps gras alimentaires. *Collection Sciences et Techniques Agroalimentaires*, pp : 86.

Gulkaya I., Surucu G.A., Dilek F.B., 2006. Importance of H₂O₂/Fe²⁺ ration in Fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater. *Journal of hazardous materials B136*, 763-769.

* 

Hafidi F., Ait Baddi G., Chetoui A., El Hadrami I., 2004. Traitements des effluents liquides d'huileries d'olive par des micro-organismes aérobies. *Agronomica* 48 (1-2), 1-12.

Häkkinen, 2000. Flavonols and phenolic acids in berries and berry products. Thèse doctorale. Kuopio, pp 93.

Hamdi M., Garcia J-L., 1991. Nouvelle conception d'un procédé de dépollution biologique des margines, effluents liquides de l'extraction de l'huile d'olive. Thèse nouveau doctorat, France.

Hernandez R., Zappi M., Colucci J., Jones R., 2002. Comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water. *J. Hazard. Mat* 92, 33-50.

Hislop K.L., 1999. The photochemical mechanism of the UV-VIS/Ferrioxalate/hydrogene peroxide systems. Thèse de doctorat, université de Weston Ontario.

Hosogai K., Tanaka M., 1992. Study of suspension polymerization of styrene with a circular loop reactor. *Polymer Eng. Sci* 32, 431-437.

* 

International Olive Oil Council. <http://www.internationaloliveoil.org/>.

Ioan I., Wilson S., Lundanes E., Neculai A., 2007. Comparison of Fenton and sono-Fenton bisphenol Adegradation. *Journal of hazardous materials* 142, 559-563.

Israilides C.J., Vlyssides A.G., Mourafeti V.N., Karvouni G., 1997. Olive oil wastewater treatment with the use of an electrolysis system. *Bioresource Technology* 61, 163-170.

* 

Kajitvichyanukul P., Lu M-C., Liao C-H., Wirojanagud W., Koottatep T., 2006. Degradation and detoxification of formaline wastewater by advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials* B135, 337-343.

Kang Y.W., Cho M-J., Hwang K-Y., 1999. Correction of hydrogen peroxide interference on standard chemical oxygen demand test. *Wat. Res.* 33 No 5, pp 1247-1251.

Kapellakis I.E., Tsagarakis K.P., Avramaki Ch., Angelakis A.N., 2006. Olive mill wastewater management in river basins: A case study in Greece. *Agricultural Water Management* 82, 354-370.

Kestiöglua K., Yonara T., Azbarb N., 2005. Feasibility of physico-chemical treatment and Advanced Oxidation Processes (AOPs) as a means of pretreatmentof olive mill effluent (OME). *Process Biochemistry* 40, 2409-2416.

Khalid A., Nouri H., Legrand J., 1995. Etude de la distribution de pression dans un réacteur torique. 2^{ème} congrès de mécanique à Casablanca (Maroc). Vol 1, 205-210.

Khoufi S., Aloui F., Sayadi S., 2006. Treatment of olive oil mill wastewater by combined process electro-Fenton reaction and anaerobic digestion. *Water Research* 40, 2007-2016.

Khoufi S., Feki F., Sayadi S., 2007. Detoxification of olive mill wastewater by electrocoagulation and sedimentation processes. *Journal of Hazardous Materials* 142, 58-67.

Koller E., 2001. Génie chimique. L'usine nouvelle, Dunod-Paris, pp : 38.

Kresbert U., Meyer H-R., Fichter A., 1988. A comparison between the performance of continuously stirred tank bioreactor and torus bioreactor with respect to highly viscous culture broths. *Chem. Tech. Biotech* 43, 107-116.

Kurt U., Avsar Y., Gonullu M.T., 2006. Treatability of water-based paint wastewater with Fenton process in different reactor types. *Chemosphere* 64, 1536-1540.

Kušić H., Koprivanac N., Lončarić Božić A., Selanec I., 2006. Photo-assisted Fenton type processes for the degradation of phenol: A kinetic study. *Journal of Hazardous Materials B136*, 632-644.

* ℒ

Lanciotti R., Gianotti A., Baldi D., Angrisani R., Suzzi G., Mastrocola D., Guerzoni M.E., 2005. Use of *Yarrowia lipolytica* strains for the treatment of olive mill wastewater. *Bioresource Technology* 96, 317-322.

Lasage-Meesen L., Navarro D., Maunier S., Sigoillot J-C., Lorquin J., Delattre M., et al., 2001. Simple phenolic content in olive oil residues as function of extraction systems. *Food Chem* 75: 501-7.

Le Verge S., 2005. Suivie des co-produits des moulins, valorisation des grignons et des margines. Rapport d'activité. Association française interprofessionnelle des olives 22-23.

Leaderach H., Widmer F., 1984. Le bioréacteur torique. *Information chimiques* 249, 157-160.

Léger C-L., 1999. Co-produits de l'huilerie d'olive : les composés phénoliques et leurs propriétés biologiques. *Oléagineux corps gras lipides*: volume 6, numéro 1, Janvier/Février 1999.

Liou M-J., Lu M-C., 2007. Catalytic degradation of nitroaromatic explosives with Fenton's reagent. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 227, 155-163.

Liou R-M., Chen S-H., Hung M-Y., Hsu C-S., Lai J-Y., 2005. Fe (III) supported on resin as effective catalyst for the heterogeneous oxidation of phenol in aqueous solution. *Chemosphere* 59, 117-125.

Liu R., Chiu H.M., Shiau C-S., Yu-Li Yeh R., Hung Y-T., 2007. Degradation and sludge production of textile dyes by Fenton and photo-Fenton processes. *Dyes and Pigments* 73, 1-6.

* *M*

Maciel R., Sant'Anna Jr G.L., Dezotti M., 2004. Phenol removal from high salinity effluents using Fenton's reagent and photo-Fenton reactions. *Chemosphere* 57, 711–719.

Mameri N., Halet F., Drouiche M., Grib H., Lounici H., Pauss A., Piron D., Belhocine D., 2000. Treatment of Olive mill washing water by ultrafiltration. *Can. J. Chem. Eng.* 78, 590-595.

Mantzavinos D., Kalogerakis N., 2005. Treatment of olive mill effluent: Part I. Organic matter degradation by chemical and biological processes. *Environment International* 31, 289-295.

Martinez-Garcia G., Bachmann R.T., Williams C.J., Burgoyne A., Edyvean R.G.J., 2006. Olive oil waste as a biosorbent for heavy metals. *International Biodeterioration & Biodegradation* 58, 231–238.

Martins A.F., Vasconcelos T.G., Wilde M.L., 2005. Influence of variables of the combined coagulation–Fenton–sedimentation process in the treatment of trifluraline effluent. *Journal of Hazardous Materials B127*, 111–119.

Mdaghri Alaoui S., Errachidi F., El Asan F.Z., Aïssam H., Merzouki M., Pennincks M.J., Benlemlih M., 2005. Traitement et valorisation des margines marocaines par des procédés biotechnologiques. 3ème Journées Internationales des Géosciences de l'Environnement. El Jadida les 8, 9 et 10 juin 2005.

Meysami B., Kasaeian A.B., 2005. Use of coagulants in treatment of olive oil wastewater model solutions by induced air flotation. *Bioresour. Technol* 96, 303-307.

Mokrini A., Oussi D., Esplugas S., 1997. Oxidation of aromatic compounds with UV radiation/ozone/hydrogen peroxide. *Water Science and Technology* 35(4), 95-102.

