



Université Sidi Mohammed Ben Abdellah
Faculté des Sciences et Techniques
www.fst-usmba.ac.ma



Année Universitaire : 2014-2015

**Master Sciences et Techniques GMP
Génie des Matériaux et des Procédés**

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES
Pour l'Obtention du Diplôme de Master Sciences et Techniques

**Traitement des margines de la ville
de Fès**

Présenté par:

EL-CHOKRAFI Fatima Zahra

Encadré par:

- Mr. KHALIL Fouad FST Fès

Soutenu Le 25 Juin 2015 devant le jury composé de:

- | | |
|------------------------|---------|
| - Pr. WAHBI Hamid | FST Fès |
| - Pr. CHTIOUI Hicham | FST Fès |
| - Pr. ELHARCHLI Hassan | FST Fès |
| - Pr. Mr. KHALIL Fouad | FST Fès |

Stage effectué à :

Laboratoire de Chimie Appliquée (LCA) - Faculté des Sciences et Techniques - Fès

L C A

2014/2015

Master Sciences et Techniques : Génie des Matériaux et des Procédés

Nom et prénom:EL-CHOKRAFI Fatima Zahra

Titre: Traitement des margines de la ville de Fès

Résumé

Le présent travail concerne le traitement des margines de la ville de Fès en utilisant plusieurs types de traitement. En particulier, on s'intéressera aux traitements par coagulation-floculation, par électrocoagulation et enfin par voie biologique.

Les tests de coagulation-floculation montrent que l'application de sulfate d'aluminium à une dose de 22.5 g/l permet d'éliminer 67.8 % de la turbidité, 69.1 % des polyphénols et produit un volume de boue de 737.5 ml/l.

L'application du traitement par électrocoagulation avec des plaques d'aluminium pendant 6 heures d'électrolyse et après 4 heures de décantation permet de donner une meilleure diminution de la turbidité (89.5 %), une bonne décoloration et un volume de boue maximal de 512.5 ml/l.

Enfin, le traitement par coagulation-floculation avec le sulfate d'aluminium suivi du traitement biologique par *Aspergillus niger* a abouti à un meilleur abattement des polyphénols en comparaison du traitement chimico-physique seul. La combinaison de ces deux méthodes peut constituer une bonne solution pour le traitement des margines.

Mots clés:

Margine, coagulation-floculation, électrocoagulation, traitement biologique, dénombrement des microorganismes, activité antibactérienne, polyphénols.

L C A

Remerciements

J'aimerais tout d'abord remercier mon encadrant, Mr. KHALIL Fouad, professeur à la Faculté des Sciences et Techniques de Fès, pour avoir régulièrement suivi et guidé la réalisation de ce travail, pour sa disponibilité ainsi que ses fructueux conseils.

Mes profondes et vives reconnaissances s'adressent aussi aux membres de jury : Pr. CHTIOUI Hicham, Pr. WAHBI Hamid et Pr. ELHARCHLI Hassand'avoir accepté de juger ce modeste travail, qu'ils trouvent ici l'expression de ma gratitude.

Je tiens à remercier toute personne ayant contribué au bon déroulement de mon stage au sein du laboratoire de chimie appliquée.

Mes remerciements à tous mes professeurs de la FST qui n'ont ménagé aucun effort pour la réussite de cette formation.

Je remercie tous les personnes qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.

Sommaire

Liste des tableaux.....	1
Liste des figures.....	2
Introduction.....	3
Chapitre 1 : Analyses bibliographiques	
I. Généralités sur les margines.....	6
I.1. Origine des margines (eaux de végétation).....	6
I.2. Caractéristiques physico-chimiques.....	6
I.2.1. Fraction minérale.....	8
I.2.2. Fraction organique.....	8
I.2.3. Les composés phénoliques.....	8
I.3. Caractéristiques microbiologiques.....	8
I.4. Impacts des margines sur l'environnement.....	9
I.4.1. Pollution de l'air et des eaux.....	9
I.4.2. Pollution du sol.....	10
II. Traitement des margines.....	10
II.1. Traitement par coagulation-floculation.....	11
II.1.1. Caractéristiques des particules en suspension.....	11
II.1.2. Stabilité des particules.....	11
II.1.3. Potentiel Zéta.....	12
II.1.4. Principe.....	13
II.1.5. Compression de la double couche.....	13
II.1.6. Adsorption et neutralisation des charges.....	14
II.1.7. Emprisonnement des particules dans un précipité.....	14
II.1.8. Adsorption et pontage entre les particules.....	14
II.2. L'électrocoagulation.....	15
II.2.1. Principe.....	15
II.2.2. Types d'électrodes.....	15
II.2.3. Mécanismes de formation des hydroxydes.....	16
II.3. Traitement biologique.....	18
II.3.1. Traitements anaérobies.....	18
II.3.2. Traitements aérobies.....	18

Chapitre 2 : Matériels et méthodes

I. Effluent étudié.....	21
II. Traitement de coagulation-floculation (Méthodes de jar-test).....	21
III. Essai d'électrocoagulation.....	23
IV. Etude microbiologique des margines.....	24

Chapitre 3 : Résultats et discussions

I. Caractérisation physico-chimique de la marge étudiée.....	29
II. Traitement par coagulation-floculation.....	30
II.1. Cas du chlorure ferrique.....	30
II.2. Cas du sulfate d'aluminium.....	32
II.3. Comparaison des résultats de coagulation-floculation.....	33
III. Traitement par Electrocoagulation.....	35
III.1. Cas des plaques d'aluminium.....	35
III.2. Cas des plaques de fer.....	36
III.3. Comparaison des résultats d'électrocoagulation.....	38
IV. Caractérisation microbiologique.....	39
IV.1. Dénombrement des micro-organismes.....	39
IV.2. L'activité antibactérienne des composés phénoliques.....	41
IV.2.1. Cas de la marge brute.....	41
IV.2.2. Cas da la marge traitée par coagulation-floculation.....	41
IV.2.3. Cas de la marge traitée par coagulation-floculation suivi de traitement biologique.....	43
Conclusion.....	45
Annexe 1.....	47
Annexe 2.....	48
Références bibliographiques.....	49

Liste des tableaux

Tableau 1 : Composition chimique générale des margines.....	7
Tableau 2 : Caractéristiques physico-chimiques de la margine étudiée.....	29
Tableau 3 : Conditions et résultats des essais au FeCl ₃	31
Tableau 4 : Conditions et résultats des essais au Sulfate d'Aluminium.....	32
Tableau 5 : Turbidité et volume de boue de la margine traitée par les différents coagulants...	34
Tableau 6 : Conditions et résultats des essais avec des plaques d'aluminium.....	36
Tableau 7 : Conditions et résultats des essais avec des plaques de fer.....	37
Tableau 8 : Comparaison des Paramètres de la margine traitée par électrocoagulation.....	38
Tableau 9 : Caractérisation microbiologique des margine.....	39

Liste des figures

Figure 1 : Extraction de l'huile d'olive par pressage.....	6
Figure 2: Double couche d'une particule colloïdale.....	11
Figure 3 : Stabilité d'une suspension colloïdale.....	12
Figure 4 : Emprisonnement des particules dans les floes pendant la décantation.....	14
Figure 5 : Adsorption et pontage à l'aide de polymère.....	15
Figure 6 : Appareillage de jar-test.....	22
Figure 7 : Cellule d'électrocoagulation.....	24
Figure 8 : Solutions à doser après l'ajout de réactif de Folin.....	26
Figure 9 : Evolution de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde.....	30
Figure 10: Volume des boues décantées dans le cas de $FeCl_3$	31
Figure 11: Variation de la turbidité et du volume des boues en fonction de la dose de $FeCl_3$	32
Figure 12: Volumes des boues décantées dans le cas de sulfate d'aluminium.....	33
Figure 13: Variation de la turbidité et du volume des boues en fonction de la dose de sulfate d'aluminium.....	33
Figure 14 : Margine traitée par coagulation-floculation (le sulfate d'aluminium et le chlorure ferrique).....	34
Figure 15 : Absorbance de la margine traitée par coagulation-floculation en fonction de la longueur d'onde.....	34
Figure 16: Volume de boue décantée dans le cas des plaques d'aluminium.....	35
Figure 17: Variation de la turbidité, du volume de boue et du temps d'électrolyse pour un temps de décantation de 4 heures.....	36
Figure 18: Volume des boues décantées dans le cas des plaques de fer.....	37
Figure 19 : Variation de la turbidité, du volume des boues et du temps d'électrolyse pour un temps de décantation de 4 heures.....	37
Figure 20 : Margine traitée par électrocoagulation (plaques d'aluminium et de fer).....	38
Figure 21 : Absorbance de la margine traitée par électrocoagulation en fonction de la longueur d'onde.....	39
Figure 22 : Activité antibactérienne des composés phénoliques vis-à-vis les souches testées.....	41
Figure 23 : Activité antibactérienne après le traitement par coagulation- floculation.....	42
Figure 24 : Evolution des composés phénoliques dans les différents types de margine.....	42
Figure 25 : Activité antibactérienne après le traitement biologique.....	43
Figure 26 : Taux d'abattement des composés phénoliques (CP) pour les 3 souches.....	43

Introduction

La production d'huile d'olive se concentre principalement dans les pays du pourtour méditerranéen : Espagne, Italie, Grèce, Turquie, Syrie, Tunisie et Maroc. La production de ces pays représente 94 % de la production mondiale.

Pour l'année 2013-2014, les estimations des productions d'olives et d'huile d'olives au Maroc sont de 1 573 000 tonnes et 10 500 tonnes respectivement pour une superficie de 763 000 ha [1].

En plus de sa production principale (huile d'olive vierge et huile de grignons) l'industrie oléicole génère deux résidus, l'un liquide (les margines) et l'autre solide (les grignons). Les huileries dotées d'équipements relativement modernes ont des productions de margines pouvant atteindre 150 kg/100 kg d'olives dont la quantité d'eau ajoutée est de 110 kg, tandis qu'avec des dispositifs d'extraction traditionnels la quantité des margines produites est de 40 kg/100 kg d'olives [2].

Les margines sont rejetées soit dans des cours d'eau, soit épandues sur le sol. Ces effluents, fortement chargés en matières organiques, affectent la qualité des eaux dans lesquelles elles sont déversées. En plus de la couleur (rouge brun), leur forte charge organique exige une forte consommation d'oxygène. Épandues sur les sols, les margines dégradent la qualité de ces derniers car elles contiennent des substances toxiques.

Différents procédés de traitements ont été proposés. Le but de la plupart de ces traitements, est de réduire le contenu des margines en matières organiques et en polyphénols par la suite obtenir des eaux moins toxiques, qui peuvent être réutilisés.

Le présent travail concerne le traitement des margines de la ville de Fès en utilisant plusieurs types de traitement. En particulier, on s'intéressera aux traitement par coagulation-floculation, par électrocoagulation et enfin par voie biologique. On s'intéressera notamment à l'action de ces traitements sur les polyphénols.

Dans ce sens, nous avons procédé dans le premier chapitre à une étude bibliographique sur la coagulation-floculation, l'électrocoagulation et le traitement biologique. L'ensemble des phénomènes que font intervenir ces traitements ont été détaillés.

Le deuxième chapitre concerne la description des différents matériels et méthodes utilisés dans la partie expérimentale. Le troisième chapitre est réservé pour l'interprétation des résultats expérimentaux. Enfin, nous avons terminé notre étude par une conclusion qui résume l'ensemble des traitements effectués.

Chapitre 1
Etude bibliographique

I. Généralités sur les margines :

I.1. Origine des margines (eaux de végétation) :

La production de l'huile d'olive est basée essentiellement sur trois techniques d'extraction :

- La méthode traditionnelle dite par pressage ou discontinue (Figure 1) qui traite 8 à 10 tonnes d'olives par jour
- La méthode moderne dite par centrifugation ou continue qui traite 30 à 32 tonnes par jour.
- Le procédé à deux phases.

Le processus de trituration des olives produit principalement l'huile d'olive vierge et l'huile de grignon (huile secondaire extraite par des solvants organiques) et engendre deux résidus l'un liquide, les margines et l'autre solide, les grignons. Les olives contiennent environ 20% d'huile, 30% de grignons et 50% d'eau de végétation[3].

Les margines sont composées de 40 à 50% de l'eau végétal qui provient du fruit (olive) et le reste de l'eau de fabrication ajoutée lors du processus de trituration.

En moyenne 1 m³ de margines est produit par le pressage de 1 à 1,5 tonnes d'olives.

