

## Introduction générale

L'opération d'extraction de l'huile d'olive dans les huileries et surtout le développement des nouveaux procédés d'extraction de l'huile d'olive génère une forte quantité de sous-produits :

- liquides (les margines),
- solides (les grignons),
- et des feuilles et des brindilles.

Les margines sont des eaux très polluantes, fortement chargées en matières organiques et en particulier les polyphénols, très acides et très salines et posent de sérieux problèmes lors de leur évacuation vers les milieux naturels tels que les cours d'eau.

Le Maroc en tant que pays méditerranéen producteur d'huile d'olive est confronté à cette problématique.

Le développement des techniques de traitement de ces effluents sont en cours d'amélioration, avec quelques applications pilotes et certaines d'entre elles sont bien avancées avec des résultats convaincants tel que le traitement électrochimique.

Dans le cadre de ce travail nous avons effectué le traitement électrochimique de deux types d'échantillons liquides : l'eau de végétation des olives noires et les margines. Cette épuration a été réalisée par le procédé de traitement électrochimique à l'aide d'un réacteur de Grignard modifié.

Afin d'évaluer l'efficacité de cette technique nous avons fait un suivi de l'évolution des polyphénols par analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée avec la spectrométrie de masse (CG-SM) avant et après traitement.

Des mesures faites au laboratoire de contrôle qualité des eaux de la RADEEF montrent que le traitement électrochimique des margines a un taux de réduction de la DCO et la DBO<sub>5</sub> de plus de 50%.

La mesure de la turbidité et la conductivité électrique montre que ce procédé reste une méthode efficace pour faire face aux problèmes engendrés par les margines.

Pour atteindre ces objectifs, une démarche expérimentale a été suivie et achevée par une analyse et une discussion des résultats.

**Première Partie**

***Synthèse Bibliographique***

# Introduction

La production d'olive destinée à l'obtention de l'huile d'olive est principalement concentrée dans les pays du bassin méditerranéen. Pour ces pays la production d'huile d'olive est une fortune économique transmise sur plusieurs générations.

Avec la promotion des vertus bénéfiques de l'huile d'olive pour la santé humaine, sa demande ne cesse d'augmenter et par conséquent sa production croît. L'opération d'extraction de l'huile en huileries et surtout par le développement des méthodes d'extraction de l'huile d'olive modernes génère une forte quantité de sous-produits :

- liquides (les margines),
- solides (les grignons),
- et des feuilles et des brindilles.

Les margines sont des eaux très polluantes, fortement chargées en matières organiques et en particulier les polyphénols, ce qui rend ces effluents phytotoxiques et antibactériens.

Les margines très acides et très salines posent un sérieux problème lors de leur évacuation vers les milieux naturels tels que les cours d'eau. Les eaux réceptrices deviennent en effet fortement chargées en matières organiques, exigent une forte consommation d'oxygène et par conséquent affectent la qualité des eaux qui perdent leur capacité à s'auto-épurer. Epandues sur les sols, les margines réduisent la qualité des sols, car elles contiennent des substances toxiques qui se fixent dans les sols.

Le Maroc en tant que pays méditerranéen producteur de l'huile d'olive est confronté à son tour à cette problématique. L'olivier constitue la principale espèce fruitière plantée au Maroc, soit plus de 57% de la superficie arboricole totale, tant par le nombre d'arbres existant, que par l'importance sociale de sa culture<sup>[1]</sup>.

La production annuelle des margines au Maroc est estimée à environ 250.000 m<sup>3</sup><sup>[1]</sup>, ces margines sont souvent rejetées de manière anarchique dans les rivières, épandues sur les sols agricoles ou stockées dans des cuvettes exposant ainsi les systèmes eau-sol-plante à une pollution inéluctable.

Ce problème fait appel à une gestion spécifique, afin de minimiser, valoriser ou éliminer son impact négatif sur l'environnement.

Le développement de techniques de traitement de ces effluents difficilement traitables sont en cours de développement, avec quelques applications pilotes et certaines d'entre elles sont bien avancées avec des résultats convaincants. En plus du traitement les recherches montrent aussi qu'il faudrait s'orienter vers l'utilisation de techniques de production plus appropriées, comme des procédés d'extraction d'huile en chaînes continus à deux phases au lieu du procédé à trois phases. Ces technologies de production permettent la réduction de la pollution à la source.

Les effluents présentent les caractéristiques d'un bon fertilisant et leur valorisation en agriculture constitue une excellente solution d'épuration et de valorisation.

## I- Historique

L'histoire de l'olivier se confond avec celle des civilisations qui se sont succédées dans les pays riverain du bassin méditerranéen. On l'a vu régresser ou s'étendre au gré des conquêtes ou des besoins politiques et économiques.

Cependant, à l'état sauvage, il était déjà présent bien avant l'arrivée de l'homme sur terre. Des restes fossilisés permettent de dater l'origine de l'olivier à l'ère tertiaire, son premier foyer se situant en Asie Mineure. Il semble s'être étendu ensuite de la Syrie vers la Grèce bien que d'autres hypothèses soient admises. En Afrique du Nord, l'étude des charbons de l'escargotière de Relilai prouve aussi la présence de l'olivier au paléolithique supérieur (début du quaternaire)<sup>[2-5]</sup>.

Quant à l'olivier cultivé, dont le berceau d'origine qui est l'Asie Mineure pourrait remonter à plus de 6.000 ans, il a probablement été diffusé, à partir du XVIème siècle avant Jésus Christ par les commerçants phéniciens dans les îles grecques, puis dans la péninsule hellénique lors de la fondation de leurs colonies. Depuis le VIème siècle avant Jésus Christ, sa culture s'est étendue à tout le bassin méditerranéen par les Grecs d'abord, puis par les romains qui utilisaient l'olivier comme instrument pacifique pour l'établissement de leurs villes.

En Afrique du Nord, la culture de l'olivier existait déjà avant l'arrivée des Romains car les berbères savaient greffer les oléastres ; cependant, les conquérants étendirent cette culture à l'ensemble des territoires qu'ils occupaient et en firent un moyen de pacification en fixant les nomades<sup>[2-4]</sup>.

Avec la découverte de l'Amérique (1492), le premier bond de l'olivier en dehors du bassin méditerranéen s'opère : ce sont les caravanes espagnoles qui vont amener les premiers plants d'olivier de Séville aux Antilles. En 1560, on pouvait déjà trouver l'olivier au Mexique, au Pérou, en Californie, au Chili et en Argentine. Aujourd'hui, l'olivier est aussi cultivé sur de petites surfaces en Afrique du Sud, au Japon et en Chine mais il reste, et restera toujours, l'arbre de la Méditerranée par excellence<sup>[2-5]</sup>.

## II- Production d'huile d'olive

### 1- Production mondiale

Dans le monde, il y a environ 840 millions d'oliviers qui occupent une superficie de 30 % des terres agricoles et qui produisent selon les années entre 2 et 2.5 millions de tonnes d'huile par an<sup>[6-7]</sup>.

Plus des trois quarts des oliveraies (650 millions d'oliviers) sont plantées en Europe<sup>[7]</sup>, dans les pays de la méditerranée Espagne, Italie, Grec, Portugal, France, Turquie<sup>[4,6]</sup> ...

Les pays méditerranéens, bénéficiant du climat idéal, ont une place privilégiée dans la production mondiale, en fournissent 94 % et en consomment 98 % de la production de l'huile

d'olive. L'Espagne, la Grèce, l'Italie et la Tunisie représentent à eux seuls 65 % de la surface, 76 % des arbres en production et 74 % de la production totale d'olives<sup>[8]</sup>.

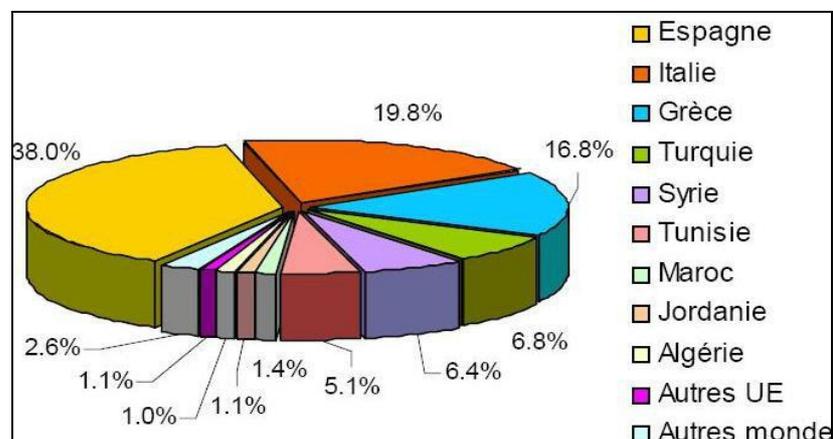
Pour la campagne 2000-2001<sup>[4,6]</sup>, la production mondiale était de l'ordre de 2,5 millions de tonnes. Bien entendu, les conditions de pluviosité et de température influent sur les quantités d'huile produites chaque année<sup>[4,6]</sup>.

L'Espagne vient en tête des pays producteurs, avec 2 millions d'hectares d'oliveraies et plus d'un million de tonnes d'huiles produites chaque année. Sa production représente plus de la moitié de celle de l'Europe et 38 % de la production mondiale. Plus de la moitié sont localisées en Andalousie avec plus de 60 % de la superficie d'oliviers, cette région produit 80 % de l'huile d'olive nationale. Il vient ensuite l'Italie (19.8 %) dont, 60 % des huileries sont localisées dans les régions du sud, principalement dans les Pouilles, en Calabre et en Sicile<sup>[7]</sup>.

La Grèce, au troisième rang mondial avec (16.8 %) possède quatre-vingt millions d'oliviers distribués sur près d'un million d'hectares et plus de deux mille moulins en activité, et loin derrière le Portugal (2 %) quatrième producteur d'huile d'olive en Europe, possède vingt-sept millions d'oliviers.

La France, ne produit que 0.1 % d'huile dans le monde, ce qui la place au quinzième rang, on y compte seulement 3500500 oliviers plantés sur à peine 20000 hectares, qui fournissent environ 3000 tonnes d'huile d'olive chaque année<sup>[4, 6, 7]</sup>.

Après l'Europe vient ensuite, en terme de production, la Tunisie, la Syrie, la Turquie, le Maroc et l'Algérie. Mais d'autres pays se mettent eux aussi à la production de l'huile d'olive comme la Yougoslavie, l'Argentine ou les Etats-Unis (en Californie)<sup>[7]</sup>.



**Figure 1** - Principaux pays producteurs d'huile d'olive en 2001<sup>[6]</sup>

## 2- Consommation mondiale

La consommation mondiale d'huile d'olive ne cesse d'augmenter depuis une dizaine d'années. Pour 2000 et 2001, elle s'est établie autour de 2 450 000 tonnes. Mais cette consommation reste traditionnellement concentrée dans les pays producteurs. En effet, l'union

Européen (UE) consomme 94 % des huiles d'olives mondiales. Cependant les neuf dixième de la consommation européenne est effectuée par l'Italie, l'Espagne et la Grèce<sup>[4, 6]</sup>.

Les Italiens sont les plus gros consommateurs mondiaux avec environ 705 000 tonnes d'huiles d'olives par an en moyenne. Mais les grecs consomment 19,5 litres par an et par habitant, les Espagnols 12,1 litres par an et par habitant et les Italiens 11,2 litres par an et par habitant. La France, elle, même si elle ne consomme en moyenne qu'un litre par an et par habitant, n'a pas échappée à la vague de succès connue par l'huile d'olive. En effet, sa consommation est passée de 27 000 tonnes en 1989 à 83000 tonnes en 1999<sup>[4]</sup>.

### 3- Echanges mondiaux

Les échanges mondiaux sont regroupés comme suit<sup>[9]</sup> :

- ✧ Le rôle important de l'Italie dans le commerce mondial de l'huile d'olive, malgré l'importante différence de production avec l'Espagne, tant comme pays exportateur que pays importateur.
- ✧ L'importance de l'Espagne, de la Grèce et de la Tunisie en tant que pays exportateurs.
- ✧ Le rôle de plus en plus important des Etats Unis en tant que principal pays importateur après l'Italie.

### 4- Production nationale

L'olivier constitue la principale espèce fruitière plantée au Maroc, soit plus de 57 % de la superficie arboricole totale<sup>[1,10]</sup>, car il est présent à travers l'ensemble du territoire national en raison de ses capacités d'adaptation à tous les étages bioclimatiques allant des zones montagneuses aux zones arides et sahariennes. Il assure, de ce fait, des fonctions multiples de lutte contre l'érosion, de valorisation des terres agricoles et de fixation des populations dans les zones marginales<sup>[11]</sup>.

Au Maroc l'olivier occupe une surface de 560.000 ha dont 220.000 ha en zone irriguée (Haouz, Tadla, Souss-Massa, Moulouya, Nador, Boulemane, Oujda, El Kelaâ, Marrakech, Chichaoua, Bénimellal Ouarzazate, Tafilalet. Figuig, Essaouira), 200.000 ha en zone montagneuse (Chefchaouen, Taounate, Taza, Tanger, Tétouan, Azilal, Khénifra, Al Hoceima), 100.000 ha en zone bour favorable (Sefrou, El Hajeb, Fès, Meknès, Sidi Kacem, Gharb, Loukkos, Benslimane) et 40.000 ha dispersés entre Safi, Settat, Khémisset et Khouribga<sup>[12]</sup>.

La production nationale de l'huile d'olive (estimée à 80.000 t/an) est assurée par les unités traditionnelles (Maâsras) qui triturent environ 30 % de la production d'olives, le reste de la production (70 %) est traité par les unités semi-modernes et modernes discontinues utilisant les super-presses et les unités industrielles, employant un système continu a deux ou trois phases, avec centrifugation<sup>[8,11]</sup>. La production de l'huile d'olive au Maroc mobilise une activité agricole intense que l'on chiffre à plus de 15 millions de journées de travail par an (soit 60.000 emplois)<sup>[11]</sup>.