Molina R., Martínez F., Melero J.A., Bremner D.H., Chakinala A.G., 2006. Mineralization of phenol by a heterogeneous ultrasound/Fe-SBA-15/H₂O₂ process: Multivariate study by factorial design of experiments. *Applied Catalysis B: Environmental* 66,198-207.

Monod J, 2005. Memento technique de l'eau. Lexique technique de l'eau. Société Degrement Tome 1, dixième édition. Paris, pp 366.

Moreno-Castilla C., Carrasco-Marin F., Lopez-Ramon M.V., Alvarez-Merino M.A., 2001. Chemical and physical activation of olive-mill waste water to produce activated carbons *Carbon* 39,1415-1420.

Moruganandham M., Swaminathan M., 2007. Solar driven decolourisation of Reactive Yellow 14 by advanced oxidation processes in heterogeneous and homogeneous media. *Dyes and pigments* 72, 137-143.

Murakami Y., Hiros T., Ono S., Eitoku H., Nishijima T., 1982. Power consumption and pumping characteristics in a loop reactor. *Ind. Eng. Chem. Process, Des. Dev, Japan.* 21. 273-276.

* N

Nasrallah N., Sabba A., Bensmaili A., Legrand J., 2005. Caractérisation d'un réacteur torique et d'un réacteur agité. Comparaison entre les deux réacteurs. Récents Progrès en Génie des Procédés 92.

Nefzaoui A, 1991. Contribution à la rentabilité de l'oléiculture par une valorisation optimale des sous-produits. Options méditerranéens 153-173.

Neyens E., Baeyens J., 2003. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. Journal of Hazardous Materials B98, 33–50.

Noubih A., Abderrabba M., Provost E., 2007. Temperature and addition effects on the solubility behaviour of some phenolic compounds in water. J.Chem.Thermodynamics 39, 297-303.

Nouri L, 1994. Etude des performances du réacteur torique. Application à l'hydrolyse enzymatique des protéines végétales. Thèse de doctorat. Ecole centrale de Nantes.

Nouri L., Legrand J., Popineau Y., Belleville P., 1997. Enzymatic hydrolysis of wheat proteins, part2 : comparaison of performance of batch-stirred and torus reactors. Chem. Eng. Journal 65, 195.

* O

Obied H.K., Allen M.S., Bedgood D.R., Prenzler P.D., Robards K., 2005b. Investigation of Australian olive mill waste for recovery of biophenols. Journal of Agricultural and Food Chemistry 53, 9911-9920.

Office National des Produits Oléicoles du Centre, (ORECPO) 1997. Amélioration de la qualité de l'huile d'olive et des olives de tables. Compte rendu de séminaire de Maroc, Marrakech. Ministère de l'agriculture.

Olivieri G., Marzocchella A., Salatino P., Giardina P., Cennamob G., Sannia G., 2006. Olive mill wastewater remediation by means of *Pleurotus ostreatus*. Biochemical Engineering Journal 31, 80–187.

Ormad M.P., Mosteo R., Ibarz C., Ovelleiro J.L., 2006. Multivariate approach to the photo-Fenton process applied to the degradation of winery wastewaters. Applied Catalysis B: environmental 66, 58-63.

Oturan M.A., Oturan N., Aaron J.J., 2004. Traitement des micropolluants organiques dans l'eau par des procédés d'oxydation avancée. L'actualité chimique, Mensuel Août-Septembre N° 277-278, pp 57-64.

Oturan M.A., Pieroton J., Chartrin P., et al., 2001. Complete destruction of p-nitrophenol in aqueous medium by electro-Fenton methods. Environ. Sci. Technol 35, 3474-3479.

* P

Panizza M., Bocca C., Cerisola G., 2000. Electrochemical treatment of wastewater containing polyaromatic organic pollutants. *Water Res* 34 (9), 2601-2605.

Panizza M., Cerisola G., 2006. Olive mill wastewater treatment by anodic oxidation with parallel plate electrodes. *Water research* 40, 1179 – 1184.

Paredes C., Bernal M.P., Cegarra J., Roig A., 2002. Bio-degradation of olive mill wastewater sludge by its co-composting with agricultural wastes. *Bioresource Technology* 85, 1-8.

Paredes C., Cegarra J., Bernal M.P., Roig A., 2005. Influence of olive mill wastewater in composting and impact of the compost on a Swiss chard crop and soil properties. *Environment International* 31, 305-312.

Pelillo M., Rincón B., Raposo F., Antonio M., Borja R., 2006. Mathematical modelling of the aerobic degradation of two-phase olive mill effluents in a batch reactor. *Biochemical Engineering Journal* 30, 308–315.

Pera-Titus M., García -Molina V., Baños M.A., Giménez J., Esplugas S., 2004. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. *Appl. Catal. B: Environ* 47 (4), 219-256.

Perkowski J., Kos L., 2003. Decolouration of model dyehouse wastewater with advanced oxidation processes. *Fibres and textiles eastem Europe* 11, No 3(42), pp 67-71.

Pharm Minh D., Gallezot P., Besson M., 2006. Degradation of olive oil mill effluents by catalytic wet air oxidation. 1. Reactivity of p-coumaric acid over Pt and Ru supported catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 63, 68–75.

* Q

Qiang Z., Chang J.H., Huang C.P., 2003. Electrochemical regeneration of Fe²⁺ in Fenton oxidation processes. *Wat. Res* 37, 1308-1319.

Quaratino D., D'Annibale A., Federici F., Cereti C.F., Rossini F., Fenice M., 2007. Enzyme and fungal treatments and a combination thereof reduce olive mill wastewater phytotoxicity on *Zea mays* L. seeds. *Chemosphere* 66, 1627-1633.

* R

Rahmine N, 2007. Oxydation électrochimique des eaux cyanurées. Mémoire de magistère en chimie. Ecole normal supérieur ENS, Kouba.

Reference Library. Peroxide application. Industriel waste water. www.h2o2.com.

Rejesek F, 2003. Analyse des eaux : aspects réglementaires et techniques. Sciences et techniques de l'environnement. Bordeaux : CRDP d'aquitaine.

Rihani R., Bensmaili A., Chader S., Belhamel M., 2005. Caractérisation de l'effica du mélange des systèmes mono, di et triphasiques dans un réacteur torique en pyrex. Récents Progrès en Génie des Procédés 92.

Rivas F.J., Beltrán F., Carvalho F., Acedo B., Gimeno O., 2004. Stabilized leachates: sequential coagulation–flocculation + chemical oxidation process. J. Hazard Mater. 116, 95–102.

Rivas F.J., Beltrán F.J., Gimeno O., Alvarez P., 2003a. Treatment of brines by combined Fenton's reagent-aerobic biodegradation. II. Process modelling, J. Hazard. Mater 96, 259–276.

Rivas F.J., Beltrán F.J., Gimeno O., Alvarez P., 2003b. Optimisation of Fenton's reagent usage as a pre-treatment for fermentation brines, J. Hazard. Mater 96, 277–290.

Rivas F.J., Beltrán F.J., Gimeno O., Frades J., 2001. Treatment of olive oil mill wastewater by Fenton's reagent. J. Agric. Food Chem 49, 1873-1880.

Rober P., Alazard D., Gaime-Perraud I., Garcia J.L., Labat M., Roussos S., 1999. Les recherches à l'IRD sur la dépollution et la valorisation de déchets agricoles et agro-industriels. Laboratoire de microbiologie de l'institut de recherche pour le développement IRD, pp 13.

Rodier J, 1996. Analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires, eaux de mer. 8^e édition, Dunod, 1996.