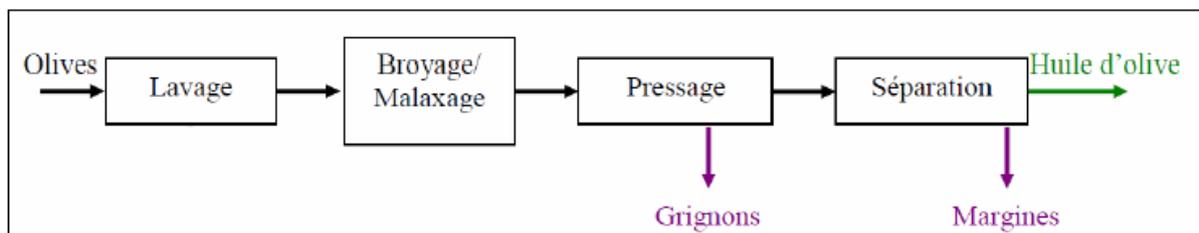


Figure 1 : Extraction de l'huile d'olive par pressage

I.2. Caractéristiques physico-chimiques :

Les margines ont un aspect trouble, une coloration brun-rougeâtre à noire. Cette couleur est fonction de l'état de dégradation des composés phénoliques et des olives dont ils dérivent. Leur odeur rappelle celle de l'huile d'olive, mais elle peut devenir gênante lors des phénomènes de rancissement ou de fermentation anaérobie, d'aspect trouble. Ces effluents ont une forte charge saline et sont très acides, riches en matières organiques et en polyphénols peu biodégradables. Ces eaux sont caractérisées par un pH de 4.5 à 5 et une conductivité de l'ordre de 10 mS/cm, due surtout aux ions potassium, chlorure, calcium et magnésium[4]. La DCO (demande chimique en oxygène) peut varier de 50 à 220 g/l.

La caractérisation physico-chimique des margines est généralement tributaire des techniques et des systèmes retenus pour l'extraction d'huile d'olives et diffère d'un pays à l'autre.

En général, les margines présentent une composition chimique très complexe et hétérogène. Elles contiennent une variété de composés organiques et minéraux, de natures et de concentrations très différentes[3]. Cette variation est due essentiellement aux facteurs suivants:

- Stade de maturation des olives,
- Conditions climatiques,
- Variété des oliviers,
- Système de culture,
- Situation géographique,
- Temps de stockage des olives avant la trituration,
- Techniques et lieu de stockage,
- Nature de conservation des olives,
- Procédé d'extraction d'huile d'olive qui représente l'élément le plus important.

Les analyses menées sur les margines peuvent nous renseigner sur les intervalles de variation de leurs différents composants chimiques (Tableau 1).

Tableau 1 : Composition chimique générale des margines

Composant	Teneur (%)
Eau	83 – 88
Matière organique	10.5 – 15
Matières minérales	1.5 – 2
Matières azotées totales	1.25 – 2.4
Matières grasses	0.03 – 1
polyphénols	1 – 1.5

Remarque : Les résidus secs de la margine présentent des caractéristiques qui en font un produit approprié pour l'alimentation animale[4]. Ces résidus sont composés de:

- 6 % de protéines
- 1 % de lipides
- 0.1 % de fibres
- 82 % de substances non azotées.

I.2.1. Fraction minérale :

Les margines contiennent des quantités significatives de sels minéraux, dont 80% sont solubles (phosphates, sulfates et chlorures) et 20% insolubles (carbonates et silicates). Les éléments les plus représentatifs sont le potassium (47%), les carbonates (21%), les phosphates (14%) et le sodium (7%)[5].

I.2.2. Fraction organique :

Les margines comportent deux fractions organiques : une fraction insoluble constituée essentiellement de pulpes d'olives qui représente la matière en suspension et colloïdale et une fraction soluble dans la phase aqueuse qui contient les sucres, les lipides, les composés azotés, les vitamines, les acides organiques et les composés phénoliques[5].

I.2.3. Les composés phénoliques :

Les composés phénoliques forment un très vaste ensemble de substances présentant, au moins, un noyau benzoïque auquel est directement lié un ou plusieurs groupes hydroxyles libres ou engagés dans une autre fonction ester, éther ou étherside. Dans ce contexte, plusieurs composés phénoliques et plusieurs alcools ont été identifiés. Ces composés peuvent se présenter sous différentes formes plus ou moins complexes.

Plusieurs classes de composés phénoliques sont répertoriées selon leur structure chimique de base notamment le nombre de carbone ainsi que la nature, le nombre et la position des substitutions.

I.3. Caractéristiques microbiologiques :

Les études microbiologiques effectuées sur plusieurs échantillons de margines ont confirmé l'absence totale de micro-organismes pathogènes. Donc, ces effluents ne posent aucun problème hygiénico-sanitaire. Des analyses microbiologiques ont montré que les levures et les champignons sont capables de s'y développer mieux que les bactéries [3]. Ces micro-organismes supportent la salinité élevée et le pH acide caractéristiques de ces effluents, et résistent plus que les bactéries aux substances phénoliques. Parmi les levures, on trouve *Trichosporiumcutaneium*, *Cryptococcusalbidius* ainsi que les genres *Rhodotorulasp.*, *Candida sp.* et *Saccharomyces sp.* La flore fongique se compose essentiellement d'*Aspergillus flavius*, *Aspergillus candidus*, *Penicillium negricans*, et *Alternariasp.* Le genre *Pseudomonas sp.* ainsi que *Bacillusmegaterium* ont été décrits.

Une étude microbiologique sur les margines Marocaines a montré la présence des levures et des champignons (*Penicillium sp.*, *Aspergillus sp.*, *Geotrichumcandidum*) [6]. La caractérisation microbiologique des margines de quatre stations d'évaporation en Espagne a révélé la présence d'un nombre variable de bactéries, de levures et de champignons [3].

I.4. Impacts des margines sur l'environnement :

Le rejet des margines des industries productrices d'huile d'olives est un problème majeur surtout pour les pays du bassin méditerranéen du fait qu'elles renferment une fraction organique importante.

I.4.1. Pollution de l'air et des eaux:

Les mauvaises odeurs posent des problèmes de pollution de l'air par le taux élevé d'ammoniaque et d'autres gaz produits lors du traitement de ces effluents.

Les résidus métalliques et organiques, la demande biologique et chimique en oxygène constituent une source de pollution de l'eau qui se transmet vers les eaux souterraines et superficielles du globe terrestre [7] puisque les margines sont le plus souvent rejetés dans les récepteurs naturels des cours d'eau, sans aucun traitement préalable, ce qui empêche ces eaux de s'autoépurer.

En effet les margines contiennent des concentrations élevées en phosphores et en tannins, en plus d'une large quantité de matières organiques. En effet, les phosphores accélèrent le développement des algues et augmentent la probabilité d'une eutrophisation entraînant un déséquilibre écologique dans les eaux naturelles. La présence des tannins, provenant de l'olive et se trouvant dans les margines, provoque une décoloration de ces effluents. Les nutriments entraînent une augmentation des microorganismes qui infectent les eaux et les rendent dangereuses pour la vie aquatique. D'autre part, la margine contient des quantités élevées de sucres et de lipides. Les sucres provoquent une augmentation de la population microbienne, par conséquent une augmentation de la consommation d'oxygène dissout, donc une réduction de sa disponibilité pour d'autres organismes vivants. Les lipides forment un film imperméable, ce qui empêche la pénétration des rayons lumineux et de l'oxygène.

I.4.2. Pollution du sol :

Les composés phénoliques, les acides organiques et la haute salinité (conductivité élevée) peuvent causer des effets phytotoxiques sur les oliviers; ils provoquent une diminution de la matière sèche en diminuant la disponibilité de l'azote, en plus de leur toxicité pour certains micro-organismes.

Les acides, les éléments minéraux et les substances organiques aboutissent à une destruction de la capacité d'échange cationique du sol (CEC), par suite, une réduction de la fertilité du sol.

II. Traitement des margines :

Jusqu'à nos jours, le traitement des margines constitue un problème complexe vu la qualité et la quantité des substances chimiques qu'elles renferment. En effet, l'application d'un traitement simple s'avère insuffisant et incomplet.

Plusieurs systèmes d'épuration des margines sont cités dans la littérature. Les procédés de traitement dont nous avons pris connaissance sont nombreux, et il serait difficile de les décrire dans cette synthèse bibliographique. Toutefois, les procédés de traitement envisageables pour l'élimination de la charge polluante des margines peuvent être classés selon trois catégories, et peuvent être utilisés seuls ou combinés :

- procédés thermiques : évaporation naturelle [8], évaporation forcée [9], concentration thermique, séchage et incinération [8]...
- procédés physico-chimiques : coagulation-floculation [2], neutralisation avec la chaux [10], électrocoagulation [11], adsorption sur charbon actif, adsorption sur l'argile, oxydation, précipitation, procédés membranaires, infiltration-percolation [12]...
- procédés biologiques : traitement aérobie [13], traitement anaérobie [14] et traitement biologique et physico-chimique...

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

Dans ce travail, nous nous sommes particulièrement intéressés à la coagulation floculation, électrocoagulation et enfin au traitement biologique.

II.1. Traitement par coagulation-floculation :

II.1.1. Caractéristiques des particules en suspension:

Les composés retrouvés dans l'eau sont généralement regroupés dans trois catégories : les matières en suspension (MES), les matières colloïdales et les matières dissoutes. Les matières en suspension sont d'origine minérale ou organique et possèdent un diamètre supérieur à 1 μm . Leur temps requis pour décanter d'un mètre varie de quelques dixièmes de secondes à plusieurs jours selon leur diamètre et leur densité. Les matières colloïdales sont des MES de même origine mais de diamètre inférieur à 1 micron. Leur vitesse de décantation est faible. Les matières colloïdales d'origine minérale ont une densité relative de l'ordre de 2,65 alors que celles d'origine organique ont une densité relative beaucoup plus faible, soit de l'ordre de 1.1 [15]. Les particules colloïdales de faible densité peuvent nécessiter théoriquement jusqu'à 666 000 années pour décanter de un mètre [15].

Les matières dissoutes, quant à elles, sont généralement des cations ou anions de quelques nanomètres de diamètre, elles décantent donc encore plus lentement. L'élimination des MES et des matières colloïdales dans des délais raisonnables est faisable à l'aide d'une coagulation-floculation. On a recours à de tels procédés car les particules retrouvées dans l'eau sont très stables et donc peu aptes à une décantation naturelle.

II.1.2. Stabilité des particules :

Les particules colloïdales possèdent une charge électrique qui est généralement négative. Comme elles ont toutes la même charge, elles se repoussent et n'ont pas tendance à former des agrégats plus gros et donc plus faciles à éliminer. Elles demeurent donc stables. Une particule typique est représentée dans la figure 2 :

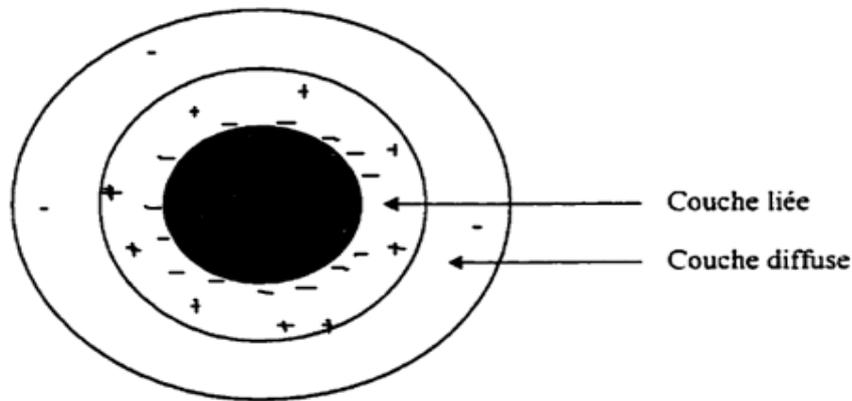


Figure 2: Double couche d'une particule colloïdale

Les ions positifs présents dans l'eau neutralisent la charge à la surface de la particule et forment une « couche liée » (théorie de Helmholtz). Cette couche se déplace avec la particule. Cette couche attire à son tour des ions négatifs inégalement répartie et formant la « couche diffuse » (théorie de Gouy-Chapman). Cette dernière ne se déplace pas avec la particule d'où l'inégalité dans la densité et la répartition des ions la composant. La figure représentée ci-haut est en fait un rassemblement des deux théories, communément appelée théorie de la "double-couche".

Lorsque deux particules sont sur le point d'entrer en contact, elles sont essentiellement soumises à deux forces: la force d'attraction de van der Waals, et la force de répulsion électrostatique. Le potentiel de répulsion est défini par E_B et le potentiel d'attraction est défini par E_A . La résultante des deux potentiels, E , traduit l'interaction énergétique nette qui existe entre les deux particules telle que décrite dans la figure 3.