## II- Procédé d'extraction d'huile d'olive

### 1- Olivier

L'olivier est un arbre qui est parfaitement adapté au climat méditerranéen, il se cultive entre 30 à 600 mètres d'altitude (parfois jusqu'à 900 mètres, l'altitude joue un rôle dans la modification chimique des olives), c'est un arbre de taille moyenne, entre 2 à 10 mètres de hauteur, avec des feuilles persistantes jusqu'à 3 ans<sup>[13]</sup>.

Sa durée de vie est très longue, il supporte mal les trop fortes chaleurs de très longue durée et consomme beaucoup de fumier (engrais) tel que azote, potasse, phosphore...

Un champ cultivé correctement peut accueillir 350 arbres à l'hectare, la fleur de l'olivier est hermaphrodite et la floraison se fait entre les mois d'avril et de juin<sup>[13]</sup>.

La zone de vie<sup>[13]</sup> :

- Hémisphère nord                      entre 20 ° et 45 °
- Hémisphère sud                      entre 30 ° et 43 °

### 2- Cueillette des olives

Cette opération est très importante, car elle influe beaucoup sur la qualité de l'huile obtenue et sur le cycle biologique de l'olivier<sup>[1, 10, 13, 14]</sup>.

La récolte s'étend sur une période allant d'octobre à janvier (du stade olive verte au stade olive noire). Mais pour obtenir une huile de bonne qualité, la récolte doit se faire de préférence au stade semi noir<sup>[14]</sup>.

On distingue plusieurs méthodes de cueillette des olives : la méthode traditionnelle et la méthode mécanique.

Méthode traditionnelle : La méthode la plus ancienne de cueillette est la cueillette à la main et le gaulage à l'aide de longues perches<sup>[10, 14]</sup>.



Figure 2 - Méthode traditionnelle de cueillette<sup>[11]</sup>

- *Méthode mécanique*: Dans les grandes exploitations à culture intensive, on peut utiliser la méthode mécanique qui consiste à secouer l'arbre à l'aide d'une machine à vibrer pour faire tomber les fruits dans des filets tendus sous la ramure, puis aspirer ceux-ci avec une autre machine<sup>[14]</sup>.



**Figure 3** - Méthode mécanique de cueillette<sup>[8]</sup>



**Figure 4** - Méthode mécanique de cueillette par main<sup>[8]</sup>

### 3- Effeillage

Une fois cueillies, les olives sont triées afin d'éliminer les brindilles et les feuilles<sup>[5, 6, 10]</sup>. Cette opération est nécessaire pour éviter une coloration trop verdâtre de l'huile, qui est due à la présence des pigments chlorophylliens favorisant l'oxydation de l'huile (photo oxydation) et se traduisant par un excès d'armature<sup>[8,11]</sup>.

L'effeuillage des olives peut être effectué manuellement ou à l'aide d'un système de tamis rectangulaire en fils de fer, séparés entre eux par environ 1 cm<sup>[11]</sup>.

La quantité générée est très difficile à évaluer, dépend du système de récolte utilisée. Mais cette quantité est estimée entre 2 % à 15 % de la charge de l'olive<sup>[11]</sup>.



**Figure 5** - Déchets de végétation après l'opération d'effeuillage<sup>[9]</sup>

#### 4- Lavage

Les olives sont ensuite lavées à l'eau froide pour éliminer les poussières et autres substances présentes lorsque l'olive est ramassée par terre. C'est une opération fondamentale qui permet d'éviter les problèmes suivants<sup>[11]</sup> :

- ∞ interférence des terres avec la couleur et les autres propriétés organoleptique (odeur, goût) de l'huile,
- ∞ baisse du rendement d'extraction, sachant que les terres accompagnant les olives absorbent près du quart (25 %) de leur poids en huile,
- ∞ durée de conservation réduite de l'huile, car certaines traces métalliques dans les terres sont des catalyseurs de l'oxydation de l'huile,
- ∞ et enfin une augmentation de la proportion «des fonds de pile» qui empêchent une bonne séparation des phases liquides.

#### 5- Broyage

Le broyage permet de récupérer l'huile se trouvant dans la pulpe d'olive par dilacération des cellules et la libération de la plus grande quantité de l'huile existante dans l'olive. Le broyage est réalisé à l'aide de deux types d'appareils : les broyeurs à meules (plus anciens) et les broyeurs métalliques<sup>[8]</sup>.

- Le broyage à meules (de 2 à 6 meules) est réalisé avec des meules généralement en granite qui grâce à leurs poids permettent d'écraser les olives jusqu'à obtenir une pâte homogène et de bonne consistance.



**Figure 6** - Représente le broyage à meule<sup>[11]</sup>

- Le broyage par broyeurs métalliques est moins efficace que celui avec des meules. Il en existe différents types de broyeur : à marteaux, à cylindres, à disques, à dents ou à cônes.

L'efficacité de broyage des olives est plus importante dans le cas des broyeurs à marteaux. Cependant les huiles d'olives vierges extraites à partir d'olives écrasées par un broyeur métallique à disques sont de meilleure qualité<sup>[11]</sup>.

Le broyage des olives ne doit pas être trop grossier, ni trop fin, il doit être adapté à la condition physique des olives et à leur degré de maturité<sup>[11, 14]</sup>. Selon la norme du conseil oléicole international (COI)<sup>[4]</sup>, la durée de broyage ne doit pas dépasser 20 à 30 minutes, si le broyage est plus prolongé, il y a perte des polyphénols qui sont des inhibiteurs naturels de l'oxydation. Ainsi, l'huile produite s'oxyde en présence de l'air et perd sa qualité<sup>[11]</sup>.

## 6- Malaxage

Pour faciliter l'extraction de l'huile, le broyage doit être complété par un malaxage (brassage continu et lent de la pâte d'olive), surtout dans les huileries disposant d'équipement de centrifugation<sup>[6, 11]</sup>.

Son intérêt est de rassembler les gouttelettes d'huile en gouttes plus grosses jusqu'à former une phase continue car c'est indispensable pour effectuer ensuite la centrifugation<sup>[6]</sup>.

L'opération de malaxage est plus importante dans les moulins équipés de broyeurs métalliques que dans ceux équipés de broyeurs à meules. Les conditions idéales de malaxage sont de 30 à 45 minutes à une température de 25 °C<sup>[11, 13]</sup>.

## 7- Extraction d'huile d'olive

Elle est réalisée par divers systèmes qui font appel à des principes mécaniques de conception différente.

Mais quelque soit le système choisi pour l'extraction de l'huile d'olive, le schéma global de mise en œuvre des olives est le même, à savoir : effeuillage et lavage, puis broyage des olives et malaxage de la pâte d'olive avant la séparation des phases<sup>[6, 10, 13, 14]</sup>.

## 8- Huile d'olive

L'huile d'olive est commercialisée sous différentes dénominations en fonction de diverses catégories établies selon les caractéristiques des huiles<sup>[2-4]</sup>. Selon le taux d'acidité du produit, on distingue :

- les huiles d'olive extra vierges, de qualité supérieure, qui ont un taux d'acidité inférieur à 1g pour 100 g d'huile,
- les huiles d'olive vierges fines qui présentent un taux d'acidité compris entre 1 et 2g pour 100 g,
- et les huiles d'olives vierges qui ont un taux d'acidité inférieur à 2 g pour 100 g.

Les huiles vierges et extra vierges sont obtenues uniquement par des procédés mécaniques ou physiques qui n'altèrent pas la qualité de l'huile. Les huiles d'olive ordinaires, sans dénomination spécifique, possèdent une acidité oléique libre et peuvent être obtenues par mélange de différentes huiles.

L'huile d'olive exerce un effet protecteur pour l'estomac (ne modifie pas l'acidité gastrique), l'intestin (facilite la digestion intestinale), le cœur (prévient les maladies cardiovasculaires), le sang (augmente le bon cholestérol HDL), le squelette (l'acide oléique est

indispensable à l'os humain), cerveau (ralentit le vieillissement cérébral), le foie favorise la croissance de l'enfant et prolonge l'espérance de vie de la personne âgée<sup>[2-13]</sup>.

Sa composition équilibrée, constituée principalement par l'acide oléique, mono insaturé, mais contenant une quantité appropriée d'acides linoléique (acides gras) et la présence d'un riche patrimoine d'antioxydants<sup>[4]</sup>.

La qualité de l'huile d'olive commence au moment de la plantation de telle ou telle variété, continue à travers la conduite culturale de l'olivier, l'époque et les modalités de récolte, les travaux préliminaires et la durée de stockage au niveau de l'olivieraie, les conditions de transport des fruits à l'unité, la durée de stockage avant transformation et la conduite technologique d'extraction, ainsi que les conditions de stockage et de distribution de l'huile<sup>[2-4]</sup>.

### III- Les systèmes d'extraction de l'huile d'olive

La production de l'huile d'olive est assurée par les unités traditionnelles et par les unités semi-modernes et modernes discontinues utilisant les super-presses et les unités industrielles, employant un système continu à deux ou trois phases, avec centrifugation. Les systèmes d'extraction de l'huile d'olive sont essentiellement de trois types:

- Les unités de trituration qui sont équipées en presses et qui sont classées selon la pression exercée : unités traditionnelles (Maâsras) dont la pression est de l'ordre de 100 kg/cm<sup>2</sup>, unités semi-modernes dont la pression est aux environs de 200 kg/cm<sup>2</sup> et les unités modernes équipées en super-presses pouvant développer une pression de 400 kg/cm<sup>2</sup><sup>[8]</sup>.
- Les unités de trituration qui sont équipées en chaînes continues à trois phases avec deux centrifugations, la première pour séparer les grignons et les huiles plus margines et la deuxième pour séparer les huiles et les margines (les trois phases sont les grignons, les margines et les huiles)<sup>[8]</sup>.
- Les unités de trituration qui sont équipées en chaînes continues à deux phases avec une centrifugation permettant de séparer l'huile et les grignons humidifiés par les eaux de végétation provenant de l'olive (les deux phases sont les huiles et les grignons)<sup>[8]</sup>.

#### 1- Système discontinu d'extraction par presse

Traditionnellement, et jusqu'à l'apparition des méthodes modernes d'extraction par centrifugation, la méthode d'extraction par pression était l'unique procédé d'obtention d'huile d'olive.

Dans ce système l'opération d'extraction d'huile d'olive se fait par pression, la pâte d'olive est répartie sur des plateaux ronds appelés «scourtins» qui, après leur pression laissent s'écouler l'huile et l'eau résiduelle (margines)<sup>[8, 13]</sup>.



**Figure 7** - Déplacement latéral des huiles et des margines dans les scourtins<sup>[Wikipédia]</sup>.

Le déplacement latéral des liquides (huile et les margines) est favorisé par rapport à celui des solides, tandis que la phase solide (grignons) est emprisonnée entre les scourtins. Puis il y a décantation à l'air libre du jus d'olive (Moût) pour séparer l'huile et les margines soit dans des bacs en ciment ou en argile. L'huile surnageante à la surface du bac et en contact direct avec l'air, s'oxyde facilement si elle est exposée assez longtemps durant l'opération de décantation.

Au Maroc, environ 92 % des Maâsras laissent décanter l'huile pendant 12 heures parfois jusqu'à 100 heures<sup>[8-13, 15]</sup>.



**Figure 8** - Phase solide (grignons) emprisonnée entre les scourtins<sup>[Wikipédia]</sup>.

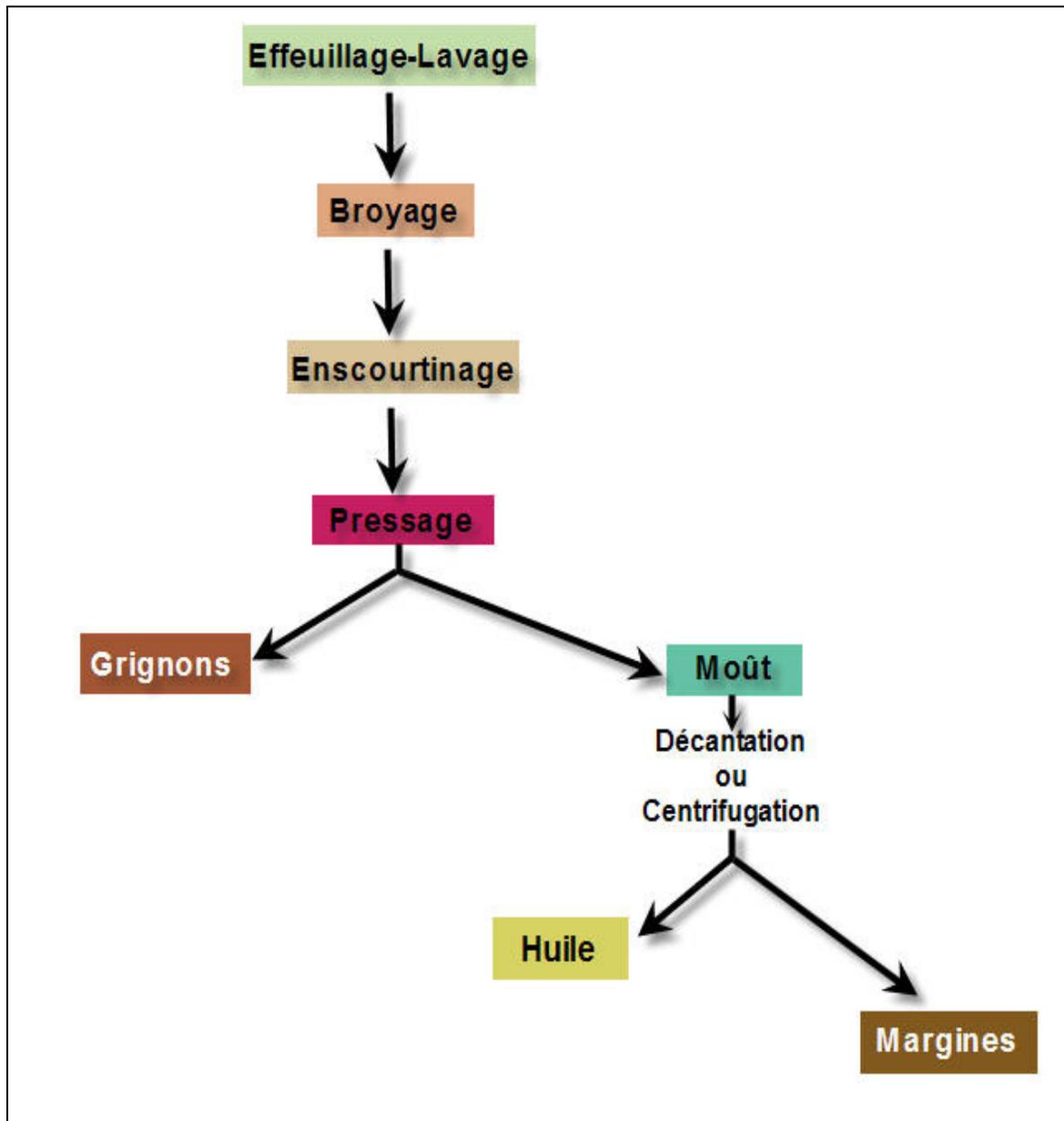
Les huiles assez longtemps en contact avec les margines s'appauvrissent en polyphénols et leur résistance à l'oxydation diminue, par conséquent leur valeur nutritive s'affaiblit.