Rodis P.S., Karathanos V.T., Mantzavinou A., 2002. Partitioning of olive oil antioxidants between oil and water phases. Journal of Agricultural and Food Chemistry 50, 596-601.

Rodman D.L., Carrington N.A., Xue Z-L., 2006. Conversion of chromium(III) propionate to chrolium (VI) by the advanced oxidation process: pre-treatment of a biomimetic complex for metal analysis. Talanta 70, 668-675.

Roig A., Cayuela M.L., Sánchez-Monedero M.A., 2006. An overview on olive mill wastes and their valorisation methods. Waste Management 26, 960-969.

Roques H, 1990. Fondements théoriques du traitement chimique des eaux. Technique et Documentation-Lavoisier Vol 2, Paris, pp : 715-758.

* ‡

Sabbah I., Marsook T., Basheer S., 2004. The effect of pre-treatment on anaerobic activity of olive mill wastewater using batch and continuous systems. Process Biochem 39, 1947-1951.

San Sebastián Martínez N., Fíguls Fernández J., Font Segura X., Sánchez Ferrer A., 2003. Pre-oxidation of an extremely polluted industrial wastewater by the Fenton's reagent. Journal of Hazardous Materials B101, 315–322.

Sarika R., Kalogerakis N., Mantzavinos D., 2005. Treatment of olive mill effluents: Part II. Complete removal of solids by direct flocculation with poly electrolytes. Environ. Int 31, 297-304.

Sato Y., Murakami Y., Hirose T., Hashiguchi Y., Ono S., Ichikama M., 1979. Flow pattern, circulation velocity and pressure loss in loop reactor. J. chem. Eng. 12, Japan 448-453.

Sayadi S, Allouche N, Jaoua M, Aloui F., 2000. Determental effects of high molecular-mass polyphenols on olive mill wastewater biotreatment. *Process biochem* 35:725-35.

Servili M., Baldioli M., Selvaggini R., Miniati E., Macchioni A., Montedoro G., 1999. High-performance liquid chromatography evaluation of phenols in olive fruit, virgin olive oil, vegetation waters and pomace and 1D- and 2D-Nuclear Magnetic Resonance characterization. *Journal of the American Oil Chemists Society* 76, 873-882.

Sierra J., Martí E., Garau A.M., Cruañas R., 2007. Effects of the agronomic use of olive oil mill wastewater: Field experiment. *Science of the Total Environment* 378, 90–94.

Stiriolo P, 1992. Oxydation d'effluents organiques aqueux par le peroxyde d'hydrogène à haute température : Procédés WPO. Thèse de doctorat, institut national des sciences appliquées de Toulouse.

* ℒ

Tanaka M., O'Shima., 1988. Dispersing of droplets in suspension polymerization of styrene in a loop reactor. *The Canadian journal of Chem. Eng* 66, Vasconcelos, J.M.T., Alves S.S., Barata J.M., 1995. Mixing in gas-liquid contactors agitated by multiple turbines. *Chem. Eng. Sci* 50, 2343.

Tanaka M., Sendai T., Hosagai K., 1989. Flowing characteristics in a circular loop reactor. *Chem. Eng. Res. Dev, Japan* 67, 423-427.

Tekin H., Bilkay O., Ataberk S.S., Balta T.H., Ceribasi I.H., Sanin F.D., Dilek F.B., Yetis U., 2006. Use of Fenton oxidation to improve the biodegradability of a pharmaceutical wastewater. *Journal of Hazardous Materials B* 136, 258-265.

Tezcan Üna Ü., Uğur S., Koparal A.S., Bakir Öğütveren Ü., 2006. Electrocoagulation of olive mill wastewaters. *Separation and Purification Technology* 52, 136–141.

Timofeeva M.N., Khankhasaeva S.Ts., Badmaeva S.V., Chuvilin A.L., Burgina E.B., Ayupov A.B., Panchenko V.N., Kulikova A.V., 2005. Synthesis, characterization and catalytic application for wet oxidation of phenol of iron-containing clays. *Applied Catalysis B: Environmental* 59, 243-248.

Trovó A.G., Paterlini W.C., Pupo Nogueira R.F., 2006. Evaluation of the influence of solution path length and additives concentrations on the solar photo-Fenton degradation of 4-chlorophenol using multivariate analysis. *Journal of Hazardous Materials B* 137, 1577-1582.

Tsioulpas A., Dimou D., Iconomou D., Aggelis G., 2002. Phenolic removal in olive oil mill wastewater by strains of *Pleurotu* spp. in respect to their phenol oxidase (*laccase*) activity. *Bioresour Technol* 84, 251- 257.

Turano E., Curcio S., De Paola M.G., Calabrò V., Iorio G., 2002. An integrated centrifugation-ultrafiltration system in the treatment of olive mill wastewater. *Journal of Membrane Science* 209, 519- 531.

Tzagaroulakis Mari, I.E., Mantzavinos D., 2005. 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.

* V

Vitolo S., Petarca L., Bresci B., 1999. Treatment of olive oil industry wastes. Bioresource Technology 67, 129-137.

Vlyssides A.G., Loizides M., Karlis P.K., 2004. Integrated strategic approach for reusing olive oli extraction by-products. Journal of Cleaner Production 12 (6), 603-611.

* W

Wang F., Smith D.W., El-Din M.G., 2003. Application of advanced oxidation methods for landfill leachate treatment. J.Environ.Eng.Sci 2(6), 413-427.

Wang S, 2008. A comparative study of Fenton and Fenton like reaction kinetics in decolourisation of wastewater. Dyes and Pigments 76, 714-720.

* Y

Yuan S., Tian M., Cui Y., Lin L., Lu X., 2006. Treatment of nitrophenols by cathode reduction and electro-Fenton methods. Journal of Hazardous Materials B137, 573-580.

* Z

Zalaghi A., Kellati S., Moujahid A., Chaouch M., Merzouki M., Bouasria A., El Khanchoufi A., 2005. Etude de faisabilite d'un traitement de margines dans la commune rurale D'ain Mediouna (Taounat - Maroc). 3^{ème} Journées Internationale des Géosciences de l'Environnement. El Jadida les 8, 9 et 10 juin 2005.

Zawlotzki Guivarch E, 2004. Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques. Université de Marne-La-Vallée.