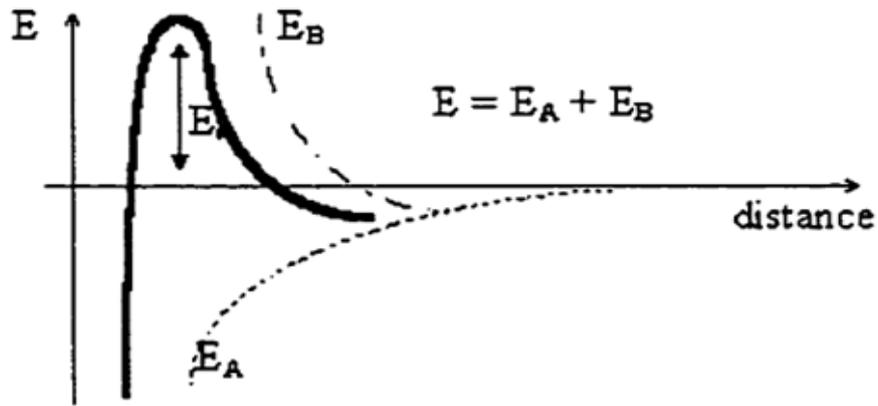


Figure 3 : Stabilité d'une suspension colloïdale

Si le potentiel de répulsion est plus élevé que le potentiel d'attraction, la particule est dite électrostatiquement stabilisée et doit subir un traitement pour être déstabilisée. La déstabilisation dans ce cas se ferait en diminuant les forces de répulsion électrostatique.

II.1.3. Potentiel Zéta :

Le potentiel électrostatique diminue à mesure où l'on s'éloigne de la particule. Le potentiel Zéta se situe à la limite extérieure de la couche liée. C'est ce potentiel qui persiste lorsque la particule se déplace. Lorsqu'un champ électrique est appliqué, les particules ayant un potentiel Zéta négatif se déplacent en direction de l'électrode positive. Le potentiel Zéta est important car il définit le comportement électrocinétique des particules et par voie de conséquence leur stabilité dans la solution. L'annulation du potentiel Zéta est l'objectif de la coagulation. Cela permet de déstabiliser les particules et de favoriser leurs agglomérations.

II.1.4. Principe :

Le principe de la technique de la coagulation-floculation est basé sur la déstabilisation des particules en suspension par l'injection et la dispersion rapide de produits chimiques afin de favoriser leur agglomération et de permettre leur décantation.

Les particules en suspension les plus difficiles à éliminer dans les eaux à traiter sont celles qui possèdent une très petite taille (particules colloïdales causant la turbidité) et celles qui sont dissoutes (matières organiques causant la coloration). Ces colloïdes portent habituellement une charge électrique négative qui empêche les particules de s'agglomérer les unes aux autres pour former des particules plus volumineuses (flocs) et faciliter leur élimination par sédimentation et filtration.

Le but de la coagulation est de déstabiliser les particules colloïdales. Cela permet aux particules de s'agglomérer et de décanter plus rapidement. Quatre mécanismes sont proposés pour expliquer la déstabilisation des particules et leurs agglomérations :

- Compression de la double couche;
- Adsorption et neutralisation des charges;
- Emprisonnement des particules dans un précipité;
- Adsorption et pontage entre les particules.

Ces quatre mécanismes sont décrits brièvement ci-dessous.

II.1.5. Compression de la double couche :

L'augmentation de la force ionique de l'eau réduit le volume et l'épaisseur de la couche diffuse. Les forces de répulsion sont considérablement réduites alors que les forces d'attraction de van der Waals ne sont pas affectées. La force ionique est représentée par l'équation suivante:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum^n C_n Z_n^2$$

μ = force ionique

C_n = concentration de l'ion n (mol/l)

Z_n = valence de l'ion n

II.1.6. Adsorption et neutralisation des charges :

Ce mécanisme repose sur l'ajout suffisant de cations afin de neutraliser la charge négative des particules stables par adsorption des cations sur leur surface. Par contre, la surdose de coagulant, source de cations, peut résulter en une adsorption trop importante de cations et inverser la charge des particules qui devient alors positive. Les particules seraient ainsi restabilisées.

II.1.7. Emprisonnement des particules dans un précipité :

Lorsque des quantités suffisantes de coagulant comme $Al_2(SO_4)_3$ ou $FeCl_3$, sont ajoutées, ils forment un précipité possédant généralement une charge positive. Le pH de l'eau doit se situer dans une plage où la solubilité des sels est minimale. Le précipité formé, appelé floc, entre en contact avec les particules de charge négative et les emprisonne. Les particules sont ensuite entraînées lors de la décantation. La figure 4 ci-dessous résume bien ce mécanisme décrit:

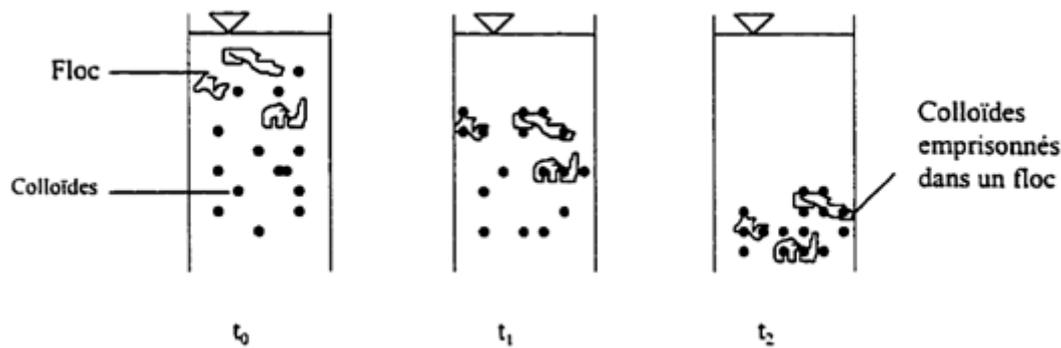


Figure 4 : Emprisonnement des particules dans les flocs pendant la décantation

II.1.8. Adsorption et pontage entre les particules :

Ce mécanisme implique l'utilisation de polymères cationiques ou anioniques ayant une masse moléculaire élevée et une structure longitudinale. Un polymère en présence d'un colloïde l'adsorbe à une de ses extrémités à l'aide d'un de ces groupes fonctionnels. Les autres extrémités demeurent libres et peuvent adsorber un autre colloïde. Ce mécanisme permet donc l'agglomération des particules par "pontage" des polymères. La figure 5 décrit le processus. Par contre, une concentration de polymères trop élevée peut restabiliser les colloïdes. Les polymères verront alors chacune de leurs extrémités être adsorbées par la même particule, d'où une restabilisation.

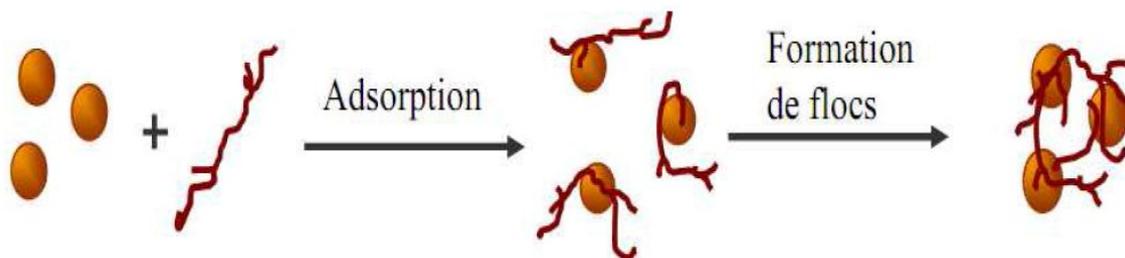


Figure 5 : Adsorption et pontage à l'aide de polymère

II.2. L'électrocoagulation :

II.2.1. Principe :

L'électrocoagulation est une technique électrochimique dérivée de la coagulation chimique standard. Dans le cas de l'électrocoagulation, aucun ajout de produit chimique n'est effectué puisque les ions métalliques actifs proviennent directement de la dissolution des anodes. Cette situation permet donc de diminuer le coût d'utilisation de produits chimiques et diminue par le fait même la production finale de boues dont il faut disposer. De plus, les hydroxydes métalliques qui sont formés lors de l'électrocoagulation ont une très grande habilité pour l'adsorption des polluants.

II.2.2. Types d'électrodes :

Deux types d'électrodes peuvent être utilisés dans le traitement des margines par électrocoagulation : des électrodes de fer (acier doux) et des électrodes d'aluminium. Dans les deux cas, les matériaux utilisés peuvent être de qualité secondaire, ce qui diminue les coûts d'achat d'équipement. Ces matériaux sont choisis parce qu'ils permettent la production importante d'hydroxydes lors de l'imposition du courant, ce qui favorise la coagulation. L'anode soluble est donc composée d'un métal qui se dissout facilement sous le passage du courant, comme c'est le cas du fer ou de l'aluminium. De son côté, la cathode peut être également constituée de fer ou d'aluminium ou encore d'un autre métal. Lors de l'électrolyse, il n'y a pas de décomposition de la cathode induite par le courant électrique puisque le potentiel appliqué n'est pas excessif. Cependant, il y a un dégagement gazeux (H_2) provenant de l'électrolyse de la margine. D'ailleurs, cette production de gaz contribue à la flottation des floes d'hydroxydes métalliques (phénomène d'électroflottation), ce qui en facilite leur récupération à la surface du liquide. Les mécanismes de formation des hydroxydes métalliques lors de l'électrocoagulation sont présentés à la section suivante.

II.2.3. Mécanismes de formation des hydroxydes :

La dissolution électrolytique des anodes d'aluminium produit des espèces cationiques comme Al^{3+} et $Al(OH)_2^+$ à un pH relativement bas. Lorsque le pH augmente, ces espèces sont transformées en $Al(OH)_3$, ces composés peuvent se condenser pour former des dimères tels que $Al_2(O)(OH)_4$ et $Al_2(OH)_2^{4+}$ ou encore former d'autres composés polymériques plus complexes. Les réactions chimiques rencontrées lors de la production d'hydroxydes sont les suivantes :

Réaction anodique :



Réaction cathodique :



Réaction au sein de la solution :



Il est important de souligner que la formation de l'hydroxyde d'aluminium sous forme solide (ou amorphe) résulte d'une succession de réactions (germination ou condensation) en solution qui

entraîne l'apparition de monomères (Al(OH)^{2+} , Al(OH)_2^+ , Al(OH)_3 , et Al(OH)_4^-) et de polymères ($\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}$ et $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$) suivant l'équation :

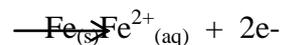


Dans cette équation, « n » représente le nombre d'ions d'hydroxydes entourant le métal Al dans la sphère de coordination. Les complexes polymériques sont d'autant plus importants en solution que la concentration de Al^{3+} augmente. Ainsi, les polluants solubles et insolubles peuvent coaguler avec les hydrates d'aluminium ou les hydroxydes d'aluminium et être ensuite éliminés de l'effluent. Il est important de noter que l'hydrate d'aluminium n'est efficace (pour la coagulation) que lorsque le pH de la solution se situe entre 5.8 et 7.4. Lorsque le pH ne se trouve pas dans cette marge, il y a un danger de persistance de l'ion Al^{3+} dans la solution sous forme soluble. Un tel surplus d'ions Al^{3+} n'est pas désirable dans l'effluent traité et ne contribue pas à la réaction de coagulation-floculation.

Dans le cas de l'utilisation des électrodes de fer, les ions Fe^{2+} et/ou Fe^{3+} sont produits à l'anode lors de l'imposition du courant, suivi de la formation d'hydroxydes de fer en solution. Deux mécanismes sont retenus pour expliquer la formation de ces deux formes d'hydroxydes :

Mécanisme 1 :

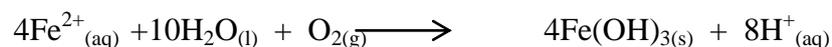
Réaction anodique :



Réaction cathodique :



Réaction au sein de la solution :



Mécanisme 2 :

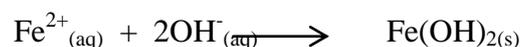
Réaction anodique :



Réaction cathodique :



Réaction au sein de la solution :



Dans le cas de l'utilisation des électrodes de fer, les hydroxydes forment une suspension gélatineuse verte foncée qui retire les polluants de l'effluent par complexation ou par attraction électrostatique. Les hydrates de fer sont efficaces pour la coagulation pour des pH supérieurs à 5.5. Les ions métalliques libérés anodiquement dans l'effluent réagissent selon deux mécanismes distincts lors de leur contact avec les polluants. En premier lieu, ils réagissent directement avec ceux-ci (ex. : PO_4) pour former des précipités insolubles qui seront récupérables par sédimentation. En deuxième lieu, ils réagissent avec les ions OH^- qui sont produits à la cathode lors de la décomposition de l'eau (production simultanée de H_2), pour former des hydroxydes insolubles. Ces hydroxydes ($\text{Al}(\text{OH})_3$ et $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ou $\text{Fe}(\text{OH})_3$) peuvent par la suite adsorber des polluants à leur surface (floculation) et les entraîner par flottation ou par sédimentation, selon leurs propriétés de surface.

II.3. Traitement biologique :

La biodégradation pourrait être définie comme étant la décomposition de la matière par le biais d'un agent biologique en particulier, les micro-organismes. Ces derniers jouent un rôle très important dans le processus de dépollution et permettent la réduction de la toxicité des éléments polluants engendrés par l'activité naturelle ou humaine [8]. La dégradation biologique à l'opposé des procédés physico-chimiques est considérée comme une méthode plus saine, efficace et moins coûteuse pour la réduction des polluants [14].