Les avantages de l'extraction par pression sont les suivants<sup>[8,13]</sup>:

- meilleur rendement en huile,
- bonne qualité des grignons,
- faible consommation d'eau et d'énergie,
- et quantité d'eau de végétation est minimale.

Les inconvénients sont les suivants<sup>[8-13]</sup> :

- coûts de main d'œuvre élevés,
- charges liées à la difficulté de nettoyage des scourtins,
- fonctionnement en cycle discontinu,
- risques de dégradation de la qualité en cas de défaut de propreté des scourtins,
- grandes difficultés, voire impossibilité à extraire l'huile des pâtes à haute teneur en eau (début de saison et variétés à faible rendement),
- production d'un volume considérable de margines et des grignons à teneur élevée en humidité (45 à 55%),
- et consommation élevée d'eau et d'énergie thermique.



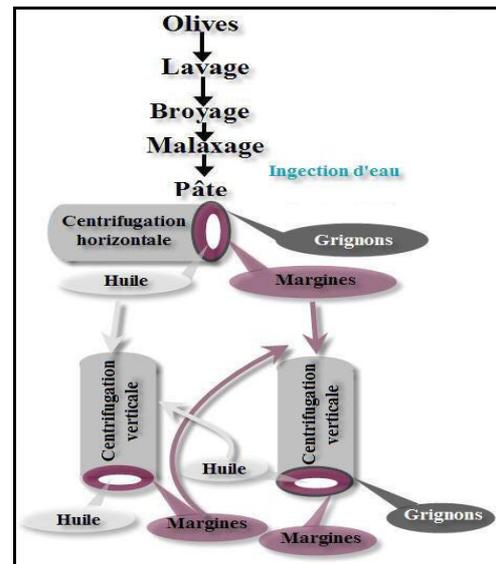
**Figure 9** - Système discontinu d'extraction par presse<sup>[8]</sup>

## 2- Système continu à trois phases

L'utilisation des installations d'extraction par centrifugation à trois phases a commencé depuis les années 70 et on dénombre actuellement plus d'une dizaine de maisons de fabrication de ce type de matériel<sup>[8]</sup>.

Le système d'extraction en continu comprenant une centrifugation horizontale (décanteur) et une centrifugation verticale. La centrifugation horizontale peut séparer la pâte en trois phases (huile, margines et grignons), dans ce cas il y a injection d'eau<sup>[8, 16]</sup>.

Le moût introduit par le haut dans le centrifuge vertical et sous l'effet de la différence de densité, l'huile et les margines se séparent en deux écoulements différents<sup>[8, 16]</sup>.



**Figure 10** - Processus d'extraction continu à trois phases<sup>[6]</sup>

L'introduction de ces installations a permis de réduire les coûts de transformation et la durée de stockage des olives, avec comme conséquence, une consommation élevée d'eau et d'énergie et une production d'huile de faible acidité, mais les huiles extraites se trouvent appauvries en composés phénoliques avec comme conséquence une résistance plus faible à l'oxydation, car les polyphénols, les tocophénols et le  $\beta$  carotène sont relativement hydrosolubles passent partiellement dans les margines. L'huile se trouve ainsi appauvrie en phénols totaux et en o-diphénol, responsables de l'action antioxydante. Le système génère un volume considérable des margines, et donne lieu à des grignons à teneur élevée en humidité (45 à 55%)<sup>[8]</sup>.

Les avantages de ce système sont<sup>[14]</sup> :

- simplification mécanique,
- élimination des scourtins,
- élaboration en continu,
- besoin de main-d'oeuvre moins important,
- et superficie occupée par l'installation plus faible.

## 2-1 Huilerie de Sebou

L'huilerie est située à 14 Km en provenance de Fès et en allant vers la ville de Sefrou, localisée sur la rive droite de la route<sup>[17, 18]</sup>.

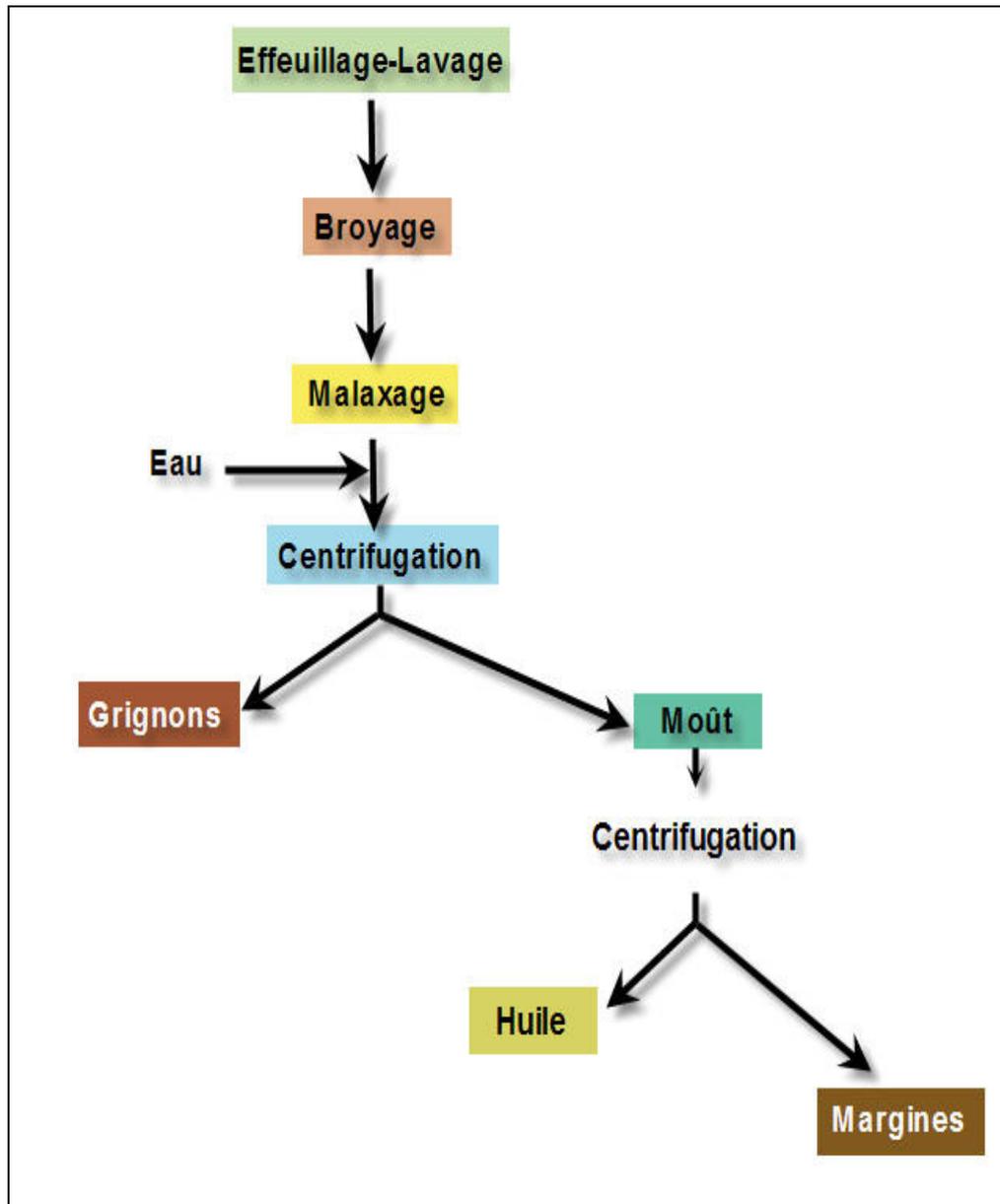
L'huilerie a été récemment installée et de type moderne, la capacité de production de l'huilerie est de 100 t d'olives traitées par jour<sup>[18]</sup>.

Les opérations unitaires mises en jeu sont :

- admission des olives dans une trémie,
- lavage des olives à l'aide d'un courant d'eau en circuit fermé,
- malaxage des olives avec ajout de l'eau,

- séparation du grignon humide et des margines du reste avec de l'eau en émulsion,
- centrifugation du mélange pour la séparation de l'huile avec résiduelle. La centrifugation est faite après ajout d'un peu d'eau,
- stockage du grignon dans un endroit à proximité de l'huilerie,
- et réception des margines dans une fosse limitrophe de l'huilerie puis envoi par pompage vers un bassin d'évaporation.

La longueur du bassin est de 40 m et le largeur 30 m, avec une profondeur d'environ 2 m. Il est muni d'une Géomembrane, et l'eau utilisée dans l'huilerie est pompée dans un puits.



**Figure 11** - Système continu d'extraction avec centrifugation à 3 phases<sup>[8]</sup>

### 3- Système continu à deux phases

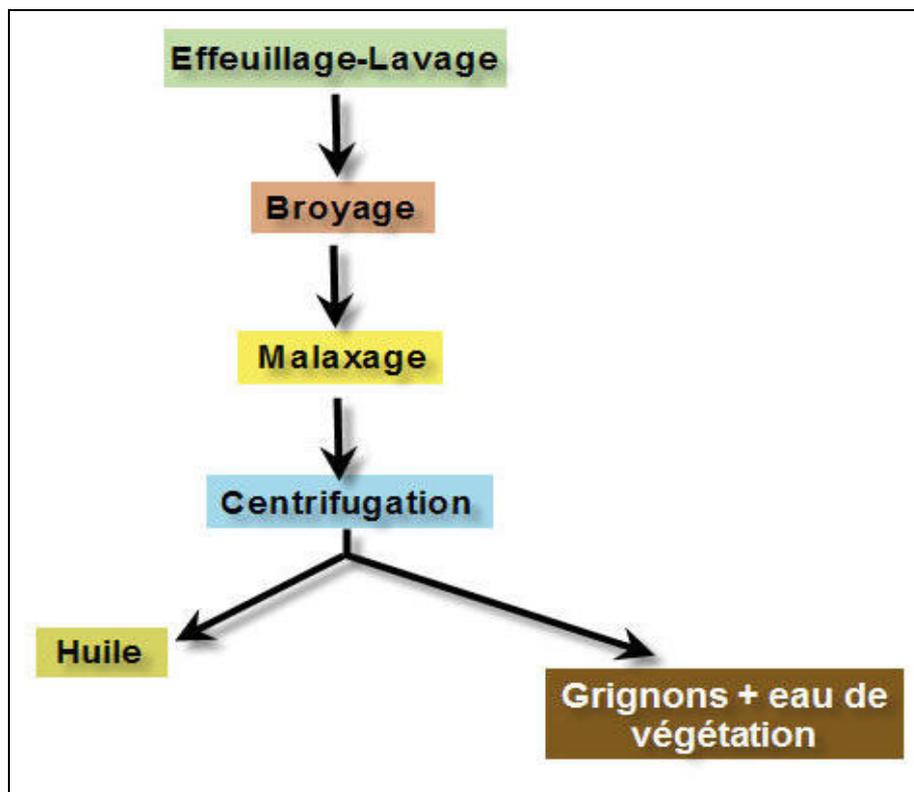
La forte quantité de résidus générés au cours de l'extraction de l'huile d'olive (méthode traditionnelle et système continu à trois phases) ainsi que l'importance du traitement et de la gestion des résidus d'huilerie dans certains pays ont renforcé le développement de nouvelles technologies et le nouveau système continu à deux phases.

Ce système se caractérise par sa capacité de traitement élevée (jusqu'à 100 tonnes d'olive/ jour) et par la durée de chômage des olives dans l'attente de leur transformation qui est considérablement réduite, ce qui se traduit par une diminution de l'acidité des huiles produites<sup>[8, 19]</sup>.

Le procédé ne nécessite pas l'addition d'eau pour la séparation des phases huileuses et solides contenant les grignons et les margines, ce qui évite la génération des margines. Le décanteur à deux phases permet d'obtenir des huiles d'olive plus riches en polyphénols totaux et en o-diphénols, il en résulte une plus grande stabilité oxydative des huiles<sup>[8]</sup>.

Ce système génère aussi un déchet liquide assimilable aux margines (mais d'une quantité moindre) et aussi un déchet solide, grignons (d'humidité proche de 60%) riche en sucre, protéines et polyphénols<sup>[14]</sup>.

L'avantage de cette technique est d'économiser une grande quantité d'eau et d'énergie, et d'éviter l'impact sur l'environnement<sup>[14, 19]</sup>.



**Figure 12** - Système continu d'extraction avec centrifugation à 2 phases<sup>[8]</sup>

#### 4- Comparaison des systèmes à deux et à trois phases

La forte implantation du système à deux phases n'est pas seulement due à des économies d'eau et à l'élimination plus que substantielle des margines ; d'autres facteurs ont en effet joué un rôle. Parmi ces facteurs on trouve<sup>[9, 20]</sup> :

- facilité d'élaboration d'un décanteur à deux phases qu'un décanteur à trois phases, ce qui abaisse considérablement le prix d'acquisition,
- rendement d'huile du système à deux phases est légèrement meilleur que celui du système à trois phases, car une plus grande quantité d'huile est retenue dans le solide (grignons),
- capacité de traitement des centrifugations à deux phases est supérieure à celle des centrifugations à trois phases car il est inutile d'ajouter de l'eau lors de l'extraction,
- qualité de l'huile produite avec le système à deux phases est légèrement supérieure ou « différente », particulièrement en ce qui concerne la résistance à l'oxydation et le caractère plus amer,
- et coûts d'exploitation sont moindres.