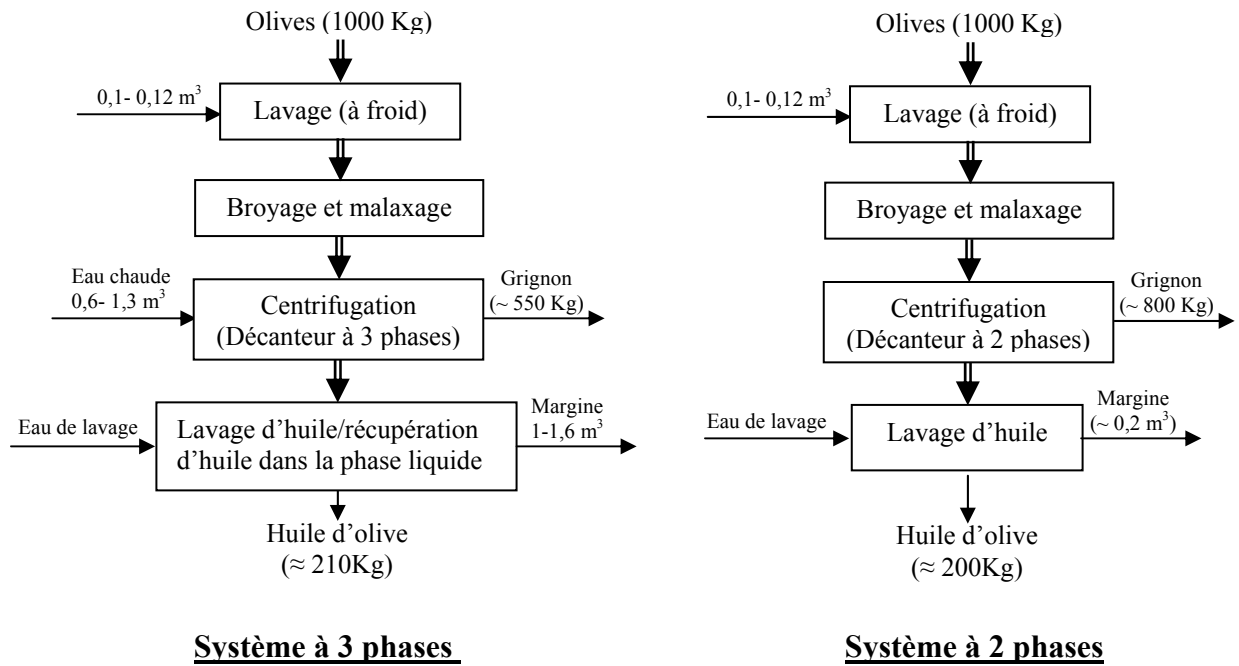
Zenjari B., El Hajjouji H., Ait Baddi G., Bailly J.-R., Revel J.-C., Nejmeddine A., Hafidi, M., 2006. Eliminating toxic compounds by composting olive millwastewater–straw mixtures. Journal of Hazardous Materials. A138, 433–437.

Zhang H., Choi H.J., Huang C.P., 2006. Treatment of landfill leachate by Fenton's reagent in a continuous stirred tank reactor. Journal of hazardous materials B136, 618-623.

Zhou H., Smith D.W., 2001. Advanced technologies in water and wastewater treatment. Can. J. Civ. Eng 28 (Suppl 1), 49-66.

Annexes

ANNEXE I



**Figure I.1 : Système de centrifugation à 2 et à 3 phases
(Albuquerque et al., 2004)**

**Tableau I.1 : Composition des eaux de lavage l'olive
(Centre d'Activités Régionales pour la Production Propre, 2000)**

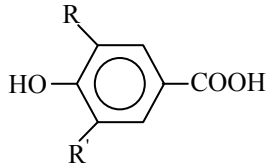
Composé	Valeur
solide %	0,5 – 0 ,67
teneur H en matière humide)%	0 ,1 – 0,16
DCO (g/l)	7,87 – 10,35

Tableau I.2 : Caractérisation et composition organique et minérale moyenne de margine (Centre d'Activités Régionales pour la Production Propre, 2000)

	Système traditionnel	Système à 3 phases
pH	4,5 - 5	4,7 - 5,2
DBO ₅ (g/l)	120 - 130	45 - 60
DCO (g/l)	90 - 100	35 - 41
solide en suspension (g/l)	1	9
solides totaux (g/l)	120	60
sels minéraux (g/l)	15	5
substances volatiles (g/l)	105	55
matières grasses (g/l)	0,5 - 1	3 - 10
sucres totaux (ppm)	20000 - 80000	5000 - 26000
substances azotées (ppm)	5000- 20000	1700 - 4000
acides organiques (ppm)	5000 - 10000	2000 - 4000
polyalcools (ppm)	1000 -1500	3000 - 5000
pectines (ppm)	1000- 1500	2000 - 5000
polyphénols (ppm)	2400	3000 - 23000
phosphores	500	96
potassium	3000	1200
calcium	350	120
magnésium	200	48
sodium	450	245
fer	35	16

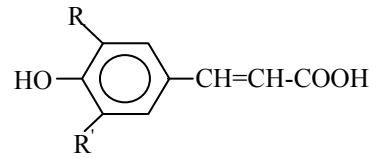
Tableau I.3: Composition à titre d'orientation de la margine à deux phases (Centre d'Activités Régionales pour la Production Propre, 2000)

Paramètres	Valeurs
- Sucres totaux (ppm)	15500
- Substances azotées (ppm)	2500
- Acides organiques (ppm)	3000
- Polyalcools (ppm)	4000
- Polyphénols (ppm)	5500
- Matières grasses (ppm)	5200



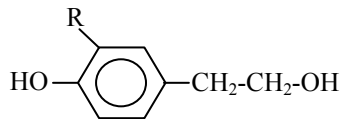
$R=R'=H$: acide p-hydroxybenzoïque
 $R=HO, R'=H$: acide protocatéchique
 $R=OCH_3, R'=H$: acide vanillique
 $R=R'=HO$: acide gallique
 $R=R'=OCH_3$: acide syringique

(a): structures chimiques des acides benzoïques (Djouab, 2007)



$R=R'=H$: acide p-coumarique
 $R=HO, R'=H$: acide caféique
 $R=OCH_3, R'=H$: acide férulique

(b): structures chimiques des principaux acides cinnamiques (Djouab, 2007; Häkkinen., 2000)



(c): dérivés β-3,4-dihydroxyphényl éthanol (Léger, 1999)
 $R=H$: tyrosol
 $R=HO$: hydroxytyrosol

Figure I.2 : Les principaux polyphénols existants dans les margines

**Tableau I.4 : Traitement aérobie des margines
(Mantzavinos et Kalogerakis., 2005)**

Culture	Efficacité
<i>Pleurotus Pstreatus</i>	Presque une élimination complète de phénols après 20 jours dans un fermenteur en batch. La phytotoxicité et toxicité vis-à-vis les bactéries marines et du sol sont réduits après traitement. La toxicité vers les bactéries des eaux fraîches n'a pas changée.
Plusieurs souches de <i>Pleurotus</i>	63 à 76% d'élimination de phénol après 12-15 jours. La phytotoxicité est réduite après traitement mais non proportionnelle à l'élimination des phénols
<i>Phanerochaete, Flavido-Alba</i>	une élimination de 70% de couleur et 52% de composés aromatiques après 14 jours dans un fermenteur en batch.
<i>Phanerochaete Chrysoprium, Aspergillus Niger, Aspergillus Terreux, Geotrichum Candidum.</i>	après 6 jours, les taux d'élimination sont : 92% de phénols, 100% de O-diphénols et 75% de DCO avec <i>P.Chrysoprium</i> dans un fermenteur en batch. Les valeurs respectives : 76, 82,73% après 4,8 jours avec <i>A.Niger</i> et 64,76 et 63% après 4,7 jours avec <i>A.Terreux</i> . Pour <i>G.Candidum</i> pas d'élimination de phénols et seulement 10% de O-diphénols après 9,3 jours.
Plusieurs souches de <i>Penicillium</i>	les taux de réduction de phénols de 32 à 45% et de 25 à 38% de DCO après 20 jours.
<i>Lentinula Edodes</i>	élimination de 40% de phénols, 60% de O-diphénols et 50% de couleur avec des cultures immobilisées dans un réacteur de lit avec re-circulation. La toxicité vis-à-vis les bactéries e sols diminue lors du traitement.
<i>Azobacter Vinelandi</i>	au cours élimination du phytotoxicité du traitement pour 5 jours dans un fermenteur.
<i>Lentinula Edodes</i>	84% de phénols totaux, 90% de o-diphénols, 73% de COT et 75% de couleur sont éliminés après 8 jours avec des cultures immobilisées.
<i>Coriolus Versicolor, Funalia Trogü</i>	93% de phénols, 81% de couleur, 70% de DCO après 6 jours pour <i>F.Trogü</i> . les valeurs respectives sont : 90,65 et 63% pour <i>C.Versicolor</i> .