II.3.1 Traitements anaérobies :

Les traitements anaérobies sont adaptés à plusieurs types de résidus : biomasse humide, sous-produits agricole, déchets des eaux résiduaires. Ils sont les plus utilisés pour le traitement et l'exploitation des effluents d'huileries d'olive à cause de leur charge élevée en matière organique [9]. Des études ont montré que pour une efficacité d'épuration de 80%, il faut un temps de rétention de seulement 20 jours, avec en plus l'avantage de produire une quantité non négligeable du biogaz (855 l/Kg) de matière organique digérée [16]. Ces traitements anaérobies permettent de réduire la consommation en énergie et la production des boues [9]. Ils présentent aussi l'avantage de produire du méthane et de limiter les dégagements de mauvaises odeurs. Cependant, leurs inconvénients résident dans la toxicité élevée des composés phénoliques [6].

II.3.2. Traitements aérobies :

Les effluents d'huileries d'olive sont caractérisés par la présence en grandes quantités des matières organiques pour cela ils ne peuvent pas être traités directement par une voie aérobie. De ce fait plusieurs auteurs ont recommandé de les diluer avant leur traitement, soit avec l'eau [13], soit avec des eaux usées domestiques [17]. Plusieurs travaux ont été réalisés sur le traitement et prétraitement

des effluents d'huileries d'olive par voie aérobie en utilisant des souches de microorganisme telles que les *Basidiomycètes*, *Pleurotusostreatus* et *Aspergillus niger* en raison de leur grand pouvoir de dégrader les composés phénoliques [14]. Les tests de toxicité ont montré une diminution de la toxicité des effluents d'huileries d'olives après le traitement par ces microorganismes. En effet, les microorganismes aérobies dégradent les composés organiques par oxydation avec l'oxygène de l'air et utilisent la plupart de ces composés organiques présents dans le milieu pour leur nutrition et leur reproduction. Toutefois, les concentrations élevées en matière organique peuvent être tolérées lorsque le temps de rétention est long et/ou avec un pourcentage de recyclage élevé. Les effluents d'huileries d'olive étant très chargés en matière organique ne peuvent pas être traités directement par ces procédés. L'inconvénient majeur du traitement aérobie est la consommation importante d'oxygène. Dans le but de réduire de cette consommation ainsi que la toxicité des effluents d'huileries d'olive vis-à-vis des microorganismes épurateurs, des prétraitements physiques, chimiques ou physicochimiques de ces déchets ont été recommandés par plusieurs auteurs. L'utilisation de deux procédés à la fois a permis d'avoir de meilleurs résultats par rapport à l'utilisation d'un procédé biologique direct [18].

Chapitre 2

Matériels et Méthodes

Ce chapitre décrit en premier lieu les méthodes de la coagulation-floculation, de l'électrocoagulation ainsi que les opérations biologiques réalisées au cours de cette recherche. Le matériel utilisé ainsi que les méthodes de mesure sont également décrits. D'un autre côté l'analyse des composés phénoliques avant et après chaque type de traitement a été également détaillée. Finalement, les approches expérimentales utilisées pour atteindre les objectifs de cette recherche sont détaillées.

I. Effluent étudié :

Les margines utilisées ont été prélevées dans une unité de la région de Fès. Pour les besoins de

notre étude, la caractérisation physicochimique et microbiologique de ces effluents a été réalisée sur des margines brutes et des margines diluées à 10 fois.

II. Traitement par coagulation-floculation (Méthodes de jar-test) :

a. Principe de la méthode de JAR TEST :

La méthode Jar-test repose sur le phénomène de coagulation floculation. Une série de béchers (4) est agitée de la même façon. La série comporte les mêmes volumes d'échantillons (margine) et sont soumis à des doses croissantes du coagulant pour en déterminer la dose optimale. Les résultats sont appréciés visuellement, par mesure de turbidité, d'absorbance et volume des boues.

Ce processus comprend trois phases :

* **Agitation rapide** : le coagulant est introduit dans l'échantillon répandu rapidement et uniformément.

* **Coagulation** : l'ajout de coagulant à une dispersion colloïdale provoque une déstabilisation des particules par une diminution des forces qui tendent à séparer les particules. Le coagulant réagit avec les colloïdes à travers un ensemble de réactions chimiques et physico-chimiques, qui conduisent à la diminution des forces répulsives.

* **Floculation** : correspond par définition à la formation des floes qui sont des agrégats particulaires. C'est la deuxième étape de la formation des particules décantables à partir des colloïdes déstabilisées. Ceci est dû à une agitation lente, qui transforme les particules en flocons de plus grande taille pour permettre la séparation par décantation.

b. Conditions d'essais, réactifs et appareillage:

Tous les essais ont été effectués en pratiquant, successivement, une agitation rapide (200 tr/min) pendant 10 minutes, une agitation lente (45 tr/min) pendant 30 minutes et enfin une décantation pendant 8 heures. Une étude en fonction du temps de décantation a été réalisée.

Les paramètres du surnageant recueilli après la décantation sont le pH, la turbidité et le volume des boues décantées. Les coagulants utilisés sont le sulfate d'aluminium $Al_2(SO_4)_3$ et le chlorure ferrique $FeCl_3$. Des solutions de HCl et de NaOH (2N) sont utilisées pour ajuster le pH. L'appareil Jar-test aussi que le pH-mètre, turbidimètre et spectrophotomètre ont été utilisés pour effectuer les différentes mesures.

b. Techniques expérimentales :

Dans une série de 4 béchers de 1 l on introduit 400 ml de la margine (diluée 10 fois). On ajoute des doses croissantes du coagulant puis on ajuste le pH selon le coagulant utilisé. On laisse le mélange sous agitation rapide durant 10 minutes puis agitation lente pendant 30 minutes. On transvase ensuite la solution dans une éprouvette graduée et on laisse le mélange décanter.

On prélève alors un volume v en ml du surnageant (pour un temps de décantation donné) pour lequel on mesure la turbidité et l'absorbance. Les volumes de boue décantés sont mesurés en fonction du temps de décantation pour chaque coagulant. On détermine alors l'efficacité du traitement pour chaque dose de coagulant suite à l'abattement de la turbidité et de l'absorbance aussi que de l'évolution des volumes de boues.



Figure 6 : Appareillage de jar-test

c. Techniques analytiques :

Sur l'ensemble des échantillons traités, nous avons effectué les analyses physico-chimiques suivantes : pH, absorbance et turbidité. La détermination de l'ensemble de ces paramètres a été effectuée selon les méthodes standards pour examen des eaux et eaux usées.

La caractérisation physico-chimique a été basée sur l'étude des paramètres suivants : le pH, la turbidité, l'absorbance, la conductivité, la salinité et les composés phénoliques. Les échantillons des margines ont été préalablement dilués,ensemencés par l'eau de robinet.

La mesure du pH est réalisée à l'aide d'un pH mètre (HANNA instruments modèle 210).

La turbidité est mesurée à l'aide d'un turbidimètre de type AQUA LYTIC modèle AL250T-IR.

L'intensité de la couleur a été déterminée par la mesure de l'absorbance à l'intervalle [430-710nm] (spectrophotomètre visible (JENWAY modèle 6051)).

La conductivité et la salinité sont mesurés à l'aide d'un conductimètre de type inoLabLevel 1.

Les composés phénoliques sont mesurés par la méthode spectrophotométrique élaborée par Maestro-Duran [3].

III. Traitement par électrocoagulation :

a. Réactifs et appareillage:

Durant le traitement par électrocoagulation, on utilise un générateur de courant, des électrodes d'aluminium ou de fer ainsi que des solutions de HCl et de NaOH pour ajuster pH.

b. Techniques expérimentales :

La cellule d'électrocoagulation (Figure 7), comporte un volume de 400 ml de l'échantillon (margine diluée 10 fois). Elle comporte deux électrodes, l'une servant de cathode et l'autre d'anode. Un courant continu et une tension de 12 V sont appliqués aux électrodes par un générateur de courant.

La surface des électrodes de Fer est 36.54 cm^2 ($L= 6.3 \text{ cm}$, $l= 5.8 \text{ cm}$) avec une distance interélectrodes de 5.5 cm.

La surface des électrodes d'Aluminium est 28.32 cm^2 ($L = 5.9 \text{ cm}$, $l= 4.8 \text{ cm}$) avec une distance interélectrodes de 5.5 cm.



Figure 7 : Cellule d'électrocoagulation

Le mélange de la solution dans la cellule électrolytique est assuré par un agitateur magnétique placé au fond de la cuve et situé entre les deux électrodes. Après traitement, on laisse les solutions décanter.

c. Techniques analytiques :

Sur l'ensemble des échantillons traités, nous avons effectué les analyses physico-chimiques suivantes : pH, absorbance et turbidité. Le volume de boues décantées a été mesuré après chaque électrolyse. La détermination de l'ensemble de ces paramètres a été effectuée selon les méthodes standards pour examen des eaux et eaux usées.

Les électrodes sont pesés par une balance analytique (balance AND HR-200) avant et après chaque électrolyse afin de déterminer la perte de masse des électrodes au cours de l'électrocoagulation.

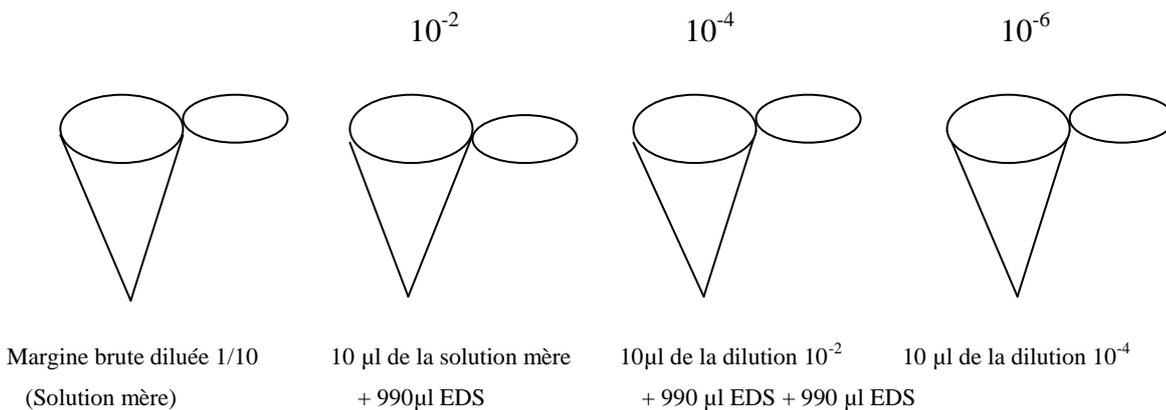
IV. Etude microbiologique des margines :

Les analyses microbiologiques des margines ont porté dans un premier temps sur le dénombrement des bactéries, des levures et des champignons. Dans un deuxième temps l'activité antibactérienne

des margines sur les souches testées a été étudié.

IV.1. Dénombrement :

L'analyse microbiologique des échantillons a été réalisée dès réception au laboratoire, afin d'éviter toute modification éventuelle de la concentration microbienne initiale. Après homogénéisation des margines, une série de dilutions dans de l'eau distillé stérile (EDS) est réalisée. Un volume de 0,1 ml de chaque dilution appropriée est étalé sur des boîtes de Pétri contenant le milieu gélosé convenable.



Les bactéries :

Le milieu de culture utilisé est le milieu LB (Annexe 1), l'incubation des boîtes étalées est effectuée à 37°C pendant 24 heures.

Champignons :

Le milieu de culture EM (Annexe 1) est utilisé, l'incubation des boîtes ensemencées est effectuée à 30°C pendant 3 à 7 jours.

Levures :

Le milieu de culture utilisé est YPG (Annexe 1), auquel est ajouté le Kanamycine sulfate (25 µg.ml⁻¹) comme antibiotiques afin d'inhiber toute croissance bactérienne. L'incubation est réalisée à 30°C pendant 48 à 72 heures.

IV.2. Biotraitement :

Deux espèces de levures (*Candida albicans* et *Candida tropicalis*) ainsi qu'une espèce de champignons (*Aspergillus niger*) qui sont isolées à partir de différent biotope (souches de laboratoire biotechnologie microbienne) sont sélectionnées pour le traitement des margines.

Mode opératoire :

Des volumes de 100 ml des différents types de margines (margine brute, diluée et margines traitées par coagulation-floculation) sont mis dans des erlenmeyers de 250 ml. Ces erlenmeyers sont

préalablement stérilisés par autoclavage à une température de 120°C pendant 20 minutes. Ensuite on ajoute 1ml de la souche en suspension. Après incubation à 30°C sous agitation pendant 48 heures, un échantillon de 5 ml est prélevé et centrifugé. Le surnageant est ensuite utilisé pour doser les composés phénoliques en vue d'évaluer le traitement biologique.