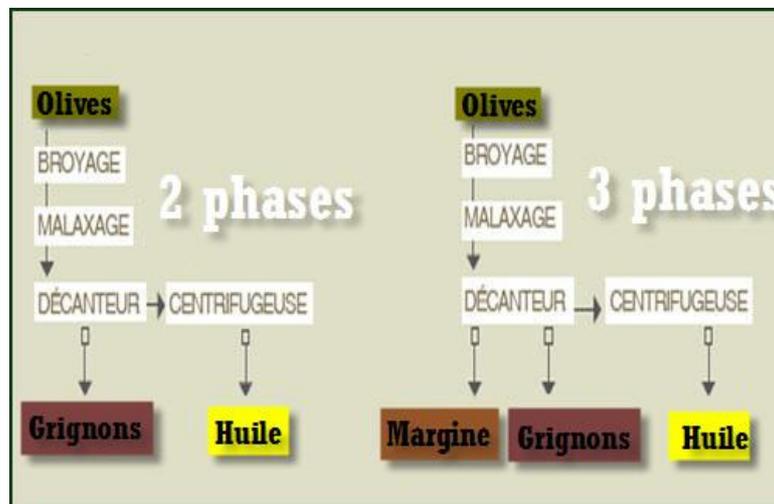


Figure 13 - Comparaison entre les systèmes à deux et à trois phases<sup>[14]</sup>

#### 5-Comparaison des systèmes

Par comparaison des trois systèmes d'extraction de l'huile d'olive on note que<sup>[20, 21]</sup>

- coûts de main d'œuvre sont plus élevés avec le système de presse,
- qualité de l'huile est légèrement supérieure avec le système à deux phases,
- et investissement est plus faible avec les systèmes continus, particulièrement avec le système à deux phases.

**Tableau 1:** Comparaison des systèmes d'extraction d'huile d'olive<sup>[8]</sup>

| <b>Paramètres</b>           | <b>Système à deux phases</b> | <b>Système à trois phases</b> | <b>Système super-presses</b> |
|-----------------------------|------------------------------|-------------------------------|------------------------------|
| <b><u>Rendement</u></b> (%) | 86.10                        | 85.50                         | 84.50                        |
| <b><u>Marges</u></b>        |                              |                               |                              |
| Volume (l/100kg)            | 03.60                        | 90.00                         | 75.00                        |
| Huile (Kg/100Kg)            | 00.06                        | 01.05                         | 02.40                        |
| <b><u>Grignons</u></b>      |                              |                               |                              |
| Quantité (Kg/100kg)         | 75.50                        | 57.50                         | 45.50                        |
| Humidité (%)                | 57.30                        | 55.40                         | 35.50                        |

**Tableau 2:** Comparaison de produits des différents systèmes d'extraction d'huile d'olive<sup>[8]</sup>

| <b>Système</b>                | <b>Eléments produits</b>  |
|-------------------------------|---|
| <b>Presse</b>                 | <b>Huile</b><br><b>Grignon</b> (26% eau, 7% huile)<br><b>Marges</b> (88% eau)           |
| <b>Système à trois phases</b> | <b>Huile</b><br><b>Grignon</b> (40% eau, 4% huile)<br><b>Marges</b> (94% eau, 1% huile) |
| <b>Système à deux phases</b>  | <b>Huile</b><br><b>Grignon humide</b> (60% eau, 3% huile)                               |

#### IV- Sous-produits de production de l'huile d'olive

L'industrie oléicole, en plus de sa production principale qui est l'huile laisse deux résidus : l'un liquide (marges) et l'autre solide (grignons). L'olivier, à travers la taille (annuelle, bisannuelle, de rajeunissement, etc) engendre des feuilles, des brindilles et du gros bois.

On peut estimer la moyenne de 35 % pour le pourcentage de grignon brut par rapport aux olives traitées, donc la production mondiale de grignon brut est environ 2,9 millions de tonnes. Sachant qu'en moyenne 100 kg d'olives traitées engendrent 100 litres de marges, la production mondiale de marges serait de 8,4 millions de mètres cubes. Par ailleurs, et selon les estimations de nombreux pays, 25 kg de feuilles et brindilles (diamètre inférieur à 4 cm) sont produites par an et par arbre. Ceci se traduit par une production annuelle dans le monde d'environ 15 millions de tonnes de feuilles et brindilles fraîches<sup>[14]</sup>.

## 1- Grignons

Les grignons sont les résidus solides issus de la première pression ou centrifugation et sont constitués de la pulpe, du noyau et du tégument de l'olive, ils peuvent aussi contenir des restes de végétaux, terreux et cailloux générés lors du processus de nettoyage<sup>[6]</sup>.

La composition chimique des grignons d'olive varie dans de très larges limites selon le stade de maturité, le procédé d'extraction de l'huile, l'épuisement par les solvants. Les teneurs en matières grasses et en cellulose brute présentent les variations les plus importantes. Ces variations se répercutent directement sur la valeur nutritive du produit<sup>[14]</sup>.

Les procédés technologiques modifient les proportions relatives des différents composants des grignons qui ont généralement des compositions chimiques différentes. Les teneurs en cellulose brute sont élevées, la teneur en matières grasses est relativement élevée aussi et varie principalement selon le procédé technologique employé et quant aux teneurs en matières azotées elles varient moins fortement<sup>[14]</sup>.

L'olive contient des quantités élevées de polyphénols et depuis longtemps on a cru que la valeur nutritive limitée des grignons serait due à la présence des substances phénoliques, mais les analyses ont montré que les polyphénols de l'olive sont éliminés dans les margines et l'huile durant la trituration. Ceci est consolidé par le fait que les grignons contiennent peu de produit de nature phénolique alors que les margines et l'huile contiennent des quantités appréciables<sup>[14]</sup>.

Leur niveau d'humidité oscille entre 25 et 40 %, et leur teneur en gras est d'environ 3 à 7 % selon le procédé d'extraction employé. Le grignon peut être destiné aux utilisations suivantes<sup>[14, 20]</sup>:

- ✘ production de l'huile de grignons d'olive après une deuxième extraction chimique de l'huile (extraction à l'hexane),
- ✘ alimentation du bétail (produit destiné à l'alimentation animale) après avoir subi une transformation,
- ✘ combustible solide.

## 2- Grignon humide

Le grignon humide, résidu de consistance pâteuse dont l'humidité est supérieure à 60%, ce résidu apparaît lorsqu'on utilise le système d'extraction à deux phases. En réalité, il s'agit ici d'un mélange de grignon et de margine nécessitant un séchage préalable afin d'être utilisé dans l'industrie de deuxième extraction, ou de systèmes de gestion spécifiques<sup>[14]</sup>.



**Figure 14** - Séchage des grignons humides<sup>[14]</sup>.

### **3- Margines**

Le procédé d'extraction de l'huile d'olive engendre la production d'effluents liquides, nommés margines constituées des eaux de végétation de l'olive, souvent mélangées à de l'eau qu'on ajoute au cours de l'opération d'extraction de l'huile. Le pressage de 1 tonne d'olives produit en moyenne 1,5 tonnes de margines avec les modes de production modernes. Les variations constatées dépendent des processus d'extraction : lavage préalable ou non des olives, humidification des pâtes durant le pressage<sup>[6]</sup>.

Ces margines présentent un pouvoir polluant élevé, mais variable, elles doivent donc faire l'objet d'un traitement ou d'une gestion spécifique afin d'éviter les impacts négatifs sur l'environnement.

### **4- Restes végétaux et terreux**

Ils sont récupérés lors du lavage des olives avant broyage, généralement, ces restes sont utilisés comme engrais organique et réincorporés dans la terre, avec ou sans compostage préalable.

Le déversement ou l'élimination des eaux résiduaires a toujours présenté un problème écologique d'une grande importance. L'exploitation ou la valorisation des sous-produits et résidus d'huilerie présente des aspects positifs que l'on a toujours souhaité mettre à profit. La quantité et la qualité ou le type de ces produits dépendent surtout du système d'extraction d'huile utilisé.

## **V- Problématique et Caractérisation des margines**

### **1- Problème des margines**

Les études montrent que tous les pays producteurs d'huile d'olive sont confrontés à la problématique de l'élimination des margines, notamment lorsqu'elles sont rejetées sans traitement dans le milieu naturel.

Il y a un siècle et au niveau de tous les pays, le problème des margines ne se posait pas. Les quantités d'huile d'olive produites de manière traditionnelle étaient bien moins importantes que les quantités actuelles. La nature absorbait et épurait les déchets de la production d'huile d'olive<sup>[6]</sup>.

De nos jours, avec la promotion des vertus bénéfiques pour la santé de l'huile d'olive, la demande ne cesse d'augmenter et par conséquent la production croît constamment. Des méthodes d'extraction modernes de l'huile d'olive ont été développées (système continu de trituration à trois phases) afin d'extraire le maximum d'huile mais en produisant aussi plus de margines que les méthodes traditionnelles<sup>[6]</sup>.

### **2- Caractéristiques organoleptiques des margines**

Les margines se présentent sous forme d'un liquide visqueux et trouble de couleur brune rougeâtre à noire<sup>[6]</sup>, elles sont caractérisées par une forte odeur d'huile d'olive, avec un goût amer<sup>[13]</sup>.

### 3- Composition chimique des margines

Les margines ont une composition chimique très complexe et hétérogène, elles contiennent une variété de composés organiques et minéraux à des concentrations très variables<sup>[6, 16]</sup>.

La composition chimique des margines varie en fonction des facteurs suivants<sup>[6]</sup>:

- la période de production,
- le mode d'extraction de l'huile d'olive,
- les conditions climatiques,
- le lieu de culture de l'olivier,
- les conditions de transport et de stockage,
- et l'utilisation des pesticides ou des insecticides.

**Tableau 3:** Composition chimique générale des margines<sup>[6]</sup>

| Constituants        | Pourcentage (%) |
|---------------------|-----------------|
| Eau                 | 83 – 88         |
| Matières minérales  | 1.5 - 2         |
| Matières organiques | 10.5 - 15       |
| Matières azotées    | 1.25 - 3.4      |
| Matières grasses    | 0.03 - 1        |
| Polyphénols         | 1 - 1.5         |

#### 3-1 Polyphénols

Polyphénols (composés ayant plusieurs fonctions alcool directement liées au cycle aromatique) sont des molécules composées d'au moins un groupe benzénique, dont certains hydrogènes peuvent être remplacés par des groupes hydroxyles OH. Ils permettent des estérifications en combinaison avec des polymères acides.

Les polyphénols semblent assez présents dans les végétaux et produits alimentaires à base végétale et sont présents de partout, dans les racines, les tiges, les fleurs et les feuilles. Dans le règne végétal, ils constituent l'arme de défense des plantes, ce sont les guerriers ou les défenseurs des végétaux. Cette substance végétale, que l'on trouve dans la pomme, le raisin, le thé et l'olive, lui donne son goût amer et astringent.

Les margines présentent des teneurs variables en polyphénols, cela dépend essentiellement de la variété, du degré de maturité de la récolte et des conditions de culture, mais également des technologies utilisées pour séparer la phase aqueuse (margines) de la phase huileuse (huile d'olive). Elle varie de 0.1g à 1 g/kg pour l'huile d'olive et de 0.04 à 7

g/l pour les margines, donc la richesse en polyphénol des margines est plus grande que celle de l'huile, résulte des propriétés amphiphiles, mais essentiellement hydrophiles<sup>[22]</sup>.

Ils possèdent une activité anti-oxydante, variable en fonction de leur structure, l'hydrotyrosol, par exemple est bien connu pour la protection "anti-peroxyde" qu'il confère à l'huile vierge. Il est également le plus rapidement dégradé au cours de l'auto-oxydation de l'huile d'olive. Dans ce type de protections seules les composés orthodiphénols se sont révélés actifs<sup>[1]</sup>. Les composés phénoliques sont les responsables de la coloration noire-brune de cet effluent industriel<sup>[23]</sup>.

### 3-2 Classes des polyphénols

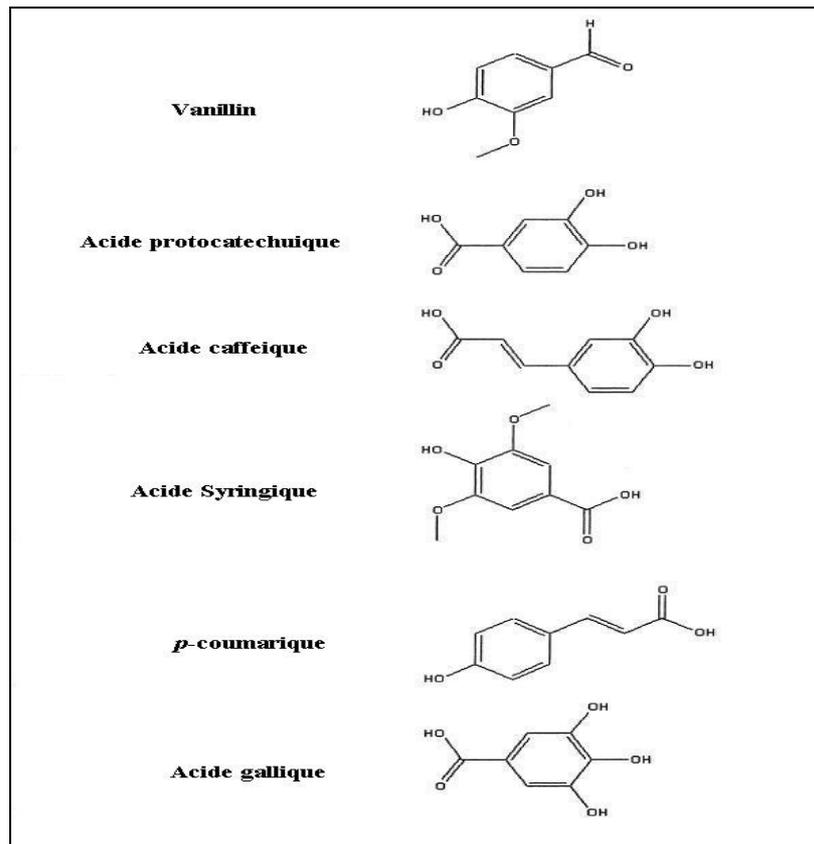
- Simple phénols (catéchol, 3,4-dihydroxyphénylglycol, 3-méthoxy-4-hydroxyphénol éthanol, tyrosol, acétate d'hydroxytyrosol)<sup>[24]</sup>.
- Flavonoïdes (lutéoline-4'-o-glucoside, cyanidin-3-o-glucoside, apigénin-7-o-glucoside).
- Ischromanes (1-phényl-6,7-dihydroxyischromanes, 1-(3'-méthoxy-4'-hydroxy)phényl-6-7-dihydroxy ischromanes).
- Secoiridoïdes (oleuroside, oleuropeine, 3,4 DHPEA-DEDA, 4-HPEA-DEDA).
- Lingnanes (hydroxypinorésinol, acetoxypinorésinol).
- Isoacteoside (acide  $\beta$ -hydroxybenzoïque, b-éthanol-acéteoside).
- Acide benzoïque (acide 2,4-dihydroxybenzoïque, acide 4-hydroxybenzoïque, acide vanillique, acide 4-hydroxyphénylacétique).
- Acide cinnamique (acide caféique, acide sinapique, acide caftarique).