**Tableau I.5 : Traitement biologique anaérobie
des margines (Ergüder et al., 2000)**

Le temps de rétention	DCO initiale (g d'O ₂ /l)	La vitesse d'élimination (Kg DCO/m ³ .jour)	Le taux d'élimination (%)
- 1 jour	10	5-18 5,25-18,65	75 70-80
- 18 heures	6	3	65
- 7 jours	10-30	8	89
- 3,2 jours	25	4,40 7,80	75 92

Tableau I.6 : Différents systèmes d'oxydation avancée utilisés pour le traitement des margines (Mantzavinos et Kalogerakis., 2005)

Le système d'oxydation	Efficacité	Commentaires
Photo-Fenton avec des rayons solaires	74% de DCO et 87% PT après 19 h. [Fe ²⁺]= 5 mM et [H ₂ O ₂]= 20 g /l. DCO ₀ = 81 g/l	la photolyse solaire de TiO ₂ est plus effective que le procédé photo-Fenton
Electrochimique : l'anode est en Ti-Ta-Pt-Ir, et l'électrolyte est le NaCl.	DCO ₀ = 45-60 g/l, 71% de DCO après 8h et élimination totale d'odeur et des solides en suspension.	la DCO résiduelle est toxique pour <i>Daphnia Magna</i> et <i>Artemia Salina</i>
Fenton suivi par coagulation.	~ 65% DCO, ~30% DBO ₅ et 100% de phénols après 2 h avec 2 g/l de FeSO ₄ ·7H ₂ O et 5ml de H ₂ O ₂ à 20°C. DCO ₀ =80,3 g/l.	le rapport DCO/DBO ₅ diminue de 3,1 à 1,79 après l'oxydation.
Fenton.	élimination de 85-90% de DCO après 3-4 h avec 10 mM de Fe ²⁺ et 1 M de H ₂ O ₂ à 50°C. DCO ₀ =14,7g/l.	les margines sont dilués 10 fois avant l'oxydation.
ozonation.	élimination de 22% de DCO après 8h et élimination totale des phénols après 2h. DCO ₀ = 34g/l.	les margines sont dilués ~ 3 fois avant l'ozonation.
oxydation humide supercritique.	réduction de : 79% de DCO, 79% de COT, et 98% de phénols totaux après 18h à 500°C et 25 MPa, DCO ₀ =3,3 g/l.	ajout de 0,2 M de H ₂ O ₂ pour améliorer les vitesses d'oxydation. Facteur de dilution : 50 fois.
oxydation humide supercritique couplée au procédé Fenton.	77% DCO, 69% COT éliminées et décoloration complète après 1h à 200°C. DCO ₀ =50g/l.	la DCO résiduelle est dégradée en aérobie par un mélange de culture de bactéries et levures.

Tableau I.7 : Traitement des margines par procédés chimique-biologique combinés (Mantzavinos et Kalogerakis., 2005)

Concentration initiale	Pré-traitement chimique	Dégradation biologique	Mesure de biodégradation	Effet
DCO= 95 g/l DBO ₅ = 52 g/l PT= 1,5 g/l	Procédé Fenton en batch pour différentes concentrations de H ₂ O ₂ et Fe ²⁺ à 30°C et ozonation en continue $P_{O_3} = 0,35-1,21$ KPa.	dégradation aérée par les micro-organismes dans des réacteurs batch à 28°C.	élimination totale de DCO et phénols totaux.	+
DCO = 3g/l, et la margine est diluée 3 fois avec l'eau distillée.	ozonation en batch après 8h à $P_{O_3} = 1,73$ KPa à 20°C.	rejet activé acclamé dans un réacteur batch à 28°C.	élimination de la DCO.	+
DCO=121,8g/l CT=34,2 g/l PT=6,2 g/l	ozonation en batch pour un temps entre 1 et 7 h.	digestion anaérobie avec un mélange de rejets acclamés et non acclamés.	production du méthane et acides gras volatils.	-
DCO=59,9g/l COT ≈ 8g/l PT=1,2g/l	ozonation en batch pour 8h, $P_{O_3} = 1,3$ KPa et à 20°C	digestion anaérobie avec une biomasse acclamée immobilisée.	production du méthane.	+

ANNEXE II

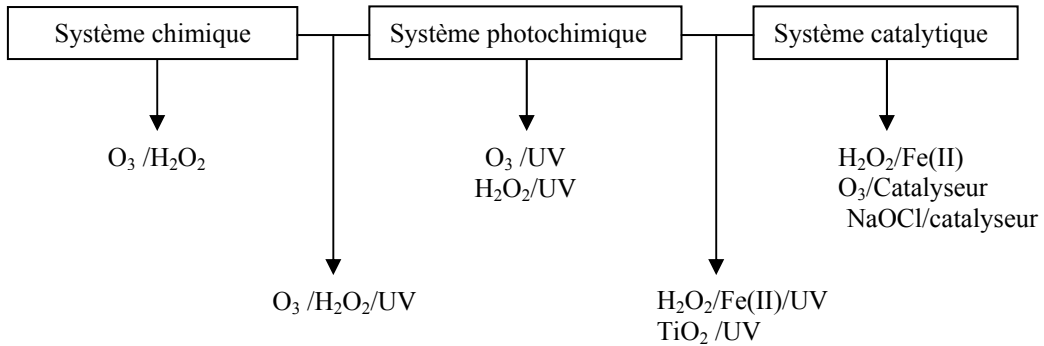


Figure II-1 : Principaux systèmes d'oxydation avancée (Monod, 2005)

Tableau II.1 : potentiel d'oxydoréduction d'agents oxydants en milieu acide, pH=0 et T=25°C

Espèce	Potentiel E ⁰ (V/ENH)
- XeF	3,4
- OF ₂	3,29
- Fluor F	3,06
- HO•	2,8/2,7
-Oxygène atomique O•	2,42
- O ₃	2,08/2,07
- H ₂ O ₂	1,78/1,76
- Permanganate de potassium	1,67/1,51/1,69
- Acide hydrobromé HOBr	1,59
- Acide hydrochloré HOCl	1,49
- Acide hypoiodé HOI	1,45
- Chlore Cl ₂	1,36
- Dioxyde de chlore Cl ₂	1,27
- Oxygène O ₂	1,23
- Brome Br ₂	1,09

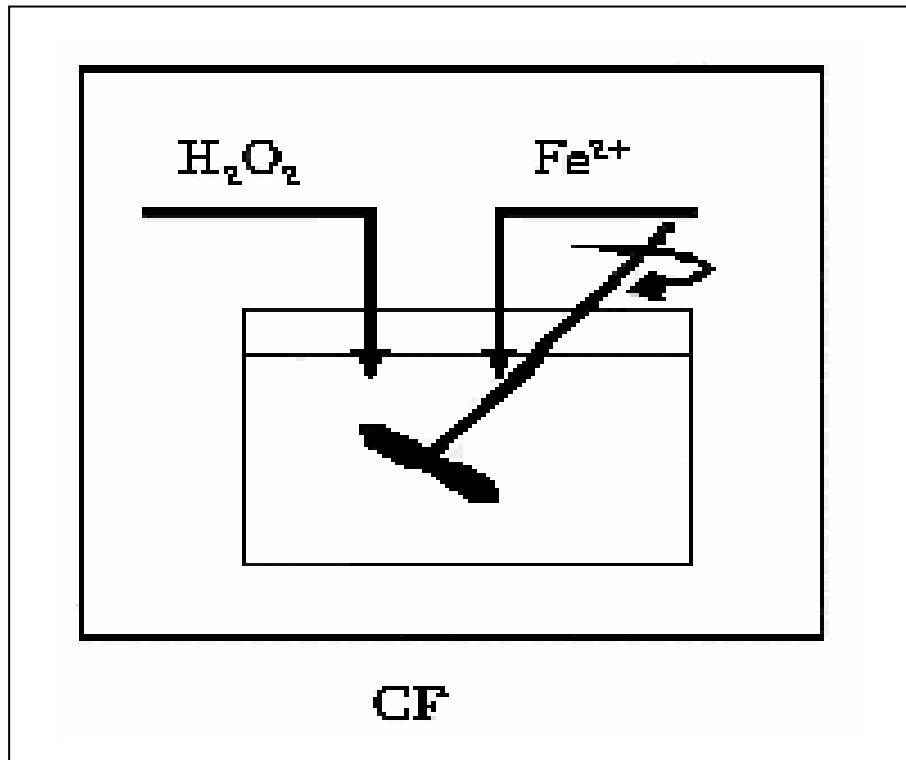
Tableau II.2 : Les procédés d'oxydation avancée et leurs réactions d'initiation