IV.3. Préparation des extraits phénoliques :

Les composés phénoliques contenus dans les margines sont extraits selon la méthode décrite par DE MACRO [3]. Les margines doivent, au préalable, subir un prétraitement par l'hexane pour éliminer les lipides, suivie d'une extraction à l'acétate d'éthyle. En effet, l'acétate d'éthyle est très efficace pour l'extraction des polyphénols.

a. Délipidation des margines :

5 ml de margines sont ajoutées à 5 ml d'hexane (V/V). La solution est mélangée pendant 3min. Le mélange subit ensuite une agitation suivie d'une décantation pendant 10 min. Les margines délipidées sont recueillies après séparation complète en deux phases qui sont l'hexane riche en lipides (surnageant) et les margines délipidées (phase aqueuse). Ces derniers sont prêts à une extraction liquide-liquide.

b. Extraction des composés phénoliques à l'acétate d'éthyle :

L'acétate d'éthyle est additionné aux margines délipidées (V/V), l'ensemble est homogénéisé. Après une centrifugation à 5000 rpm/12min, le mélange est complètement séparé en deux phases : l'acétate d'éthyle riche en polyphénols (surnageant) et les margines (culot). La phase organique riche en composés phénoliques subit une évaporation sous vide dans un évaporateur rotatif à 75°C.

IV.4. Dosage des composés phénoliques par colorimétrie :

Les composés phénoliques sont déterminés par la méthode spectrophotométrique élaborée par Maestro-Duran [3]. Elle est basée sur la réduction d'un mélange d'acide phosphotungstique (Réactif de Folin-Dennis). Les monophénols et les polyphénols réduisent ce réactif à un mélange bleu d'oxyde de tungstène et de molybdène. La coloration produite présente un maximum d'absorption à 765 nm.



Figure 8 : Solutions à doser après l'ajout de réactif de Folin

A 1 ml de l'extrait dilué (1ml de l'extrait phénolique +4ml eau distillée), sont ajoutés 500 μ l d'eau distillée, 500 μ l de la solution de carbonate de sodium (Na_2CO_3) puis 500 μ l du réactif Folin. Après 30 min d'incubation à 40°C et à l'obscurité, l'absorbance est mesurée à 765 nm au spectrophotomètre contre un blanc sans extrait. La quantification des composés phénoliques a été faite en fonction d'une courbe d'étalonnage linéaire de la forme $y = ax$ réalisée en utilisant l'acide gallique comme référence. Les résultats seront donc exprimés en équivalents d'acide gallique (Annexe 2).

IV.5. Activité antibactérienne des margines sur les souches testées :

a. Préparation des margines pour l'étude :

Les margines sont subi une filtration pour élimination des matières solides flottantes puis ont été concentrés par évaporation dans un four à 103°C, pour se débarrasser de l'eau et obtenir un extrait solide (visqueux).

- **Les souches testées:**

Trois microorganismes pathogènes ont été testés pour évaluer l'activité antimicrobienne.

- ✓ *Escherichia coli*
- ✓ *Staphylococcus aureus*
- ✓ *Bacillus subtilis*

b. Mise en évidence de l'activité antimicrobienne par la méthode de diffusion sur disque :

L'activité antimicrobienne a été réalisée en utilisant la méthode de diffusion sur les milieux gélose de LB pour les bactéries. Ainsi, les milieux LB sont uniformémentensemencés à l'aide d'un écouvillon stérile par une suspension saline (NaCl 0,9%) de la souche à étudier, préalablement ajustée à l'aide de l'étalon 0,5 McFarland a une turbidité environ de 10^8 bactéries/ml. Des disques en papier absorbant de Whatman de 6 mm de diamètre sont stérilisés à l'autoclave (121°C pendant 15

minutes), Ils sont imbibés par les margines à tester (introduits dans les flacons contenant les margines évaporés de différentes concentrations). Les disques ainsi préparés sont déposés sur les milieux de LB. Après 24 h d'incubation à 37°C, le diamètre des zones d'inhibition est mesuré à l'aide d'une règle. Les manipulations sont répétées 2 fois pour chaque test.

Chapitre 3

Résultats et discussion

Au cours de ce chapitre, et pour les besoins de notre étude, nous présenterons les analyses correspondant à un échantillon de margine brute ainsi qu'un échantillon de margine brut diluée 10 fois.

Dans un premier temps, les différents résultats des essais de coagulation-floculation effectués avec les deux coagulants (sulfate d'aluminium et chlorure ferrique), ainsi que les résultats obtenus dans

le cas du traitement par électrocoagulation (avec des électrodes de fer et d'aluminium) ont été détaillés.

Dans un deuxième temps, nous exposerons les résultats de l'étude biologique de la margine étudiée, l'activité antibactérienne de la margine sur les souches testées. Nous présenterons aussi dans cette partie les résultats des analyses concernant le dosage des composés phénoliques aussi que l'action des différents traitements sur ces composés.

I. Caractérisation physico-chimique de la margine étudiée :

Avant d'effectuer les tests de traitement, une caractérisation de cet effluent s'impose. Le tableau 2 représente les différents paramètres physico-chimiques de la margine.

Tableau 2 : Caractéristiques physico-chimiques de la margine étudiée

Paramètre	Margine brute	Margine diluée 10 fois
pH	4.5	4.9
Turbidité (NTU)	568	100
Conductivité (mS/cm)	7 à 16°C	2.02 à 23.3°C
Salinité	4.7	0.9
Polyphénol (g/l)	4.3	0.55

L'analyse de ces résultats (Tableau 2) montre que l'effluent est acide. Cette valeur faible de pH due à la richesse de la margine en acides organiques (acides phénoliques, acide gras, etc). Les valeurs de turbidité et salinité sont très élevés. Ils dépassent largement les teneurs des éléments chimiques de rejet des eaux usées domestiques ou urbaines. La valeur élevée de la conductivité électrique (7 mS/cm) est due au salage pratiqué pour conserver les olives jusqu'à trituration.

Après l'opération de dilution, les caractéristiques des margines montrent une faible augmentation du pH et une diminution de la turbidité, la conductivité, la concentration des polyphénols et la salinité.

Un suivi par spectrophotométrie a été réalisé sur l'effluent dans la zone du visible (depuis la longueur d'onde 430 nm jusqu'à 710 nm). Ceci en vue de mesurer les absorbances correspondantes. La figure 9 représente la variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde.

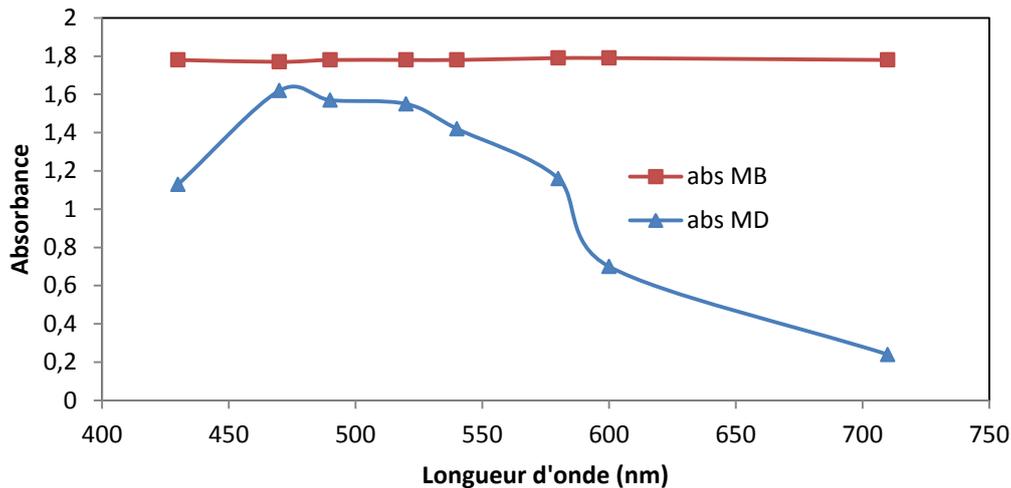


Figure 9 : Evolution de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde

On remarque que la margine brute présente des fortes absorbances pour toute la gamme du visible (de 430 à 710 nm). Cependant la margine diluée présente une diminution des absorbances et notamment à partir de 520 nm.

II. Traitement par coagulation-floculation:

II.1. Cas du chlorure ferrique :

Les conditions et les résultats des essais de coagulation utilisant le chlorure ferrique comme coagulant sont illustrés sur le tableau 3. Tous les essais ont été réalisés avec un ajustement de pH aux environs de 7. En effet, cette zone correspond à la zone de pH optimale de FeCl_3 . Signalons que l'addition progressive de chlorure ferrique aux margines provoque une baisse du pH de 4,9 à 1,19. Un ajustement de pH était donc nécessaire pour permettre une bonne coagulation-floculation. Concernant le volume des boues, il a été mesuré en fonction du temps de décantation. Les résultats du tableau 3 correspondant à un temps de décantation de 8 heures.

Tableau 3: Conditions et résultats des essais au FeCl_3

Essai	Quantité de coagulant (g/l)	pH après l'ajout de coagulant	pH ajusté	Volume des boues (ml)	Turbidité (NTU)
1	10	1.08	7.63	150	70.5
2	12.5	1.19	7.66	230	51.0
3	15	1.10	6.58	220	53.4

4	17.5	1.06	6.75	220	56.3
5	20	1.00	7.40	210	61.0

La figure 10 représente photo des résultats obtenus après traitement de la margine avec le chlorure ferrique.



Figure 10: Volume des boues décantées dans le cas de $FeCl_3$

En vue d'exploiter nos résultats, nous représentons sur la figure 11 l'évolution de la turbidité et du volume des boues décantées en fonction de la dose du coagulant $FeCl_3$.

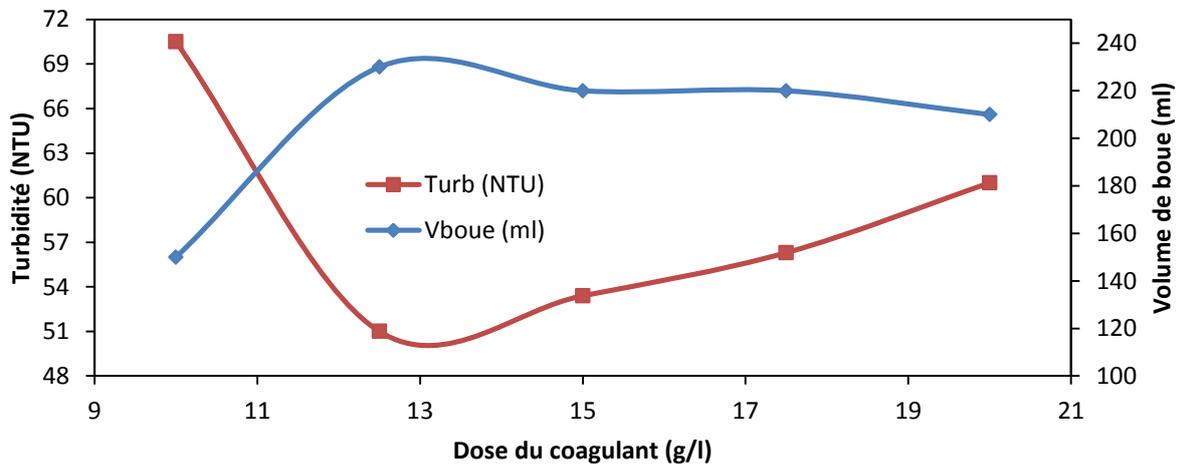


Figure 11: Variation de la turbidité et du volume des boues en fonction de la dose de $FeCl_3$

On constate que la turbidité est minimale pour une quantité de 12,5 g/l puis augmente au fur et à mesure que la dose du coagulant augmente. Le volume des boues est maximal aux environs de 12,5 g/l puis diminue au fur et à mesure de l'ajout du coagulant. On obtient des décolorations pour les doses à partir de 12,5g/l. On peut donc conclure que la dose optimale de 12,5 g/l de $FeCl_3$ permet un

bon abattement de la turbidité (49 %) et une bonne décoloration. Il permet de produire le maximum de volume de boue 575ml/l de margine diluée.

II.2. Cas du sulfate d'aluminium :

Les conditions et les résultats des essais de coagulation utilisant le sulfate d'aluminium sont illustrés sur le tableau 4. Le pH est ajusté.

Tableau 4 : Conditions et résultats des essais au Sulfate d'Aluminium

Essai	Quantité de coagulant (g/l)	pH après l'ajout de coagulant	pH ajusté	Volume de boue (ml)	Turbidité (NTU)
1	15	3.43	6.61	190	39.2
2	17.5	3.40	6.56	205	38.0
3	20	3.40	6.59	210	34.4
4	22.5	3.40	6.65	295	32.2
5	25	3.34	6.55	240	33.0

La figure 12 représente les résultats de traitement de la margine avec le sulfate d'aluminium.