### 3-3 Techniques d'analyses des polyphénols

Les composés phénoliques présents dans les margines se caractérisent par leur effet polluant sur l'environnement. Donc il faut choisir de nouvelles méthodes chromatographiques couplées à la spectrométrie de masse car la haute polarité des composés phénoliques (surtout les acides phénoliques) causent des problèmes lors d'analyse. La chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse (CL-SM) en est un exemple.

Parmi ces nouvelles méthodes, elle y a la méthode chromatographique, carbone graphique poreux (CGP) qui nécessite l'utilisation de Tétrahydrofurane (THF) comme gradient, ce dernier permet d'éviter la dégradation du signal de la spectrométrie de masse.

L'utilisation du couplage (PGC-CL/SM) carbone graphique poreux, chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse permis d'identifier six composés phénoliques, dont la limite de détection est de l'ordre de 5 ppm, les composés identifiés sont représentés sur la figure suivante<sup>[25]</sup>.



**Figure 15** - Principaux composés identifiés par la méthode (PGC-CL/SM)<sup>[25]</sup>

L'utilisation des analyses par la chromatographie liquide à haute performante, spectrophotométrie UV, spectrométrie de masse, spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (<sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C NMR), a permis de détecter la présence des composés suivants dans l'olive noire<sup>[26]</sup> :

- tyrosol,
- hydroxytyrosol,
- acide 3-(3,4-dihydroxyphényl) propénoïque,
- actéoside glucosides phénolpropanoïque,
- et flavonoides.

Dans l'olive verte on trouve seulement l'hydroxytyrosol et des traces de composés phénoliques simples<sup>[26]</sup>.

Les composés phénoliques simples peuvent être détectés par chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse- d'ions sélectionnés (SIM) (CG-SM). Après extraction et dérivatisation par N, O -bis (triméthylsilyl) trifluoroacetamide (BSTFA).

Cette technique permet d'identifier 14 composés dont la limite de détection varie entre 0.5 mg/l pour tyrosol et 1.3 mg/l pour l'acide sinapique<sup>[27]</sup>.

D'autres méthodes d'analyses des polyphénols sont utilisées telles que la Chromatographie liquide à haute performance à barrettes de diodes avec détecteur (CLHP-

BDD) dont la limite de détection est de 240, 280 et 320 nm ; la méthode de chromatographie liquide à haute performance couplée au spectromètre de masse (CLHP-SM/SM).<sup>[28]</sup>

Des travaux ont été faites par Aranda et al<sup>[29]</sup> par la technique de chromatographie liquide à haute performance à détecteur UV, la détection se fait à une longueur d'onde  $\lambda = 280$  nm, permet l'identification des composés suivants :<sup>[29]</sup>

- acide protocatechuique,
- hydroxytyrosol,
- p-tyrosol,
- acide dihydroxymandelique,
- acide vanillique,
- acétate hydroxytyrosol,
- et acide 3, 4, 5triméthoxybenzoïque.

Des analyses ont été faites par Jamoussi et al<sup>[30]</sup>, qui utilisent la chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (CG-SM) des composés phénoliques après extraction par l'acétate d'éthyle et dérivatisation par N,O-bis (triméthylsilyl) trifluoroacétamide (BSTFA), permet l'identification des composés suivants :<sup>[30]</sup>

- 1,2-dihydroxybenzène (catéchol),
- p-hydroxyphénol éthanol (tyrosol),
- 3,4-dihydroxyphénol éthanol (hydrotyrosol),
- et 4-hydro-3-méthoxyphénol éthanol (alcool homovanillique).

L'échographie assistée par l'extraction et les analyses par électrophorèse capillaire-détection à barrettes de diodes des composés phénoliques, à permis l'identification de vingt composés, parmi ces composés on peut citer :<sup>[31]</sup>

- tyrosol,
- vanilline,
- acide ferulique,
- acide tannique,
- acide *p*-coumarique,
- et acide gallique

#### 4- Caractéristiques physico-chimiques des margines

Les margines sont assez acides présentent une demande chimique en oxygène (DCO) importante. La fraction organique des margines présente une composition chimique complexe constituée essentiellement de sucres, de lipides, de tannins, de protéines et des acides organiques. Ces constituants participent au pouvoir polluant des margines et par la suite sont responsables de sérieux dégâts environnementaux. La toxicité des margines est liée à la présence des composés phénoliques non biodégradables qui empêchent le processus d'autoépuration<sup>[1]</sup>.

**Tableau 4 :** Composition chimique et caractéristique physico-chimique des margines<sup>[17]</sup>

| Paramètres                            | valeurs                                |
|---------------------------------------|--|
| <b>pH</b>                             | 4.5 à 5.5                              |
| <b>Matières minérales</b>             | 20 000 mg/l                            |
| <i>Potassium</i>                      | 600 à 20 000 mg/l                      |
| <i>magnésium</i>                      | 50 à 200 mg/l                          |
| <i>Calcium</i>                        | 300 à 600 mg/l                         |
| <i>Phosphore</i>                      | 200 à 400 mg/l                         |
| <b>Matières sèches</b>                | 170 000 mg/l                           |
| <b>Matières organiques</b>            | 150 000 mg/l                           |
| <i>Sucres</i>                         | 50 000 mg/l                            |
| <i>Huiles</i>                         | 300 à 1000 mg/l                        |
| <i>Tannins</i>                        | 8 000 à 16 000 mg/l                    |
| <i>Composés phénoliques</i>           | 10 000 mg/l                            |
| <b>Demande biochimique en oxygène</b> |  |
| DBO5                                  | 45 000 à 55 000 mg O <sub>2</sub> /l   |
| (DBO5) max                            | 100 000 mg O <sub>2</sub> /l           |
| <b>Demande chimique en oxygène</b>    |  |
| DCO                                   | 100 000 à 600 000 mg O <sub>2</sub> /l |
| DCO max                               | 600 000 mg O <sub>2</sub> /l           |
| <b>Matières en suspension</b>         | 1 000 à 4 000 mg/l                     |
| <b>Densité</b>                        | 1.02 à 1.09                            |
| <b>Salinité</b>                       | 8 à 10 g/l                             |
| <b>conductivité</b>                   | 3130 à 25 600 µS/cm                    |

## VI- Impact des margines sur l'environnement

Les effluents de l'extraction de l'huile d'olive (nommés margines), continuent à causer d'énormes problèmes en raison des grandes quantités annuellement produites et les risques de contamination liés à leur haut niveau de pollution et de toxicité<sup>[32]</sup>.

Les margines sont peu dégradables à cause des substances phytotoxiques et antimicrobiennes (phénols, acides gras, insecticides...) qu'elles contiennent<sup>[6, 33]</sup>.

Les margines sont dans la plupart des cas déversées brutes sans aucun traitement dans le milieu naturel, soit directement soit à travers le réseau d'égouts publics. Elles engendrent plusieurs types de nuisances sur le milieu naturel et ont un impact négatif sur l'environnement<sup>[32]</sup>.

### 1- Impact sur le réseau public d'assainissement

Les huiles et les graisses des margines déversées dans un réseau d'égout figent sur les parois des canalisations et forment une couche grasseuse qui réduit à long terme la capacité du réseau. De même l'acidité des margines conjuguée au dégagement d'hydrogène sulfureux (H<sub>2</sub>S) suite à la fermentation des composés organiques rend le milieu extrêmement agressif.

Le béton est aussi fortement attaqué et rapidement dégradé, les parties métalliques fortement corrodées ce qui permet un vieillissement prématuré du réseau de canalisations.

Les margines provoquent le colmatage des canalisations dont les polyphénols sont les principaux responsables. Ce colmatage est rendu plus rapide par la présence de matière en suspension ce qui provoque des débordements<sup>[1]</sup>.

## **2- Impact sur les stations d'épuration des eaux usées**

L'arrivée d'un flux important des margines perturbe fortement le fonctionnement des installations de traitement. La charge polluante des margines étant bien plus concentrée que celle des eaux usées domestiques et peut dépasser 100 fois la concentration des eaux usées urbaines<sup>[14]</sup>.

## **3- Impact sur les cours d'eau**

Les margines rejetées dans les cours d'eau, nuisent fortement à la qualité et la coloration de ces eaux qui est due aux tannins considérés parmi des effets les plus visibles de la pollution<sup>[6]</sup>.

La variation de pH due au déversement des margines dans le lit des fleuves, est considérée comme la première cause directe de la mort des poissons,.

Les rejets liquides des huileries sont caractérisés par une forte charge organique. Ainsi, leur évacuation directe dans les eaux de surface provoque des déséquilibres écologiques. La forte charge en matière organique détruit totalement la faune et la flore aquatique en consommant une partie ou tout l'oxygène dissous. Les réactions d'autoépuration sont freinées à cause de l'altération des processus de respiration des microorganismes responsables de ces oxydations biologiques.

Aussi la teneur en matière grasse provoque la formation d'une couche à la surface de l'eau ce qui empêche son oxygénation et gêne le passage de la lumière solaire en faisant obstacle au développement normal de la faune et de la flore au sein des fleuves<sup>[6, 34]</sup>.

L'accumulation du phosphore provoque l'eutrophisation des eaux et favorise la multiplication de micro-organismes des germes pathogènes<sup>[6, 34]</sup>.

## **4- Impact sur les nappes phréatiques**

L'infiltration des margines contenant des concentrations élevées en phénols et très riches en éléments azotés, engendre une pollution pour les nappes d'eau souterraines et surtout lorsque celles-ci sont alimentées directement par des cours d'eau contaminés par les margines<sup>[1]</sup>.

## 5- Impact sur le sol

La forte acidité des margines a un impact négatif sur le sol et ses constituants. D'une part son acidité détruit la microflore bactérienne du sol et d'autre part la teneur élevée en sels potassiques contenus dans les margines a un effet néfaste sur le milieu<sup>[34]</sup>.

Les substances toxiques contenues dans ces rejets se fixent sur le sol, certaines de ces substances peuvent inhiber l'activité microbienne du sol, comme le cas des polyphénols, d'autres sont nocives aux plantes, tels le cas des résidus de pesticides<sup>[6]</sup>.

## 6- Impact sur l'air

Les fortes teneurs en matières organiques contenues dans les margines ainsi que leur acidité sursaturent le milieu naturel provoquant des conditions d'anaérobiose favorables aux dégagements d'odeurs désagréables liées à la formation d'hydrogène sulfureux (H<sub>2</sub>S) lors des processus de fermentation et de production de gaz (méthane)<sup>[6, 34]</sup>.

Les travaux de Brenes et all. ont montré que les polyphénols sont aussi responsables du dégagement de mauvaises odeurs tel le cas du 4-éthylphénol<sup>[35]</sup>.

## VII- Cas de Bassin de Sebou

La problématique des margines (ce résidu noir huileux issu de la trituration des olives et l'extraction de l'huile) remonte à la surface à chaque fois qu'on aborde le cas du bassin du Sebou. De fait, plusieurs chercheurs montent au créneau pour dénoncer la situation de ce bassin et proposer des solutions.

La trituration des olives produites se fait principalement dans des unités traditionnelles dont le nombre dépasse actuellement les 16 000 unités. Le reste est traité dans des unités modernes et semi-modernes qui sont au nombre de 287, selon les dernières données du ministère de l'agriculture<sup>[8,10]</sup>.

### 1- La répartition de la production des margines

Le bassin de Sebou connaît une importante activité de production de l'huile d'olive, les principales provinces où se concentrent cette activité sont : Fès, el Hajeb, Taounate, Sefrou, Mekhnès et Taza. Ce bassin compte une centaine d'huileries industrielles, et des unités traditionnelles (Maâsras). Sa capacité de production annuelle est estimée à 250 000 tonnes d'olives<sup>[17]</sup>.

#### a- Province de Fès

La région de Fès constitue le premier pôle de production de l'huile d'olive au Maroc avec 42% des unités industrielles et 18% des Maâsras. La production des margines au niveau de Fès au cours de la campagne oléicole 2003/2004 est estimée à environ 80 000 m<sup>3</sup> et à 60 000 m<sup>3</sup> pour la campagne 2004/2005<sup>[17]</sup>.

**b- Province de Sefrou**

Les unités présentes à Sefrou sont intéressantes et constituent un second cas particulier. En effet, la pollution de ces huileries est suffisante pour compromettre la potabilité de l'eau de Sebou<sup>[12]</sup>. La production en margines de la ville de Sefrou pour la campagne oléicole 2003/2004 a été chiffrée à 20 000 m<sup>3</sup>, alors que la production des autres huileries de la province est de l'ordre de 15 000 m<sup>3</sup><sup>[17]</sup>.

Au cours de cette campagne oléicole, l'agence du bassin hydraulique de Sebou a procédé, dans le cadre d'une commission provinciale instituée par le gouverneur, à l'inventaire de l'ensemble des huileries industrielles de la province en vue de définir leurs capacités, le procédé de trituration utilisé, ainsi que le milieu récepteur du rejet des margines.