Procédé		Réactions d'initiation	
Ozonation	Ozonation simple	R1 R2 R3	$O_3 + H_2O \rightarrow O_2 + 2HO^\bullet$ $O_3 + HO^- \rightarrow HO_2^- + O_2$ $O_3 + HO_2^- \rightarrow O_2^{\bullet-} + O_2 + HO^\bullet$
	Peroxonation	R4	$2O_3 + H_2O_2 \rightarrow 2 HO^\bullet + 3 O_2$
Procédés photochimiques	Irradiation UV seule	R5 R6 R7	$R + h\nu \rightarrow R^*$ $R^* + O_2 \rightarrow R^{+\bullet} + O_2^{\bullet-}$ $R^{+\bullet} \rightarrow \text{produits}$
	Photolyse de l'ozone	R8 R9 R10	$O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O(^1D)$ $O(^1D) + H_2O \rightarrow 2HO^\bullet$ $O(^1D) + H_2O \rightarrow H_2O_2$
	Photolyse d' H_2O_2	R11 R12 R13 R14	$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2HO^\bullet$ $H_2O_2 + HO^\bullet \rightarrow H_2O + HO_2^\bullet$ $HO_2^\bullet + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO^\bullet + O_2$ $2HO_2^\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2$
La photolyse hétérogène	TiO ₂ /UV	R15 R16 R17 R18 R19	$TiO_2 + h\nu \rightarrow h^+ + e^-$ $h^+ + H_2O \rightarrow HO^\bullet + H^+$ $e^- + O_2 \rightarrow O_2^{\bullet-}$ $O_2^{\bullet-} + e^- \rightarrow O_2^{2-}$ $O_2^{2-} + H^+ \rightarrow HO_2^\bullet$
Les procédés électrochimiques	Les procédés directs (M[] : cite actif de l'électrode)	R20 R21 R22	$H_2O + M[] \rightarrow M[HO^\bullet] + H^+ + e^-$ $M[HO^\bullet] + R \rightarrow M[] + RO + H^+ + e^-$ $H_2O + M[HO^\bullet] \rightarrow M[] + O_2 + 3H^+ + 3e^-$
	Les procédés indirects	R23 R24 R25 R26	$Fe \leftrightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ $O_2(g) + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2O_2$ $Fe^{2+} + H_2O_2 + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + HO^\bullet + H_2O$ $Fe^{3+} + 3H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + 3H^+$

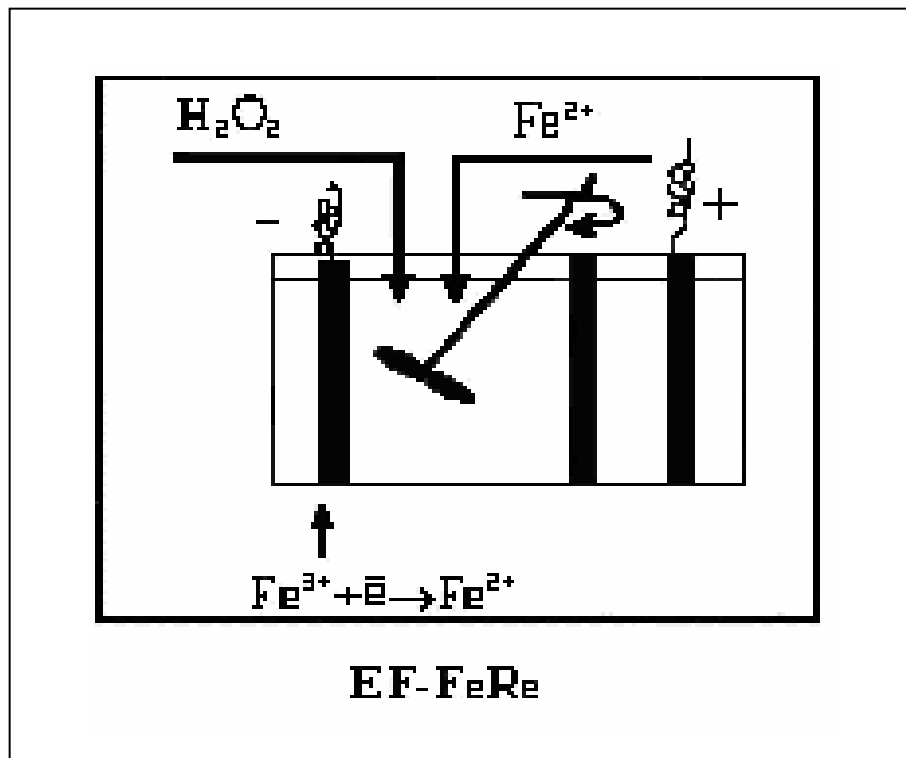
Autres procédés d'oxydation avancée	Les rayons gammas γ	R27	$O_3 + H_2O \rightarrow HO_3^+ + HO^-$
		R28	$H_3O^+ + HO^- \rightarrow 2HO_2^\bullet$
		R29	$HO_2^\bullet + O_3 \rightarrow HO^\bullet + 2O_2$
		R30	$H_2O \rightarrow H^+ + HO^\bullet + e^-$
		R31	$H^+ + O_2 \rightarrow HO_2^\bullet$
		R32	$e^- + O_2 \rightarrow O_2^-$
		R33	$O_2^- + H^+ \rightarrow HO_2^\bullet$
		R34	$RH \xrightarrow{\gamma} R^\bullet + H$
		R35	$RH + HO^\bullet \rightarrow R^\bullet + H_2O$
		R36	$R^\bullet + O_2 \rightarrow RO_2^\bullet \xrightarrow{O_3} RO^\bullet + 2O_2$
		R37	$RH + RO^\bullet \rightarrow R^\bullet + ROH$