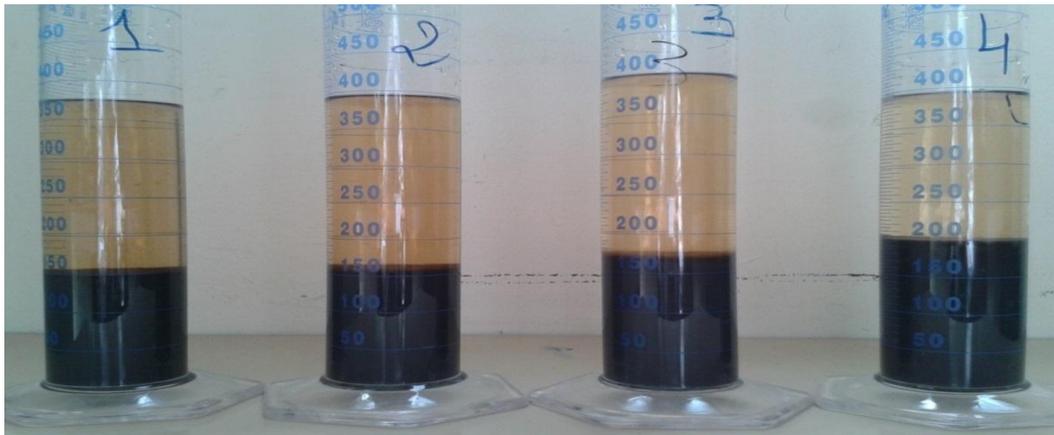


Figure 12: Volumes des boues décantées dans le cas de sulfate d'aluminium

La figure suivante représente l'évolution de la turbidité et du volume des boues décantées en fonction de la dose du coagulant sulfate d'aluminium.

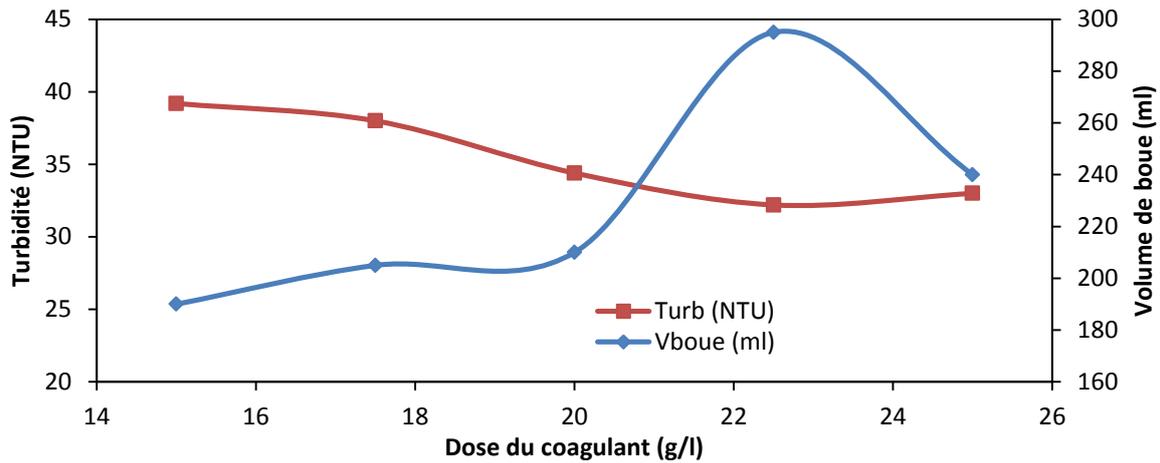


Figure 13: Variation de la turbidité et du volume des boues en fonction de la dose de sulfate d'aluminium

Comme dans le cas du chlorure ferrique, et après observation de l'évolution des différents paramètres, on peut conclure que, la dose de 22.5 g/l de sulfate d'aluminium permet une meilleure diminution de la turbidité (67.8 %) et une bonne décoloration. Le maximum de boues produites sont de 737.5 ml/l de margine diluée.

II.3. Comparaison des résultats de coagulation-floculation:

Le tableau 5 résume les résultats des essais effectués pour les deux types de coagulants (sulfate d'aluminium et chlorure ferrique). On présente notamment les paramètres (Turbidité et volume des boues) correspondant à la dose optimale.

Tableau 5: Turbidité et volume de boue de la margine traitée par les différents coagulants

Coagulant	Quantité de coagulant (g/l)	Volume des boues (ml)	Turbidité (NTU)
Chlorure ferrique	12.5	230	51.0
Sulfate d'aluminium	22.5	295	32.2

La figure 14 représente les deux échantillons correspondant aux doses optimales de margine traitée à l'aide des deux coagulants utilisés (sulfate d'aluminium et chlorure ferrique). On note une bonne décoloration dans les deux cas. Cependant la décoloration est nettement meilleure pour le traitement avec sulfate d'aluminium.



Figure 14 : Margine traitée par coagulation-floculation (le sulfate d'aluminium et le chlorure ferrique)

Pour une bonne interprétation de cette décoloration, nous représentons sur la figure 15 la variation de l'absorbance de l'effluent margine traitée par le chlorure ferrique et le sulfate d'aluminium en fonction de la longueur d'onde dans l'intervalle [430-710] nm.

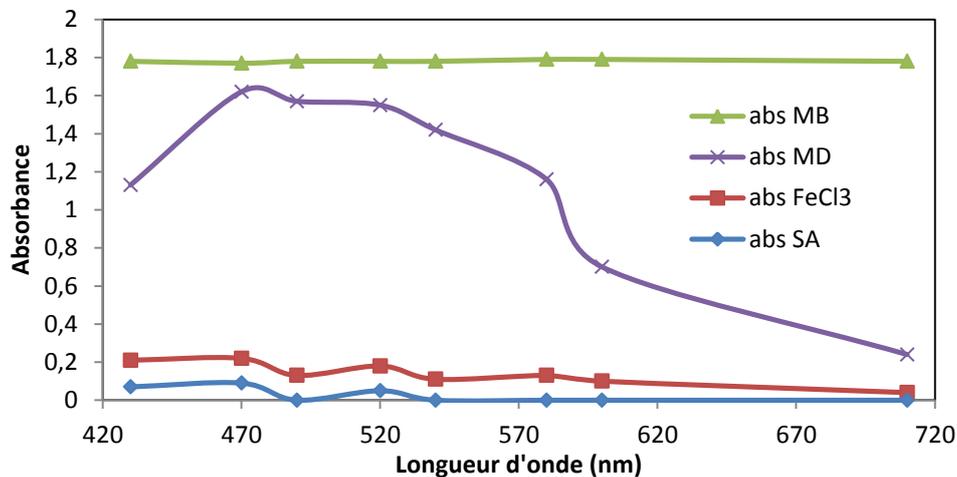


Figure 15 : Absorbance de la margine traitée par coagulation-floculation en fonction de la longueur d'onde

D'après les résultats regroupés dans le tableau 5 et la figure 14 et 15, on observe une élimination importante de la turbidité. La quantité des boues décantées est élevée et elle est inversement proportionnelle à la turbidité et l'absorbance. Le sulfate d'aluminium permet la réduction du maximum de la turbidité, un bon abattement de l'absorbance et produit le maximum des boues décantées (environ 67.8 % d'élimination de turbidité). Après on a le chlorure ferrique (environ 49 % d'élimination de turbidité) et produit le moins de boues décantées.

III. Traitement par électrocoagulation:

L'électrocoagulation a été réalisée avec des plaques de fer et d'aluminium. Dans les deux cas, les pH ont été réajustés pour permettre une bonne coagulation-floculation.

III.1. Cas des plaques d'aluminium :

La figure 16 représente une photo de l'effluent traité par électrocoagulation à l'aide des électrodes d'aluminium et avec un temps d'électrolyse de 6 heures et un temps de décantation de 4 heures.



Figure 16: Volume de boue décantée dans le cas des plaques d'aluminium

Les conditions et les résultats des essais d'électrocoagulation utilisant les plaques d'aluminium sont illustrés sur le tableau 6. Les valeurs de turbidité ainsi que le volume de boues obtenues correspondent à l'effluent traité après un temps de décantation de 4 heures.

Tableau 6 : Conditions et résultats des essais avec des plaques d'aluminium

Essai	1	2	3	4
Temps d'électrolyse (heure)	1	2	4	6
Turbidité (NTU)	160	122	41.5	10.5
Volume de boue (ml)	0	0	150	205

La figure 17 représente la turbidité et le volume de boue en fonction du temps d'électrolyse des essais d'électrocoagulation par des électrodes d'aluminium pour un temps de décantation de 4 heures.

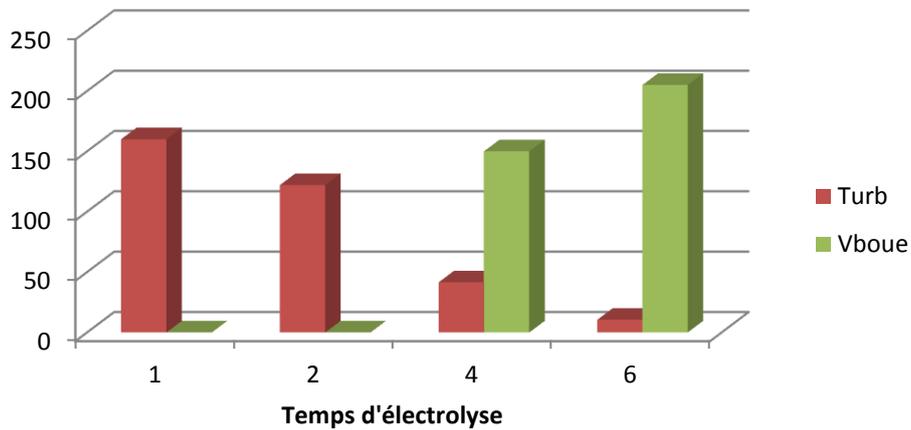


Figure 17: Variation de la turbidité et du volume de boue en fonction du temps d'électrolyse pour un temps de décantation de 4 heures

D'après la figure 17, on peut conclure que l'électrocoagulation réalisée avec des plaques d'aluminium pendant 6 heures d'électrolyse et après 4 heures de décantation permet de donner une meilleure diminution de la turbidité (89.5 %), une bonne décoloration et un volume de boue maximal de 512.5 ml/l de la margine diluée.

III.2. Cas des plaques de fer :

La figure 18 représente photo du résultat d'essai d'électrocoagulation à l'aide des plaques de fer et avec un temps d'électrolyse de 4 heures.



Figure 18: Volume des boues décantées dans le cas des plaques de fer

Les conditions et les résultats des essais d'électrocoagulation sont illustrés sur le tableau 7.

Tableau 7 : Conditions et résultats des essais avec des plaques de fer

Essai	1	2	3	4
Temps d'électrolyse (heure)	2	3	4	5

Turbidité (NTU)	30.7	41.3	14.3	41.5
Volume des boues (ml)	0	10	200	200
Temps de décantation (heure)	4	4	4	4

La figure 19 représente la turbidité et le volume des boues en fonction du temps d'électrolyse des essais d'électrocoagulation par des électrodes de fer pour un temps de décantation de 4 heures.

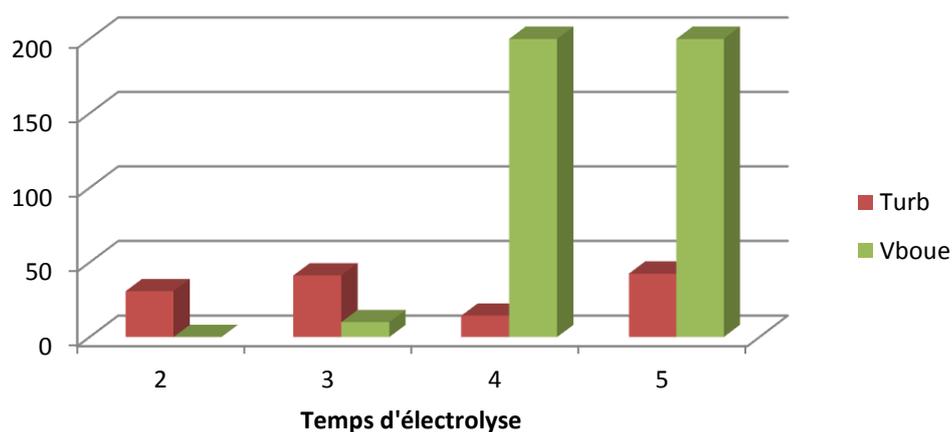


Figure19 : Variation de la turbidité et du volume des boues en fonction du temps d'électrolyse pour un temps de décantation de 4 heures

D'après la figure 19 on remarque que l'électrocoagulation avec des plaques de fer pendant 4 et 5 heures d'électrolyse permettent d'obtenir un volume des boues de 500 ml/l et avec une bonne décoloration. Cependant, comme le temps d'électrolyse de 4 heures donne un meilleur abattement de la turbidité (85.7 %), on peut conclure que c'est le temps d'électrolyse le plus favorable.

III.3. Comparaison des résultats d'électrocoagulation :

Le tableau 8 présente les résultats des essais d'électrocoagulation précédents effectués par deux types d'électrodes (aluminium et fer). On présente les paramètres volume des boues décantées et turbidité pour les temps d'électrolyse optimale.