Pour la ville, le point de rejet final est l'oued Aggay qui est un affluent de l'oued Sebou juste à l'amont de la ville de Fès.

**c- Province de Taza**

Au niveau de cette province, l'agence de bassin du Sebou a procédé également, dans le cadre d'une commission provinciale, à l'enquête de toutes les huileries industrielles, qui sont au nombre de 12.

La production totale des margines s'élève en moyenne à 27 000 m<sup>3</sup>, dont la ville de Taza représente plus de 60 %. Presque 90% des margines produites sont actuellement rejetées directement dans l'Oued Inaouène qui est un affluent de l'Oued Sebou dans son tronçon moyen<sup>[17]</sup>.

**d- Province de Taounate**

Il existe 27 huileries industrielles au niveau de cette province et plus de 3 000 Maâsras traditionnelles. La production totale des margines au niveau des huileries industrielles est en moyenne de 40 000 m<sup>3</sup> par an<sup>[1]</sup>.

La ville et le cercle de Taounate représentent 50% de cette quantité. Ces unités ont été soumises à une enquête par l'agence de bassin de Sebou dans le cadre de la commission provinciale pendant la campagne oléicole 2002/2003<sup>[1]</sup>.

**e- Province d'El Hajeb**

Concernant cette province, les huileries sont concentrées au niveau du centre d'Aïn Taoujdate avec quatre unités totalisant une capacité de production de 800 tonnes d'olives par jour. La seule huilerie Lousra représente 70% de la totalité des margines produites annuellement, soit un volume de l'ordre de 80 000 m<sup>3</sup> qui est rejeté dans l'Oued Milkès en l'amont de la retenue du barrage Sidi Chahed<sup>[17]</sup>.

## 2- Problématiques des margines dans le bassin

Ces unités produisent chaque année environ 100 000 m<sup>3</sup> de margines. Les effluents qui en découlent posent un sérieux problème lors de leur évacuation sans traitement préalable vers des milieux naturels tel que les cours d'eau et les eaux souterraines. Les eaux réceptrices deviennent en effet fortement chargées en matières organiques et en polluants, et perdent leur capacité à s'auto-épurer (présence de substances inhibitrices tel les composés phénoliques des margines, tannins et acides gras libres). Ces résidus ne peuvent pas être rejetés dans les égouts du fait que l'évacuation des margines, sans aucun traitement préalable, provoque le blocage du processus de potabilisation des eaux usées<sup>[36]</sup>.

Les margines sont généralement connues par leur forte charge saline due aux ajouts importants de sel pour la conservation des olives. «Ces caractéristiques confèrent aux margines une pollution au moins 100 fois plus importante que celle des eaux usées urbaines et par conséquent l'oued Sebou est devenu un lieu de concentration des polluants les plus divers. Ceci a été prouvé par la réduction, voir même l'absence d'oxygène dissout sur des centaines de kilomètres. Dans la perspective de sauvegarder la qualité des ressources en eau et d'assurer la pérennité de l'approvisionnement en eau potable et industrielle, il est devenu primordial d'identifier des solutions viables, du point de vue économique et environnemental, du traitement et la valorisation de margines<sup>[18]</sup>.

## VIII- Traitement des margines

Les margines posent de sérieux problèmes pour l'environnement, c'est pour cette raison, que cet effluent a fait l'objet d'une grande attention de la part des institutions scientifiques, des entreprises et des organismes publics et ce depuis les années soixante dix dans le but d'étudier et de proposer les meilleures stratégies et technologies de minimisation, de valorisation ou d'élimination<sup>[37]</sup>.

Les applications peuvent être classées selon les catégories suivantes<sup>[37]</sup>:

⇒ Développement de technologies pour séparer les composés utiles par voie physique :

- Application de systèmes multiples d'évaporation pour concentrer les margines avec la possibilité de réutiliser l'eau et le concentrat,
- Application des techniques d'ultrafiltration, d'osmose inverse et d'électrodialyse pour obtenir des concentrés ou utiliser l'eau récupérée ;

⇒ Développement de biotechnologies pour créer de nouveaux produits :

- Bio processus de certains composés des margines pour obtenir des protéines, ceci se fait par le biais des champignons et des levures et dont les protéines obtenues peuvent être utilisées en alimentation animale,
- Digestion anaérobie pour produire de l'énergie sous forme de méthane ;

⇒ Études sur la séparation des éléments utiles des margines.

- Utilisation directe comme fertilisant,
- Production de compost par évaporation naturelle des margines accompagnée de biodégradation ; le produit final peut être utilisé seul ou en mélange avec d'autres résidus ;

⇒ Études sur l'utilisation des margines pour le compactage des sols et la fabrication des matériaux de construction.

Dans toutes les régions oléicoles du Maroc, deux options qui sont possibles qui pourraient être envisagées pour faire face aux problèmes de margines :

- ✓ La construction de bassins de stockage et d'évaporation des margines
- ✓ L'utilisation du procédé écologique d'extraction de l'huile sans production de margines.

Il s'agit de deux procédés bien différents du point de vue de leur technologie, du savoir faire nécessaire ainsi que du point de vue coûts.

### **1- Procédé écologique d'extraction de l'huile d'olive**

Le procédé d'extraction de l'huile d'olive à deux phases appelé, aussi procédé écologique est considéré comme principal procédé utilisé pour éviter la génération des margines et la réduction de la pollution à la source<sup>[6]</sup>. Il est utilisé en Espagne, au Portugal, en Italie, en France et en Grèce. Les grignons résultant du procédé écologique continu contiennent 8 à 10 % plus d'eau que ceux du procédé à trois phases. Il est impossible de les sécher à l'air libre et c'est la raison pour laquelle il est indispensable d'équiper les huileries travaillant selon le procédé écologique d'une installation de séchage des grignons<sup>[14]</sup>.

### **2- Traitement des margines par évaporation**

#### **2-1 Evaporation naturelle**

Le principe est basé sur l'épuration naturelle favorisée par l'action du soleil et le vent. Les effluents sont collectés temporairement dans un bassin, un milieu riche en matières organiques est créé dans le bassin et des conditions anaérobies s'y développent. Les matières organiques sont ainsi dégradées sous l'action de micro-organismes et l'on peut aussi obtenir une dénitrification des eaux. L'eau obtenue est de qualité physico-chimique acceptable et peut être rejetée dans le milieu naturel<sup>[6]</sup>.

Cette technique a été utilisée pour réduire la charge en matière organique et en composés phénoliques des margines d'huileries situées à proximité de Fès avant que ces eaux ne soient déversées dans l'Oued Sebou<sup>[6, 20]</sup>.

Ce procédé consiste à collecter les margines dans de grands bassins de stockage, peu profonds et ouverts à l'air libre (bassins d'évaporation) et leur élimination se fait par évaporation naturelle<sup>[18]</sup>.

Ce procédé a été traditionnellement appliqué dans beaucoup de pays producteurs d'huile d'olives. Un projet pilote avec deux bassins d'une surface de 14.000 m<sup>2</sup> localisé à Fès fonctionne depuis longtemps et dont les principaux avantages sont<sup>[14]</sup>:

- simplicité de construction,
- suivi et entretien ne nécessitant pas une main-d'œuvre très qualifiée.

Les inconvénients qui peuvent en résulter sont :

- nécessite une disposition de grandes superficies, ce qui n'est pas toujours facile,
- évaporation freinée par la formation d'une couche d'huile à la surface,
- problème de transport, par camions citernes ou par conduites (le site doit être éloigné des zones urbaines et passantes),
- dangers d'infiltration et dégagement de mauvaises odeurs,
- coûts élevés, pour le pilote de Fès et on estime que:
  - ⇒ les frais de fonctionnement sont à 50 DH/m<sup>3</sup>
  - ⇒ et les frais de fonctionnement + amortissement sont de l'ordre de 200 DH/m<sup>3</sup>



**Figure 16** - Bassin de traitements des margines dans la région de Fès<sup>[6]</sup>

## 2-2 Evaporation forcée

Depuis 1990 un procédé d'évaporation forcée des margines fonctionne en Espagne, il est basé sur le principe de l'augmentation de la surface d'évaporation par l'utilisation de panneaux à nids d'abeilles et l'atomisation des margines pulvérisées sur ces panneaux. Des essais avec cette technologie avaient été prévus pour une unité pilote d'évaporation de 2000 m<sup>3</sup>/an à Fès ; mais depuis dix ans ce projet n'a pas encore dépassé le stade de planification<sup>[12]</sup>.

## 2-3 Evaporation thermique

Elle consiste à utiliser l'effet thermique pour concentrer les margines, en éliminant une partie de l'eau, au moyen d'une évaporation d'effet simple ou multiple. Le déchet solide est utilisable, ce qui fait que l'on peut parvenir à une élimination totale de tous les déchets.

La méthode permet d'obtenir, d'un côté, un concentré utilisable comme combustible ou fertilisant, ou bien comme additif à des aliments secs pour animaux en raison de sa valeur énergétique; eau de condensation qui, préalablement épurée, peut être déversée dans les lits naturels. Le procédé se fait grâce à une combinaison des traitements physico-chimiques et thermiques adéquats.

La chaleur nécessaire est produite par une chaudière à vapeur qui peut utiliser comme combustible le propre grignon d'olives ou le concentrât de l'installation elle même. Les produits obtenus sont les suivants:

- Exclusion de la vapeur d'eau expulsée dans l'atmosphère,
- Epuration et récupération de l'eau de condensation,
- Haute valeur nutritionnelle dans le secteur de l'élevage, avec Concentrat de margine, contenant les matières non dissoutes.

### 3- Traitements biologiques des margines

#### 3-1 Traitement aérobie

Le traitement aérobie consiste à biodégrader les polluants organiques présents dans les margines, par les microorganismes qui consomment l'oxygène dissout dans l'eau. La quantité d'oxygène demandée par un courant pollué par des substances organiques biodégradables se détermine à l'aide d'une analyse standardisée connue comme demande biologique en oxygène (DBO<sub>5</sub>)<sup>[38]</sup>.

Le traitement est poursuivi par la réduction ou l'élimination d'autres types de composés (sels inorganiques, composés azotés ou ammoniacaux) dont la quantification se fait à l'aide d'une autre analyse standardisée dénommée demande chimique en oxygène (DCO)<sup>[38]</sup>.

Les microorganismes présents dans l'eau dégradent la matière organique présente dans le milieu et la transforment en CO<sub>2</sub>, en eau et en masse cellulaire. L'oxygène nécessaire pour que les microorganismes puissent procéder à la dégradation est fourni au réacteur aérobie au moyen de diffuseurs ou d'agitateurs. Après un temps de traitement appropriée, dépendant des conditions opérationnelles et de la charge polluante des margines, on procède à la clarification de l'eau résiduaire pour obtenir ainsi un effluent propre, une boue active qui est recirculée vers la citerne de traitement et une boue vieille qui doit être éliminée et qui est généralement, utilisable comme substrat ou amendement organique sur des terres de culture.

Les principaux avantages de ce type de traitements sont : faible toxicité, réduction du danger réduction des effluents gazeux générés lors du processus, facilité de contrôle du processus, et le déversement direct dans le lit naturel de l'effluent liquide obtenu.

Les principaux inconvénients sont : faible diminution de la demande chimique en oxygène, problèmes dus à la concentration élevée des composés de nature phénolique se caractérisant par leur effet antimicrobien élevé.

#### 3-2 Traitement anaérobie

C'est un procédé biochimique de fermentation dans lequel les substances organiques, comme les protéines, les lipides ou les hydrates de carbone, sont dégradées par fermentation en produits intermédiaires, fondamentalement en acides et en alcools. Pour que le rendement de ce processus soit élevé, ces composés intermédiaires doivent être complètement dégradés en méthanol (CH<sub>3</sub>OH) et en dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>).

Ce type de traitement permet une efficacité élevée obtenue lors de la dégradation (diminution de la DCO), permet aussi de produire une faible quantité d'excédent de boue générée par rapport au traitement aérobie et un rendement énergétique considérable du fait de la génération de méthane CH<sub>4</sub> lors du procédé avec un coût opérationnel réduit ainsi que l'espace<sup>[9]</sup>.

Des résultats antérieurs ont montré que les traitements aérobies ont atteint des rendements d'épuration de 60% contre 20% seulement pour les traitements anaérobiques<sup>[14]</sup>. L'acidité élevée des margines constitue un facteur d'inhibition pour le développement des bactéries anaérobiques. Dans ce cas, une neutralisation préalable de l'effluent est nécessaire pour augmenter les rendements d'épuration. Par contre les traitements anaérobies consomment moins d'énergie et produisent du méthane qui peut être utilisé pour la production de l'énergie<sup>[14]</sup>.

Les faibles rendements obtenus par les processus biologiques peuvent être expliqués par la sensibilité du processus biologique à de nombreux paramètres qu'on peut citer<sup>[14]</sup> :

- salinité très élevée des margines (excès de sel étant toxique pour la biomasse),
- forte teneur des margines en polyphénols (inhibiteurs importants de l'activité microbienne),
- déséquilibre du rapport entre la charge organique (DBO<sub>5</sub>, DCO) et les éléments nutritifs (N, P, K); ces éléments de base sont bien présents dans l'effluent mais pas en quantité suffisante pour produire une quantité de biomasse nécessaire à l'absorption d'une charge polluée (facteur limitant).

#### 4- Traitement physico-chimique

Les traitements physico-chimiques des margines sont réalisés pour surmonter les difficultés de l'épuration biologique et physiques des margines dues essentiellement à leur richesse en composés phénoliques d'une part et d'autre part pour réduire l'intensité de leur coloration<sup>[39]</sup>.

Ces procédés sont également utilisés comme prétraitement ou traitement de finition pour les processus biologiques.

Ce sont des procédés basés sur les phénomènes de coagulation-floculation ou adsorption puis décantation.

#### 5- Traitement par centrifugation

Dans les traitements des margines, la centrifugation est employée pour les séparations liquide solide. Cette méthode est souvent utilisée pour récupérer les matières en suspension des margines<sup>[12]</sup>.

Bien que le problème de traitement des margines est résolu partiellement par les procédés physiques, certains inconvénients peuvent être signalés à savoir<sup>[12]</sup>:

- forte teneur des margines en matières en suspension et leur état visqueux bloquent les processus de filtration,
- apparition d'une pollution solide très abondante vers la fin du traitement,
- phénomènes de polarisation qui peuvent se produire en raison de la tension superficielle élevée des margines lors du processus membranaire.