ANNEXE III

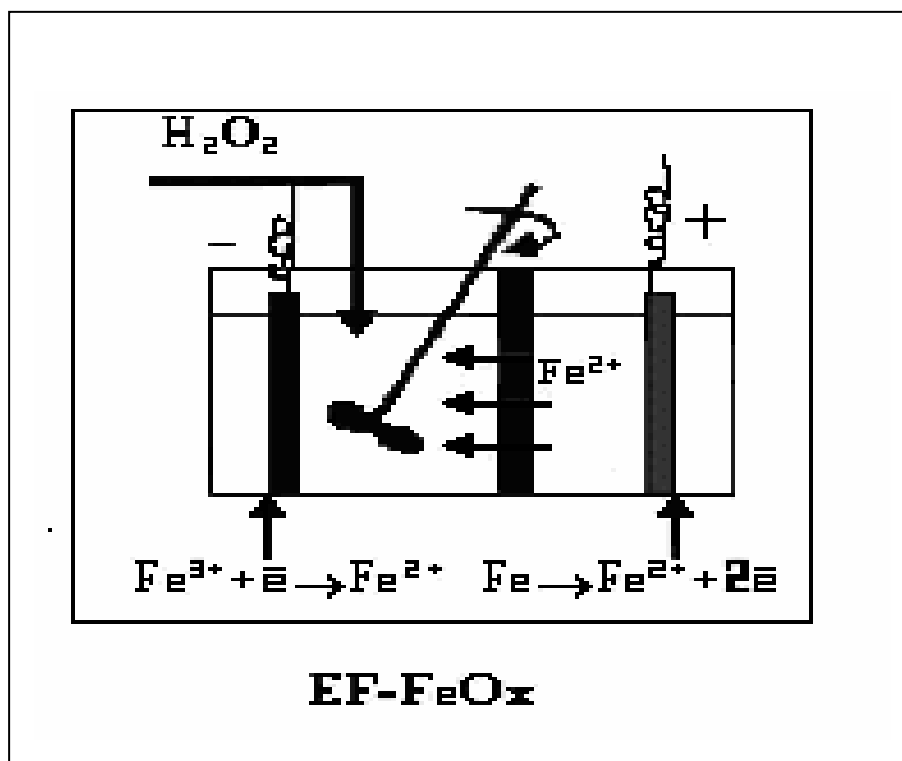
(A)



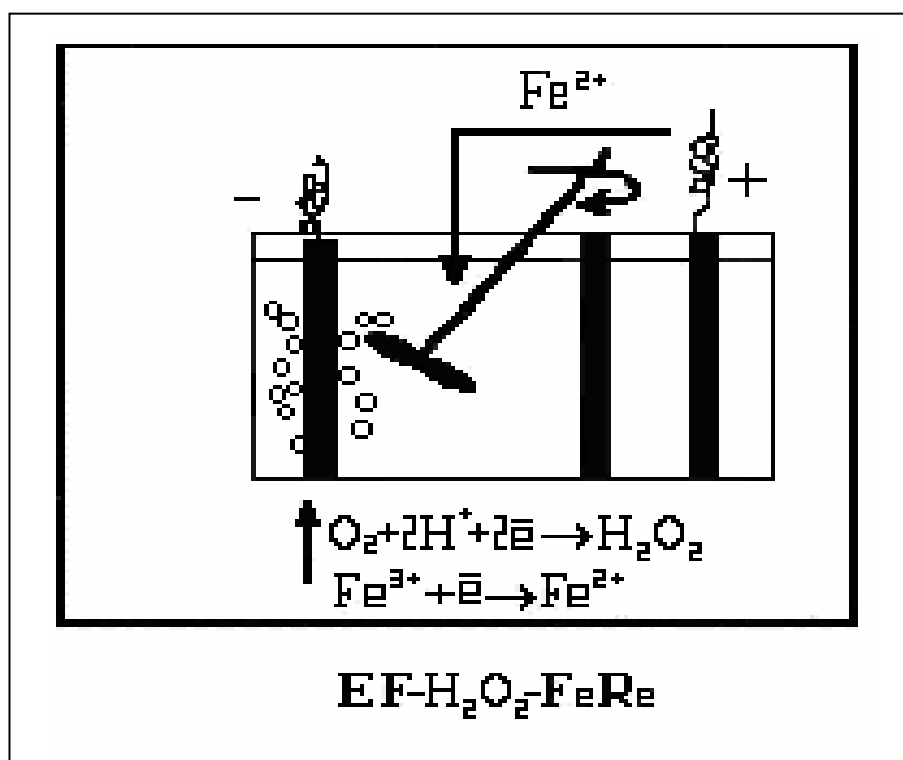
(B)



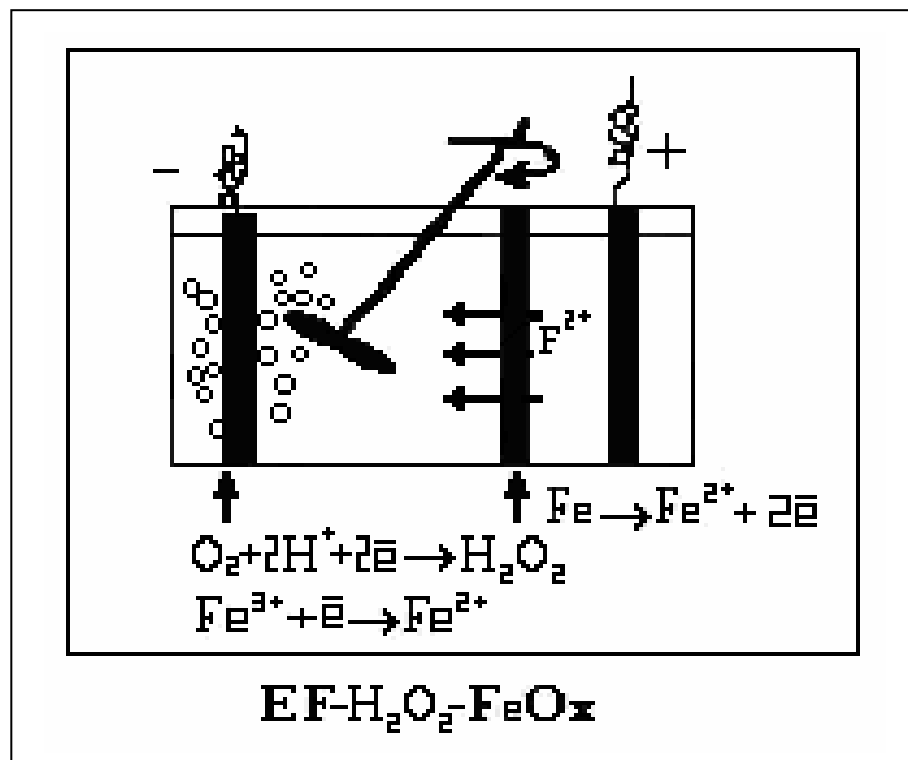
(C)



(D)



(E)



(F)