Tableau 8 : Comparaison des Paramètres de la margine traitée par électrocoagulation

Types D'électrodes	Temps d'électrolyse (heure)	Volume des boues après 4 heures (ml)	Turbidité (NTU)
Aluminium	6	205	10.5
Fer	4	200	14.3

Sur la figure 20, nous présentons une photo qui reflète la décoloration finale de la margine traité pour un temps d'électrolyse de 6 heures (dans le cas des plaques d'aluminium) et un temps

d'électrolyse de 4 heures (dans le cas des plaques de fer). On constate que la décoloration est meilleure dans le cas de l'Aluminium.



Figure 20 : Margine traitée par électrocoagulation (plaques d'aluminium et de fer)

La figure 21 représente la variation de l'absorbance de la margine traitée par électrocoagulation à l'aide des plaques d'aluminium et de fer en fonction de la longueur d'onde dans l'intervalle [430-710] nm.

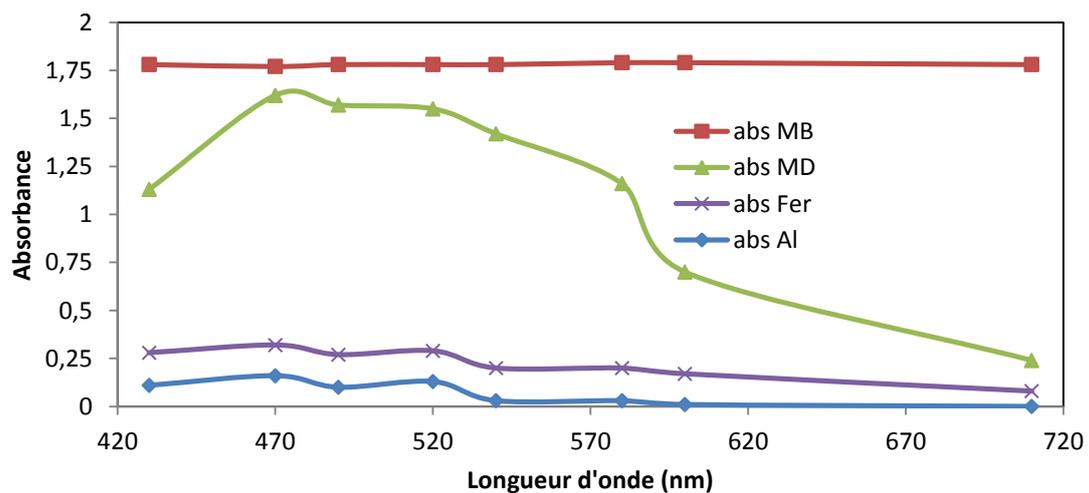


Figure 21 : Absorbance de la margine traitée par électrocoagulation en fonction de la longueur d'onde

D'après les résultats obtenus après traitement par électrocoagulation, on constate comme dans le cas du traitement par coagulation floculation que la quantité des boues décantées est inversement proportionnelle à la turbidité. L'électrolyse avec des plaques d'aluminium permet une bonne réduction de la turbidité (environ 89.5 % d'élimination de turbidité), un meilleur abattement de l'absorbance ainsi qu'une meilleure décoloration. Cependant, un maximum de boues décantées est produit dans ce cas. L'électrolyse avec des plaques de fer vient en deuxième position (avec environ 85.7% d'élimination de turbidité) et produit un volume de boues décantées inférieur au cas de l'aluminium.

IV. Caractérisation microbiologique :

La présente étude est consacrée au dénombrement de la charge microbienne des margines pour établir le lien entre la présence et l'absence des microorganismes et l'effet des composés phénoliques.

VI.1. Dénombrement des micro-organismes :

Le tableau 9 représente les concentrations des microorganismes présentés dans la marge étudiée à partir de la mesure des nombres de ces microorganismes dans un volume de 0.1 ml d'une marge diluée 10⁶fois à l'aide de l'eau distillé stérile (EDS).

UFC : Unité Formant Colonie.

Tableau 9 : Caractérisation microbiologique des margine

Flore microbienne	Concentration UFC/ml
Les champignons	6 * 10 ⁶
Les levures	4 * 10 ⁶
Les bactéries	0

Ces résultats montrent que les levures et les champignons représentent la flore majoritaire des margines de cette station. Ils sont d'environ 4*10⁶ UFC.ml⁻¹ et 6*10⁶ UFC.ml⁻¹ respectivement. Alors que les bactéries sont absentes dans cet effluent. Ce résultat est comparable à ceux obtenus par plusieurs auteurs qui ont montré que les champignons et les levures sont capables de se développer plus que les bactéries dans les margines [3,11]. Ceci peut être lié aussi aux caractéristiques physico-chimiques des margines qui gênent la croissance des micro-organismes notamment la présence des substances antimicrobiennes (composés phénoliques, tanins, acides gras, pigment bruns) [3].

IV.2. Activité antibactérienne des composés phénoliques :

IV.2.1. Cas de l'extrait de la marge :

Les composés phénoliques des margines serait le principal facteur du pouvoir antibactérien. Pour confirmer cette déduction nous avons testé l'effet des composés phénoliques (extrait des margines) sur la multiplication des bactéries testées (Figure 22).

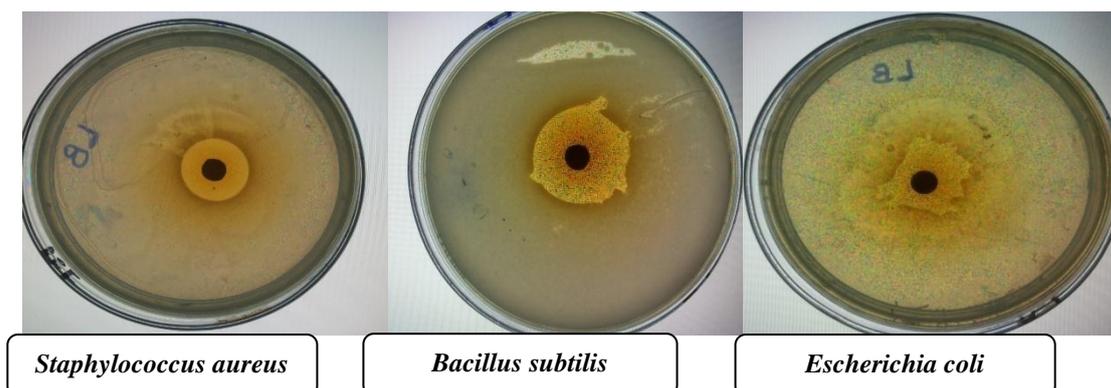


Figure 22 : Activité antibactérienne des composés phénoliques vis-à-vis les souches testées

D'après ces résultats les composés phénoliques confèrent à la margine un pouvoir antibactérien car ces composés sont caractérisés par une très forte réticulation des protéines et dénaturation des protéines-activité. En raison de leur chaîne latérale acide, les acides phénoliques sont beaucoup moins polaires. Cette propriété peut faciliter le transport de ces molécules à travers la membrane cellulaire, ce qui pourrait être lié à son tour à l'effet inhibiteur plus fort des acides phénoliques. D'autre part, ils sont connus pour interagir avec les lipides de la membrane par une neutralisation du potentiel électrique de la membrane après la pénétration de la molécule. Leur activité est probablement due à leur capacité à se complexer avec les protéines extracellulaires et solubles et de se complexer avec les parois des cellules bactériennes.

IV.2.2. Cas de la margine traitée par coagulation-floculation :

La mise en évidence de l'activité antibactérienne des margines après le traitement par coagulation-floculation est illustré dans la figure 23.

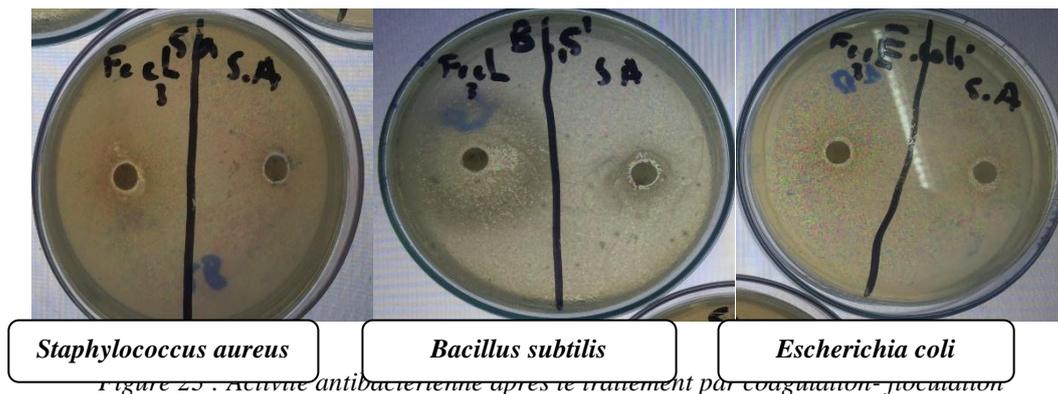


Figure 23 : Activité antibactérienne après le traitement par coagulation-floculation

Les résultats montrent une diminution des zones d'inhibitions de la margine traitée par les deux coagulants (sulfate d'aluminium et chlorure ferrique) par rapport aux margines brutes. Ceci est dû à une diminution des composés phénoliques suite au traitement physico-chimique.

L'analyse des composés phénoliques après le traitement physico-chimique (coagulation-floculation) est illustrée dans la figure 24.

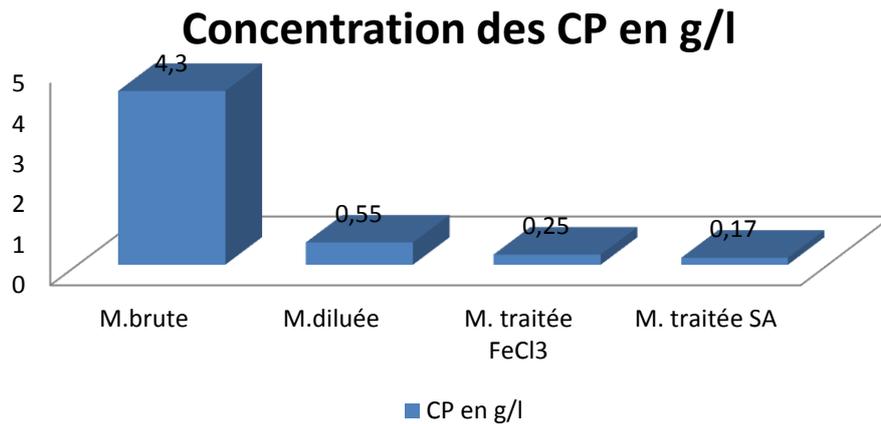


Figure 24 : Evolution des composés phénoliques dans les différents types de margines

L'analyse des résultats obtenus montre que il y'a une diminution des composés phénoliques. Ceci peut être attribué au phénomène d'adsorption des colloïdes sur les floes formés. Ces résultats sont en bonne conformité avec les résultats physicochimiques. En effet, on constate que le sulfate d'aluminium est plus efficace que le chlorure ferrique pour ce qui est de l'abattement de la turbidité ainsi que l'élimination des polyphénols.

IV.2.3. Cas de la margine traitée par coagulation-floculation suivi du traitement biologique :

La mise en évidence de l'activité antibactérienne des margines après le traitement biologique est représentée dans la figure 25.

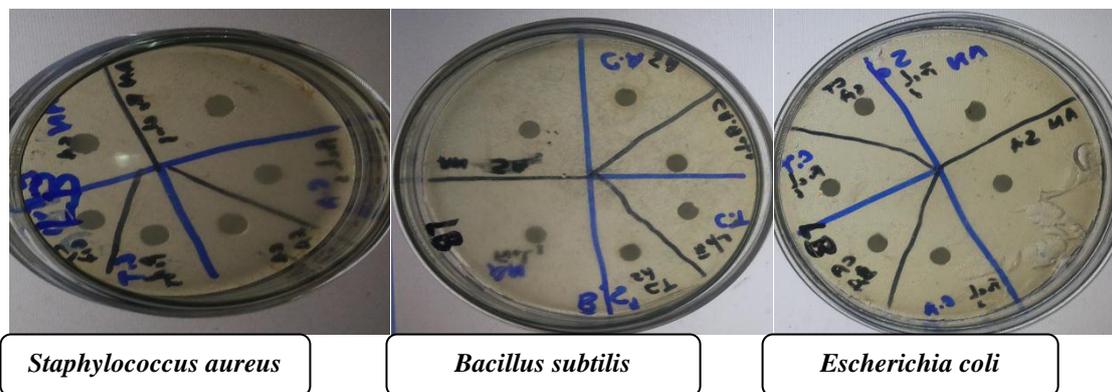


Figure 25 : Activité antibactérienne des margines après le traitement biologique

Les résultats montrent une absence totale des zones d'inhibitions par rapport aux margines brutes. Donc on peut dire que le traitement biologique permet d'éliminer le reste des composés phénoliques encore présent dans les margines traitées par coagulation-floculation.