## 6- Traitement par des procédés membranaires

Les procédés membranaires, comme l'ultrafiltration et l'osmose inverse, s'emploient souvent dans le traitement de certains courants liquides résiduaux, ceci permet d'éliminer les polluants de l'eau en générant un courant liquide et un courant concentré<sup>[12, 14, 20]</sup>.

Dans le cas particulier des margines, deux courants sont obtenus : un courant d'eau se déversant directement dans le lit des fleuves et un courant avec une grande concentration des composés polluants.

Les principaux avantages du traitement sont la grande réduction obtenue dans la DCO, le petit espace utilisé lors d'installation et la possibilité de réutilisation de l'effluent propre. Mais ce procédé nécessite un prétraitement et une demande énergétique élevée, ce qui augmente le coût opérationnel<sup>[9]</sup>.

## 7- Procédé de filtration

Le procédé de filtration s'emploie fréquemment pour éliminer les solides des eaux résiduaux chargés essentiellement en particules fines et en matières en suspension<sup>[14]</sup>. Dans les filtres conventionnels, les composés dissout passent avec le déchet aqueux et restent à l'état brut. Cependant, les procédés de biofiltration sont une exception et le filtre obtenu utilisé comme un nutriment pour les bactéries, qui sont employé dans le procédé de dégradation biologique des substances organiques dissoutes. Les installations de biofiltration éliminent 100 % des solides et entre 70 et 80 % des composés organiques dissout<sup>[9]</sup>.

## 8- Traitement par la chaux

Le traitement des margines par la chaux permet la réduction des charges en matières organiques et en polyphénols totaux de ces effluents. Une étude à été faite pour évaluer l'impact de l'épandage des margines sur les sols avant et après un traitement à la chaux<sup>[10]</sup>. Les résultats montrent qu'après 4 mois de suivi, les sols, recevant les margines traitées, sont très faiblement chargés en matières organiques et en polyphénols totaux comparativement aux sols irrigués par les margines brutes<sup>[10, 40]</sup>.

**Tableau 5 :** Comparaison des paramètres du sol irrigué par les margines brutes et par les margines traitées par le chaux<sup>[10]</sup>

| Paramètres                   | Sol irrigué par margines brutes | Sol irrigué par margines traitées |
|------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|
| DCO (mg d'O <sub>2</sub> /l) | 3955                            | 255                               |
| Polyphénols (µg/g)           | 693                             | 306                               |
| Conductivité (mS/cm)         | 17                              | 3.97                              |

## 9- Traitement électrochimique

Le traitement électrochimique permet le prétraitement des margines, afin de réduire les phénols et polyphénols présents dans ces eaux avant qu'elles soient traitées par des procédés biologiques traditionnels. Le prétraitement consiste en une oxydation des composés

phénoliques par électrolyse. Les résultats montrent qu'il est possible de réduire la concentration en phénols et polyphénols à de basses valeurs sans pouvoir diminuer la quantité de matière organique d'une manière importante, ainsi que la réduction de la DCO<sup>[6, 20, 41, 42]</sup>.

## 10- Autres traitements

D'autres traitements des margines ont eu lieu, on peut citer :

- les procédés physiques qui sont des opérations de séparation de matières minérales et organiques solubles et insolubles de la phase aqueuse des margines,
- le traitement par ozonation<sup>[43]</sup>,
- et enfin incinération.

## IX- Valorisation des margines

### 1- Valorisation agricole des margines

Les margines constituent un produit naturel riche en matière organique et en éléments fertilisants (N, P, K) accompagnés de quelques micro-éléments (Mg, Ca...)<sup>[14, 44, 45]</sup>. Cette richesse justifie l'intérêt de la valorisation agricole des margines et qui peut s'effectuer par:

- \* Epandage direct sur le sol ou après stockage,
- \* Compostage et épandage du compost sur le champ.

L'utilisation des margines en tant que fertilisants présente des avantages et inconvénients<sup>[14, 44]</sup>, qu'on peut énumérer comme suit :

Les avantages sont :

- Richesse en potassium,
- Contenu en matières organiques améliore le développement des microorganismes du sol, ce qui se traduit par une amélioration de ses caractéristiques physiques et chimiques.

Les inconvénients sont :

- Salinité élevée,
- Acidité élevée, ce qui pose problème dans les sols neutres ou acides. Cependant, les acides organiques, responsables de cette acidité, sont oxydés en gaz carbonique assez rapidement dans le sol en produisant des carbonates neutres,
- Phytotoxicité des polyphénols; car les margines se comportent comme des herbicides vis-à-vis des plantes vertes.

#### 1-1 Epandage sur le sol

L'épandage des margines doit être suivi très rapidement de l'opération d'enfouissement par labour, pour lier le complexe argilo-humique du sol avec les produits épandus et aussi pour éviter leur entraînement par les eaux de ruissellement et de percolation<sup>[44]</sup>.

Cette opération nécessite des études au niveau du sol, à savoir la fertilité d'origine en azote, phosphore, potassium et en matières organiques, la possibilité de stockage des éléments

minéraux (capacité totale d'échange, taux de saturation ...), ainsi que le pH des margines et s'il est acide il faut le neutraliser par la chaux<sup>[10,14]</sup>.

L'épandage direct des margines est à éviter sur des sols à texture très grossière, comme les sols sableux et sols caillouteux, où les pluies entraînent trop facilement l'azote en profondeur ; Mais il peut se faire sur des sols à texture plus fine peu profonds (20 à 30 cm) et capables de mieux stocker l'eau et les éléments fertilisants<sup>[44]</sup>.

Il est conseillé d'éviter l'épandage des margines dans les secteurs présentent des aquifères très vulnérables, et lors des périodes de pluie et de gel<sup>[14, 44]</sup>.

La grande difficulté de cette opération est la variation de la composition des margines d'une année à l'autre c'est pour cela il faut faire des analyses à chaque fois.

### **1-2 Exemple d'épandage sur le sol**

Lors de l'essai de valorisation des margines en les utilisant comme fumure d'entretien, leur épandage a été hétérogène (localisé à l'emplacement des semences) et contemporain à la semée de graines à des doses de 8 l/m<sup>2</sup> et de 16 l/m<sup>2</sup> sur des parcelles cultivées de Maïs. Sans introduire d'autre fertilisant aux cultures durant toute leur période de croissance<sup>[46]</sup>.

Des échantillons de sol ont été ainsi prélevés par carottage à une profondeur de 10 cm sur les différentes parcelles. Différents groupes microbiens ont été ainsi dénombrés durant un suivi de 6 mois. Ceci a en pour conséquence une réduction du rendement sur culture exprimé en biomasse végétale produite et en poids d'épis. La réduction est d'autant plus importante que la dose en margines épandues est élevée<sup>[46]</sup>.

### **2- Compostage des margines**

Le compostage résulte principalement de la dégradation des margines stockées dans des bassins d'évaporation aérobie anaérobie et qui sont mélangées différents résidus urbains, agricoles et forestiers. Après séchage le résidu obtenu est utilisé comme engrais<sup>[12, 14]</sup>.

### **3- Utilisation des margines en alimentation animale**

Les études sur la valeur nutritionnelle des margines et leurs possibilités d'utilisation dans les alimentations des animaux sont trop limitées pour pouvoir actuellement en tirer des conclusions précises. L'utilisation des margines comme eau de boisson chez les dindons, et les canards, a un impact très limité au niveau de la quantité de margines utilisées<sup>[14, 47]</sup>.

### **4- Valorisation des margines par récupération de quelques composants**

L'expérience dans ce domaine est très récente et les résultats sont encore embryonnaires. Il s'agit, en particulier, de la récupération des composants aromatiques et phénoliques et des solutions de glucides. Les composants aromatiques sont obtenus par distillation sous vide et les arômes sont récupérés par extraction aux solvants, d'abord à l'hexane, puis au chloroforme. Les principaux composants du mélange sont des terpènes, des dérivés benzéniques et des éthers<sup>[14]</sup>.

## Conclusion

Dans le bassin méditerranéen, la production d'huile d'olive représente un secteur économique important pour certains pays. Actuellement, la production est en constante croissance et se fait au détriment de l'environnement. La culture des olives présente déjà de graves problèmes environnementaux avec principalement une forte érosion des sols des oliveraies. L'épandage de produits chimiques (engrais, pesticides) sur ces cultures altère également la qualité des sols et des eaux.

Plus en aval dans le processus d'extraction de l'huile d'olive, la production de margines, eaux usées très peu biodégradables, pose de sérieux problèmes surtout lors de leur évacuation sans traitement vers des milieux naturels. Les eaux réceptrices sont fortement chargées en matières organiques et en polluant et n'ont plus la capacité de s'auto-épurer. Le cours d'eau se meurt. Or dans les pays du bassin méditerranéen, les ressources en eau sont rares et leur préservation, tant quantitativement que qualitativement, est capitale.

Ainsi, de nombreuses recherches sur le traitement des margines sont en cours, certaines plus avancées et avec des résultats plus convaincants que d'autres. D'une manière générale, les traitements proposés sont des systèmes d'épuration des eaux usées dotés d'un pré-traitement des margines permettant d'éliminer les phénols et polyphénols (substances toxiques pour les micro-organismes). Ce pré-traitement est couplé à un système de digestion des boues en anaérobiose. Ces dispositifs permettent de récupérer du gaz (méthane) et de valoriser les boues en compostage ou en aliment pour bétail.

En plus du traitement des margines, les recherches montrent aussi qu'il faudrait s'orienter vers l'utilisation de techniques de production plus appropriées, comme des procédés d'extraction d'huile continus à 2 phases, au lieu de 3 phases. De tels systèmes permettent d'une part, d'économiser de l'eau (moins d'eau injectée avant extraction) et d'autre part de réduire de moitié les quantités de margines produites. Ces technologies de production plus propre permettent la réduction de la pollution à la source et doivent être davantage utilisées par les entreprises concernées par les problématiques environnementales et désireuses de conserver leur part de marché.

# **Deuxième Partie**

## ***Partie Expérimentale***

## Introduction

Dans la première partie en vue la problématique générée par les margines, qui sont identifiées comme un sous produit de l'industrie de l'huile d'olive, dont le rejet sans aucun traitement préalable nuit à l'environnement et pose de sérieux problèmes écologiques, particulièrement dans le bassin méditerranéen.

Ces margines sont riches en matières organiques, et en particulier en polyphénols qui rendent ces effluents phytotoxiques et antibactériens. Au Maroc, ces margines sont souvent rejetées anarchiquement dans les rivières, épandues sur les sols agricoles ou stockées dans des cuvettes exposant ainsi les systèmes eau-sol-plante à une forte pollution. En plus l'impact négatif sur le réseau public et contamination des installations de traitement des eaux au niveau des stations de production d'eau potable.

Dans ce travail nous avons étudié deux types d'échantillons : l'eau d'olive appelée aussi eau de végétation et les margines, en faisant une étude comparative des deux échantillons après analyse par couplage chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse, pour tirer des informations sur les types de composés qui sont transportés vers les margines au cours des processus d'extraction d'huile d'olive. Parmi ces composés et qui sont les plus importants, les polyphénols pour cela on fait leurs extractions par solvant à partir d'eau d'olive et des margines, suivi de leurs analyses. Les analyses sont faites par le couplage chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (CG-SM).

En suite on a procédé au traitement des échantillons (margines et l'eau de végétation) par voie électrochimique dans un réacteur de 2 l. Le principe du traitement consiste à oxyder la matière organique et à décolorer les margines qui deviennent transparentes ce qui diminue par conséquence leur pouvoir polluant.

On fait une évaluation de l'efficacité et de la réussite du traitement par comparaison des différents paramètres, tels que le pH, conductivité, turbidité, DCO, DBO5 et les types de matières organiques, surtout les polyphénols présents avant et après le traitement.

Pour atteindre ces objectifs, une démarche expérimentale a été suivie, et achevée par une analyse et une discussion des résultats.

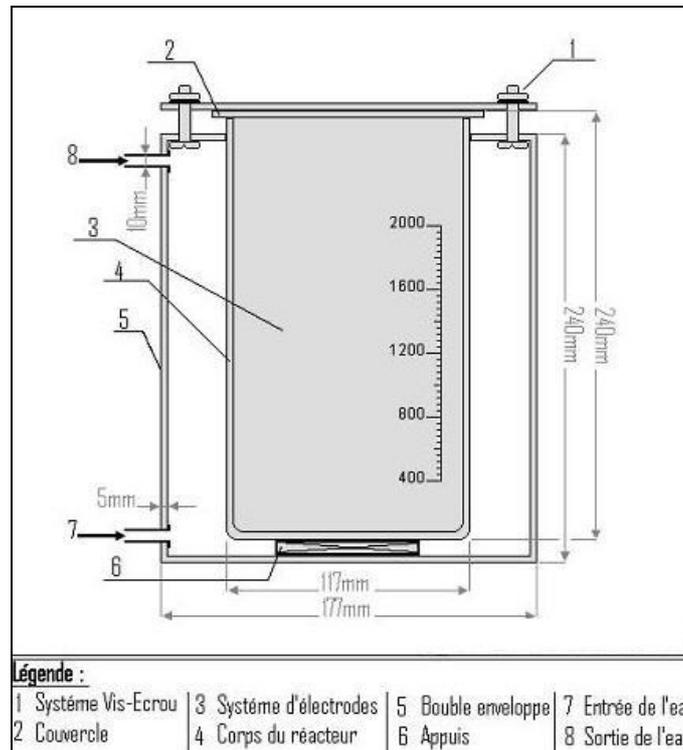
## I- Matériels et Méthodes

### 1- Réacteur

L'appareil utilisé est formé principalement d'un réacteur de 2000 ml, contient deux électrodes (anode et cathode), un système d'agitation, un générateur du courant continu et un système de chauffage (Bain thermostaté).