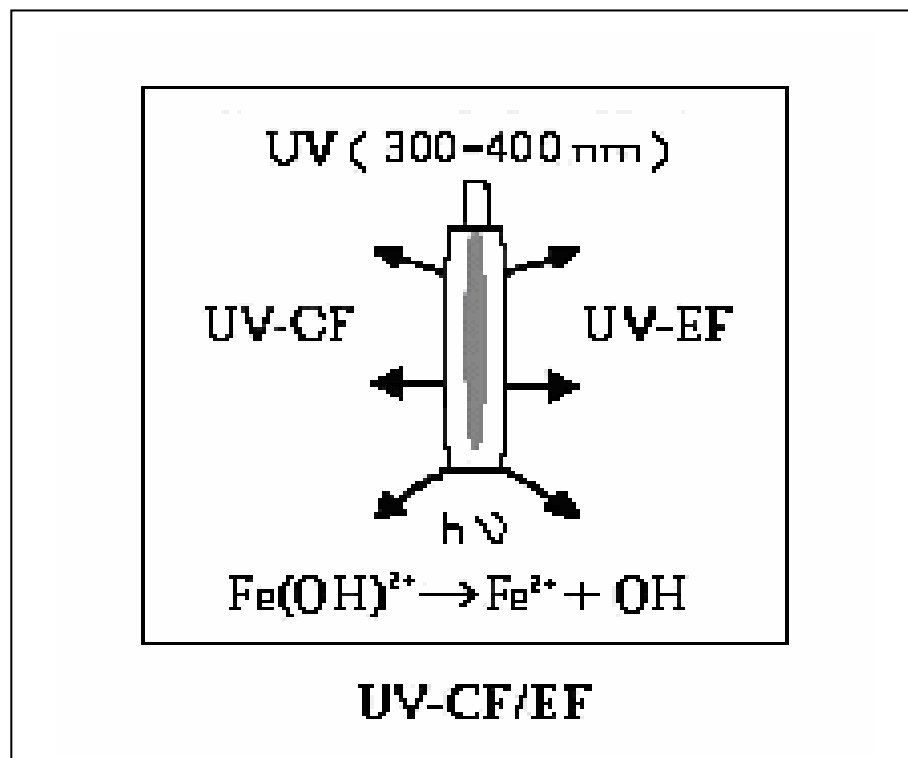
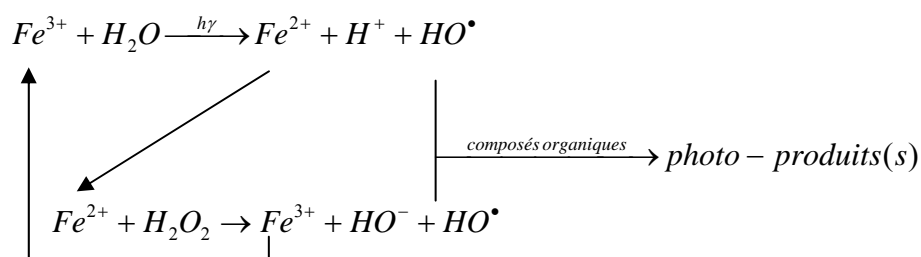


Figure III.1 : Classification conceptuelle des procédés Fenton (Qiang et al., 2003)



**Figure III.2 : Schéma réactionnel simplifié du système Photo-Fenton
(Oturán et al., 2004)**

Tableau III.1 : Réactions de Fenton

Mécanismes	Réactions		
Mécanisme 1	F2	$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^- + HO^\bullet$	
	F4	$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + HO_2^\bullet$	
	F5	$Fe^{2+} + HO^\bullet \rightarrow Fe^{3+} + HO^-$	
	F6	$H_2O_2 + HO^\bullet \rightarrow HO_2^\bullet + H_2O$	
	F7	$Fe^{2+} + HO_2^\bullet \rightarrow Fe^{3+} + HO_2^- \xleftarrow{H^+} Fe^{3+} + H_2O_2$	
	F8	$Fe^{3+} + HO_2^\bullet \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + O_2$	
	Mécanisme 2	F2	$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^- + HO^\bullet$
		F4	$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + HO_2^\bullet$
F6		$H_2O_2 + HO^\bullet \rightarrow HO_2^\bullet + H_2O$	
F7		$Fe^{2+} + HO_2^\bullet \rightarrow Fe^{3+} + HO_2^- \xleftarrow{H^+} Fe^{3+} + H_2O_2$	
F8		$Fe^{3+} + HO_2^\bullet \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + O_2$	
F9		$HO_2^\bullet + HO^\bullet \rightarrow H_2O + O_2$	
F10		$HO^\bullet + HO^\bullet \rightarrow H_2O_2$	

ANNEXE V

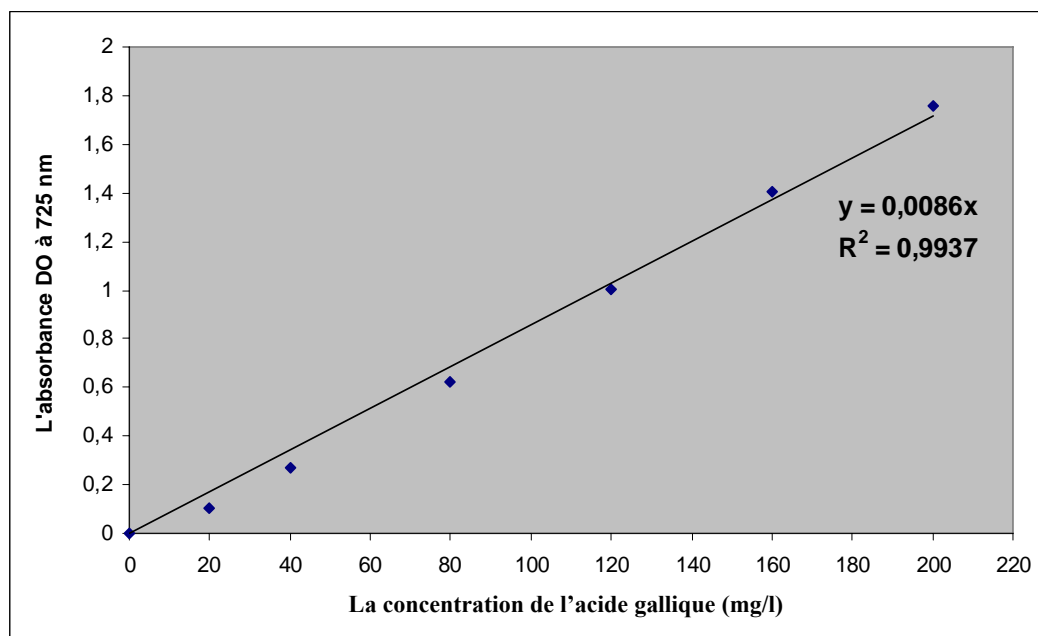


Figure V.1 : La courbe d'étalonnage des polyphénols totaux



Image V.1 : Image du réacteur torique utilisé

ANNEXE VI

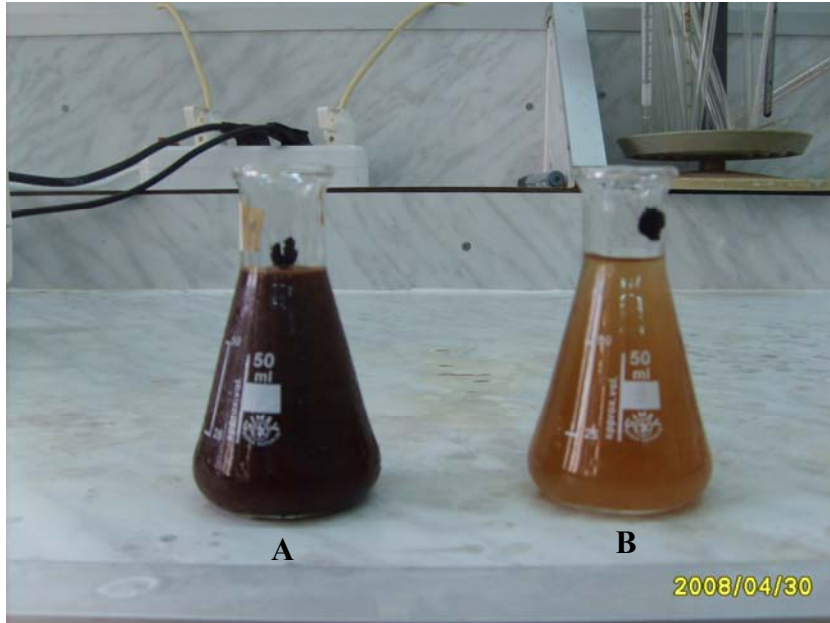


Image VI.1 : Exemple de la couleur des margines avant (A) et après (B) traitement par oxydation