Le taux d'abattement des composés phénoliques par les souches étudiées dans les différentes types de la margine est illustré dans la figure 26.

Taux d'abattement des composés phénoliques (CP) pour les 3 souches

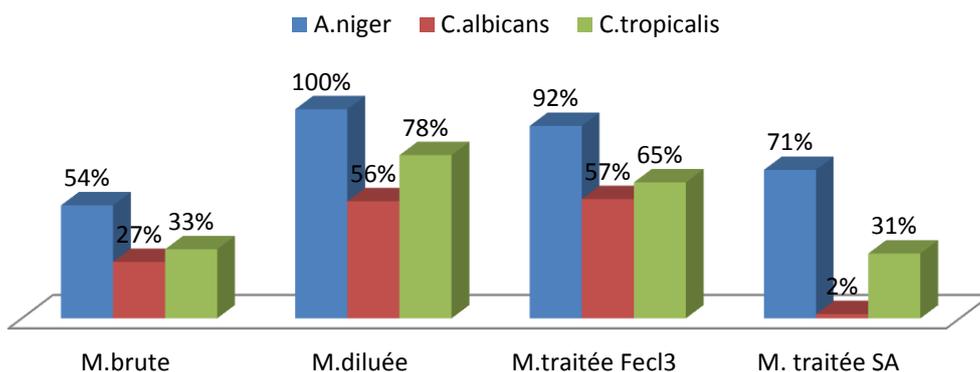


Figure 26 : Taux d'abattement des composés phénoliques (CP) pour les 3 souches

D'après les résultats rapportés dans la figure 26, on constate que le traitement biologique pour la margine brute montre des résultats insuffisants par rapport à la margine diluée. Dans la margine diluée, les taux d'abattement obtenus sont de l'ordre de 100%, 56%, 78% en présence de *A. niger*, *C. albicans* et *C. tropicalis* respectivement. Par contre, dans la margine brute, le pourcentage de la réduction des composés phénoliques ne dépasse pas 54 %, 27%, 33% en présence des mêmes bactéries. Ceci suggère que la margine concentrée diminue l'activité des micro-organismes. Cette diminution est probablement due à la nature des margines fortement chargées en polluants organiques.

Les résultats montrent également que la capacité d'*A. niger* à assimiler les composés phénoliques est plus élevée que celle des autres micro-organismes dans les différents types de margines. Pour ce qui est de *Candida tropicalis*, elle a la capacité d'éliminer 33%, 78%, 65%, 31% des composés phénoliques respectivement pour les margines brutes, diluées, traitées par 12.5 g/l de FeCl₃ et 22.5 g/l de Al₂(SO₄)₃. Ces résultats sont supérieurs à ceux obtenus après le traitement des margines par *Candida albicans*. Le traitement de la margine par ces deux *Candida* reste cependant limité puisqu'elles sont considérées comme des souches pathogènes.

Donc les champignons sont en général plus efficaces que les levures dans le traitement des margines. Ceci est dû probablement à leur système enzymatique plus performant dans la dégradation des composés phénoliques par rapport aux levures.

Conclusion

À l'issue de ce travail relatif à la caractérisation et au traitement de la margine de la ville de Fès par coagulation-floculation, électrocoagulation et par traitement biologique, nous pouvons retenir qu'il s'agit d'effluents à pH acide (4,5), représentant une turbidité élevée (568 NTU) et une teneur élevée en polyphénols, conductivité et salinité. Cet effluent permet aux levures et aux champignons de se développer contrairement aux bactéries.

Les essais de traitement par coagulation-floculation ont montré que les deux types de coagulant utilisés, avec ajustement de pH, permettent de débarrasser les margines brutes de leurs matières en suspension et de diminuer leur charge organique en polyphénols. Le meilleur traitement est enregistré avec le sulfate d'aluminium à une dose optimale de 22.5g/l.

La quantité des boues décantées est élevée et elle est inversement proportionnelle à la turbidité et l'absorbance. Le traitement par le sulfate d'aluminium aboutit respectivement à des abattements de

67.8 % et 69.1 % pour la turbidité et les composés phénoliques. La meilleure décoloration est obtenue pour une production des boues de l'ordre de 737.5 ml/l de la margine étudiée. Une nette diminution de l'activité antibactérienne est constatée suite au traitement. Le traitement avec le chlorure ferrique a permis une élimination de la turbidité de l'ordre de 49 %, 54.55 % des polyphénols et produit cependant le moins de boues.

Suite au traitement par électrocoagulation, on constate comme dans le cas du traitement par coagulation floculation que la quantité des boues décantées est inversement proportionnelle à la turbidité. L'électrolyse avec des plaques d'aluminium permet une bonne réduction de la turbidité (environ 89.5 %), un meilleur abattement de l'absorbance ainsi qu'une meilleure décoloration. Cependant, un maximum de boues décantées est produit dans ce cas. L'électrolyse avec des plaques de fer vient en deuxième position (avec environ 85.7 % d'élimination de turbidité) et produit un volume de boues décantées inférieur au cas de l'aluminium.

Enfin, le traitement par coagulation-floculation avec le sulfate d'aluminium suivi du traitement biologique par *Aspergillus niger* a abouti à un meilleur abattement des polyphénols en comparaison du traitement chimico-physique seul. La combinaison de ces deux méthodes peut constituer une bonne solution pour le traitement des margines.

ANNEXE 1 : MILIEUX DE CULTURE

Milieux de culture utilisés pour l'isolement des micro-organismes

Milieu YPG

Peptone	10 g
Extrait de levure	10 g
Glucose	20 g
Agar-agar	20 g

Milieu LB

Peptone	10 g
Extrait de levure	5 g
NaCl	10 g
Agar-agar	20 g

Milieu à l'extrait de malt

Extrait de malt	30 g
Agar-agar	20 g

ANNEXE 2 : Courbe d'étalonnage à l'acide gallique

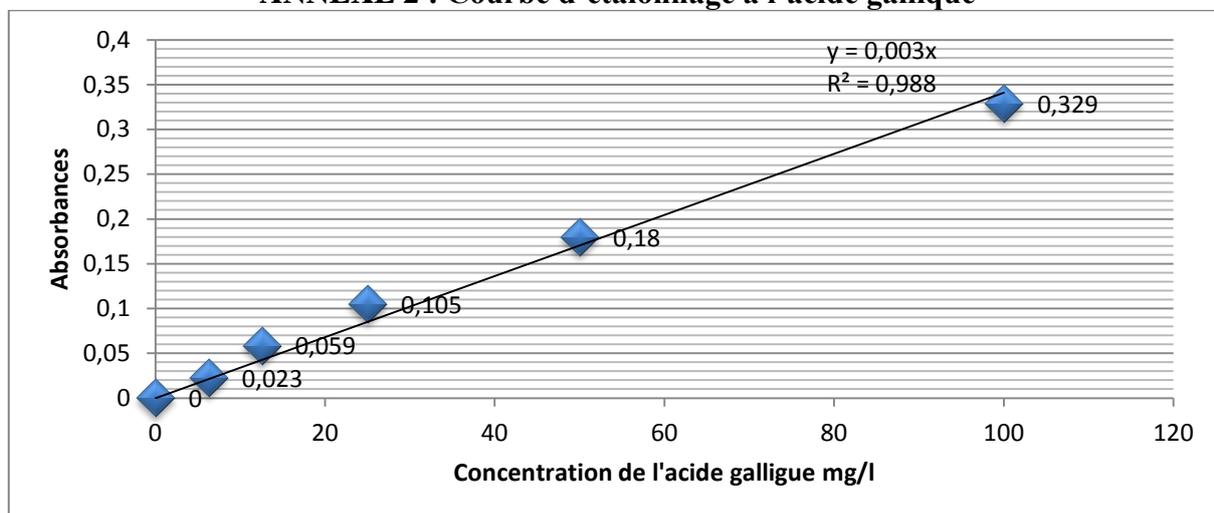


Figure : Représentation graphique de la gamme étalon

Tableau : Absorbance correspondante à chaque concentration de l'acide gallique

D.O	[A. galic]
0	0
6.25	0.023
12.5	0.059
25	0.105
50	0.18
100	0.329

Calcul de la concentration des composés phénoliques pour la margine brute :

$$y = 0.003 x$$

Avec y = densité optique.

x = concentration des composés phénoliques.

$X = y / 0.003$ avec la densité optique pour la margine brute : $y = 2.58$

Donc $x = 860 \text{ mg/l}$

860 mg \longrightarrow 1000 ml

$x = 4.3 \text{ mg} \longrightarrow 5 \text{ ml}$

$(4.3 \text{ mg}/5 \text{ ml}) * 5 = 4.3 \text{ mg/ml} = 4.3 \text{ g/l}$

Références bibliographiques

- [1] L'Année Agricole (Juillet 2014), Ministère de l'Agriculture et de la Pêche Maritime, Note stratégique n°98.
- [2] Mounia Achak, NaailaOuazzani, AbdelghaniYaacoubi et Laila Mandi (2008). Caractérisation des margines issues d'une huilerie moderne et essais de leur traitement par coagulation-floculation par la chaux et le sulfate d'aluminium. *Revue des sciences de l'eau*, p. 53-67.
- [3] HalahAissam (2003). Etude de la biodégradation des effluents des huileries (margines) et leur valorisation par production de l'enzyme tannase. Thèse de 3ème cycle, Faculté des Sciences Dhar El Mehraz de Fès, Maroc.
- [4] Nadia Benyahia, Karim Zein (janvier 2003). Analyse des problèmes de l'industrie de l'huile d'olive et solutions récemment développées. 2ème Conférence Internationale SwissEnvironmental Solutions for Emerging Countries (SESEC II), Lausanne, Suisse.
- [5] Nassima Leulmi (16/01/2011). La valorisation nutritionnelle des margines et de leur impact sur la réduction de la méthanogénèse ruminale chez l'ovin. Faculté des Sciences de la nature et de la vie, Algérie.
- [6] Mouncif M., Tamoh S., Faid M., Achkari-Begdouri A. (1993). A study of chemical and microbiological characteristics of olive mill waste water in Morocco. *Grasas y Aceites*, 44,335-338.
- [7] Fiorentino A., Gentili A., Isidori M., Monaco P., Nardelli A., Parrelle A. et Temussi F. (2003). Environmental effects caused by olive mill waste waters : toxicity comparison of low-molecular-weight phenol components. p : 1005-1009.
- [8] Ranalli A. (1991). L'effluent des huiles d'olives : propositions en vue de son utilisation et son épuration. *Références aux normes italiennes en la matière. Olivae*. 39, 18-34.
- [9] Borja R., Martin A., Alonso V., Garcia I., Banks C.J. (1994). Influence of different aerobic pretreatment on the kinetic of anaerobic digestion of olive mill wastewater. *Water Research*.19, 489- 495.
- [10] Ouabou et al. *J. Appl. Biosci.* (2014). Traitement de la margine brute d'huile d'olive par distillation suivi de neutralisation par chaux. *Journal of Applied Biosciences*.
- [11] FatihaHanafi, Nadia Sadif, Omar Assobhei y Mohammed Mountadar (2009). Traitement des margines par électrocoagulation avec des électrodes plates en aluminium. *Revue des sciences de l'eau*, n° 4, p. 473-485.
- [12] Mounia Achak, NaïlaOuazzani et Laila Mandi (2009). Traitement des margines d'une huilerie moderne par infiltration-percolation sur un filtre à sable. *Revue des sciences de l'eau*, n° 3, p. 421-433.
- [13] El Hajjouji H., Fakharedine N., Ait Baddi G., Winterton P., Bailly J.R., Revel J.C., Hafidi M. (2007). Treatment of olive mill waste-water by aerobic biodegradation, An analytical study using gel permeation chromatography, ultraviolet-visible and Fourier transform infrared spectroscopy. *Bioresource Technology*. p : 3513-3520.

- [14] Hamdi M., Kadir A., Garcia A.L. (1991). The use of *Aspergillusniger* for bioconversion of olive mill wastewaters. *AppliedMicrobiology and Biotechnology*. p : 828-831.
- [15] Christian Desjardins (Juin 1999). Simulation et étude en laboratoire de la floculation lestée (actiflo) a l'aide d'une procédure modifiée de jar test. Département des génies civil, géologique et des mines, Ecole polytechnique de Montréal.
- [16] El Alami B. (2000). Contribution à l'étude de l'activité anti-oxydante de la fraction phénolique des margines. Mémoire de 3ème cycle, Institut Agronomique et Vétérinaire Hassan II, Rabat, Maroc. p : 93.
- [17] Annaki A., Chaouch M., Rafiq M. (1999a) Elimination des margines par évaporation naturelle. *L'eau, L'industrie, Les nuisances*, p : 99-107.
- [18] Zenjari B. (2000) Etude ecotoxicologique des effluents liquides des huileries de la ville de Marrakech : Impact sur les milieux récepteurs et détoxication. Thèse de 3ème cycle, Faculté des Sciences de Marrakech, Maroc.