**Tableau 6 :** Matériaux de construction et dimensions du réacteur

| <i>Organe</i>                     | <i>Matériau de construction</i>                           | <i>Dimensions choisi</i> |
|-----------------------------------|---|--------------------------|
| Réacteur                          | Bécher de 2 litres  |                          |
| Double enveloppe                  | Plexiglas   | Epaisseur = 5 mm         |
| Electrodes (anode et cathode)     | Titane platiné  | grille                   |
| Alimentation de courant stabilisé | Intensité (de 0 à 5 ampères)<br>Tension de (0 à 15 volts) |                          |
| Agitateur magnétique              |   |                          |



**Figure 17 -** Schéma du Réacteur

### 2- Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse CG-SM

Le couplage CG-SM a été réalisé sur un spectromètre de masse *polarisQ*, l'énergie d'ionisation était de 70 eV couplé à un chromatographe en phase vapeur de type *Trace GC Ultra* en mode Split, équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (FID). La température

d'ionisation est fixée à 200 °C. La colonne utilisée est une colonne capillaire apolaire DB5 de 50 m de longueur, 0,32 mm de diamètre interne et de 1,2 µm d'épaisseur du film.

La température du four est programmée de 40 °C pendant 2 min puis une montée à 300 °C à raison de 5°C/min; La température de l'injecteur est fixée à 250 °C, le mode d'injection est Split-less. Le débit du gaz vecteur, Hélium, est fixé à 1 ml/min pendant 10 minutes. La température dans la ligne de transfert est de 300 °C, le volume injecté est 1µl. L'appareil a été relié à une base de données de *NIST-main-Masse*.



**Figure 18** - Appareil de couplage CG-SM

### 3- Spectres de RMN du <sup>1</sup>H

Les spectres de RMN du <sup>1</sup>H ont été enregistrés sur un spectromètre **Brucker**, opérant à la fréquence de 300 MHz en proton et 75 MHz en <sup>13</sup>C.

Les spectres ont été réalisés en solution dans l'acide acétique deutérié (CD<sub>3</sub>COOD).

Certains paramètres expérimentaux utilisés sont:

- en RMN du <sup>13</sup>C, le spectre a été enregistré en **séquence J-modulée** permettant de distinguer les protons pairs vers le haut du spectre et impairs vers le bas;
- le nombre de scan utilisé pour l'acquisition des spectres est de 16 pour le proton <sup>1</sup>H, concernant le <sup>13</sup>C il est de 10 927.

## II- Traitement par voie électrochimique

### 1- Principe

Cette technique repose sur le phénomène d'électrolyse. L'électrolyse est une réaction électrochimique basée sur le passage du courant entre deux électrodes (anode et cathode) qui entraîne une décomposition chimique de certaines substances en solution. Dans le cas d'effluents oléicoles, les substances concernées sont les composés organiques.

Le courant crée entre les deux électrodes permet l'oxydation des matières organiques ce qui permet par conséquence la décoloration des échantillons (marges et eau d'olive).

## 2- Matières premières

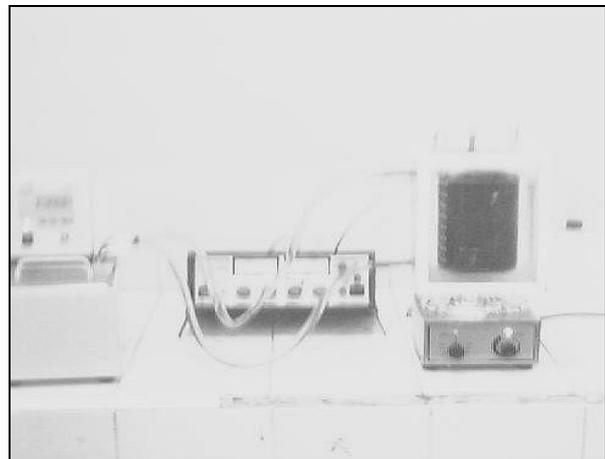
Les échantillons utilisés dans notre étude ont été obtenus à partir des olives noires, pressées dans une huilerie semi-automatique selon un processus d'extraction: pression puis centrifugation. Ces échantillons sont les suivants :

- margines provenant de l'eau de végétation des olives, de l'eau ajoutée lors du procédé d'extraction et lors du lavage,
- et eau d'olive ou eau de végétation.

## 3- Traitement de l'eau d'olive

### 3-1 Conditions opératoires

- On mélange 500 ml d'eau de végétation avec 1500 ml de l'eau distillée,
- la température de thermostat est maintenue à 30 °C,
- l'intensité  $I= 3 \text{ A}$ ,
- et la tension  $V= 12 \text{ V}$ .



**Figure 19-** Schéma du montage expérimental

### 3-2 Observations

On observe :

- la formation d'une mousse à la surface des électrodes,
- le changement de la coloration du vert foncé au vert pale après 5 minutes,
- l'apparition d'une couleur transparente a la fin du traitement,
- et la présence des matières solides.

**Tableau 7 :** Variations de l'intensité et de tension en fonction du temps au cours du traitement de l'eau d'olive.

|                      |    |    |    |
|----------------------|----|----|----|
| <b>Temps (min)</b>   | 0  | 5  | 45 |
| <b>Intensité (A)</b> | 3  | 3  | 3  |
| <b>Tension (V)</b>   | 12 | 11 | 11 |

## 4- Traitement des margines

### 4-1 Conditions opératoires

- On mélange 100 ml des margines avec 1900 ml de l'eau distillée,
- la température de thermostat est maintenue à 30 °C,
- l'intensité  $I= 1.8$  A,
- et la tension  $V= 13.5$ .



**Figure 20-** Schéma du réacteur utilisé lors du traitement des margines

### 4-2 Observations

On observe

- la formation d'une mousse à la surface des électrodes,
- le changement de la couleur du vert foncé au vert pâle après 30 minutes,
- la couleur transparente à la fin du traitement,
- et la présence des matières solides.

**Tableau 8 :** Variations de l'intensité et de tension en fonction du temps au cours du traitement des margines

|                      |      |      |      |      |      |      |      |    |     |
|----------------------|------|------|------|------|------|------|------|----|-----|
| <b>Temps (min)</b>   | 0    | 6    | 26   | 30   | 60   | 65   | 75   | 90 | 120 |
| <b>Intensité (A)</b> | 1.8  | 2    | 2    | 2    | 2.5  | 1.8  | 2.5  | 3  | 3   |
| <b>Tension (V)</b>   | 13.5 | 13.5 | 13.5 | 13.5 | 13.5 | 13.5 | 13.5 | 14 | 14  |

A la fin de l'opération du traitement par électrolyse on fait des analyses par CG/SM pour les échantillons traités (marges et l'eau d'olive) après l'extraction des polyphénols.

## III- Extraction des polyphénols

L'extraction des polyphénols avant et après traitement électrochimique est constituée de deux parties :

- l'extraction par l'hexane qui consiste à délipider les marges,
- et l'extraction par l'acétate d'éthyle, permettant de récupérer les polyphénols.

## 1- Extraction par l'hexane

L'étape d'extraction par l'hexane consiste à délipider les margines selon la procédure suivante :

- mettre les margines brutes dans un bécher,
- laisser reposer pendant quelques minutes,
- aspirer le surnageant d'huile à la surface des margines,
- répartir le volume restant des margines dans des tubes à centrifugation, veiller à ce que l'équilibre statistique et dynamique soit rétabli,
- centrifuger pendant 15 minutes à une vitesse de 3200 tours par min,
- trois phases sont ainsi obtenues : phase huileuse, phase aqueuse et culot précipité,
- ajouter au volume de la partie aqueuse un volume analogue d'hexane,
- centrifuger le mélange après séparation complète des deux phases : l'hexane surnage et les margines se retrouvent au fond,
- et enfin récupérer l'hexane pour une utilisation ultérieure.

Les margines sont ainsi délipidées et prêtes à subir une extraction liquide-liquide.

## 2- Extraction par l'acétate d'éthyle

Les polyphénols contenus dans les margines sont extraits selon la démarche suivante :

- mélanger 100 ml des margines délipidées avec 100 ml d'acétate d'éthyle pendant 3 minutes,
- répartir le mélange dans des tubes à centrifugation,
- centrifuger pendant 10 minutes à une vitesse de 3200 tours par min,
- et enfin recueillir les margines après séparation complète des deux phases, l'acétate d'éthyle surnage et les margines se retrouvent au fond.

Les composés polyphénols sont ainsi récupérés dans l'acétate d'éthyle, et sont prêts pour analyses.

# IV- Résultats et discussions

## A- Détermination des caractéristiques physico-chimiques

### 1- Détermination des caractéristiques physico-chimiques avant traitement

#### 1-1- Caractéristiques physico-chimiques des margines

##### 1-1-1 Caractéristiques organoleptiques

Les margines se présentent sous forme d'un liquide visqueux et trouble de couleur brun rougeâtre à noire, caractérisées par une forte odeur d'huile d'olive, accompagnée d'un goût amer.

##### 1-1-2 Mesure de pH

Le pH représente la concentration des ions hydrogènes dans une solution, il est défini comme le logarithme négatif de l'activité de l'ion hydrogène et mesuré à l'aide d'une

électrode de verre, dont le potentiel varie en fonction de la concentration des ions hydrogènes suivant l'équation de Nernst. Ce potentiel est mesuré par rapport à une électrode de référence à l'aide d'un potentiomètre à haute impédance communément appelé pH-mètre.

**Tableau 9** : pH des margines

| Paramètre | Valeur |
|-----------|--------|
| pH        | 3.8    |

### 1-1-3 Composition des margines en matière solide

Un litre de l'échantillon des margines est filtré sur papier filtre, on observe à première vue la présence de matières solides de grande taille.

Ces résidus solides sont constitués de la pulpe, du noyau et du tégument de l'olive, qui sont restés dans les margines au cours de l'opération de pressage

**Tableau 10** : Masse solide contenue dans les margines

| Paramètre            | Valeur |
|----------------------|--------|
| Matière solide (g/l) | 13.2   |

### 1-1-4 Mesure de la conductivité

La conductivité est liée à la présence d'ions en solution. Elle augmente avec la température et la concentration en sels dissous.

La conductivité des eaux s'exprime en micro siemens par centimètre ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) à 25 °C. La mesure de la conductivité d'une solution s'effectue en immergeant dans la solution une cellule de mesure comportant deux électrodes de platine. Le conductimètre affiche directement la conductivité.

**Tableau 11** : Conductivité des margines

| Paramètre            | Valeur |
|----------------------|--------|
| Conductivité (mS/cm) | 19.8   |

### 1-1-5 Mesure de la turbidité

La turbidité est la mesure de l'aspect plus ou moins trouble de l'eau; c'est l'inverse de la limpidité. Techniquement, la turbidité correspond à la propriété optique de l'eau permettant à une lumière incidente d'être déviée (diffraction) ou absorbée par des particules plutôt que transmise en ligne droite.

Elle est causée par diverses matières particulaires ou colloïdales composées de limon, d'argile, de composés organiques ou inorganiques ainsi que du plancton et d'autres micro-organismes. Les sources en matières particulaires peuvent être d'origine naturelle (acides humiques, particules provenant de la dégradation des végétaux ou de l'érosion du sol) ou anthropique (rejets industriels, agricoles et urbains).

**Tableau 12** : Turbidité des margines

| Paramètre       | Valeur |
|-----------------|--------|
| Turbidité (UNT) | 3.5    |

### 1-1-6 Teneur en eau

La teneur en eau est la quantité d'eau exprimée en pourcentage contenue dans un composé solide ou liquide.

On porte à ébullition dans l'étuve à 100 °C, 200 ml des margines pendant 30 minutes. Après obtention d'un liquide visqueux (matière organique plus les matières en suspension), on calcule la différence en masse.

**Tableau 13** : Pourcentage de l'eau contenu dans les margines

| Paramètre            | Valeur |
|----------------------|--------|
| H <sub>2</sub> O (%) | 78.2   |

### 1-1-7 Composition en matières sèches MS

Les matières sèches appelées aussi extraits secs, résultent de la déshydratation d'un composé solide ou liquide et sont exprimées généralement en g/l dans le cas du produit sous forme liquide.

**Tableau 14** : Concentration de la matière sèche MS dans les margines

| Paramètre | Valeur |
|-----------|--------|
| MS (g/l)  | 11     |

### 1-1-8 Composition des margines en huile

#### a- Mode opératoire

Le protocole expérimental consiste à :

- filtrer 100 ml de l'échantillon afin d'éliminer les matières en suspension,
- décanté le filtrat dans une ampoule à décanter jusqu'à apparition des deux phases (phase organique et phase aqueuse),
- récupérer la phase organique qu'on mélange avec un volume d'eau distillée,

- remettre à nouveau le mélange dans l'ampoule, puis laisser le mélange décanter jusqu'à apparition des deux phases,
- et enfin mesurer le volume d'huile correspondante.

**Tableau 15** : Pourcentage de l'huile contenue dans les margines

| <b>Paramètre</b> | <b>Valeur</b> |
|------------------|---------------|
| <b>Huile (%)</b> | <b>1.5</b>    |

### 1-1-9 Détermination de la DCO et de la DBO<sub>5</sub>

La DBO<sub>5</sub> : est définie comme étant la quantité d'oxygène nécessaire à la destruction ou à la dégradation des matières organiques d'une eau par les micro-organismes du milieu et ce durant 5 jours.

La DCO permet d'apprécier la concentration en matières organiques ou minérales, dissoutes ou en suspension dans l'eau, à travers la quantité d'oxygène nécessaire à leur oxydation chimique totale.

Ces paramètres sont utilisables soit pour quantifier la charge polluante organique de l'eau, soit pour évaluer l'impact d'un rejet sur le milieu naturel (toute matière organique biodégradable rejetée va entraîner une consommation d'oxygène au cours des procédés d'autoépuration), soit pour évaluer l'intensité du traitement nécessaire à l'épuration d'un rejet par un procédé biologique.

**Tableau 16** : Valeurs de DCO et de DBO<sub>5</sub> des margines

| <b>Paramètres</b>                           | <b>Valeurs</b> |
|---|----------------|
| <b>DCO (mg O<sub>2</sub>/l)</b>             | <b>13 300</b>  |
| <b>DBO<sub>5</sub> (mg O<sub>2</sub>/l)</b> | <b>280</b>     |

## 1-2- Caractéristiques physico-chimiques d'eau d'olive

### 1-2-1 Caractéristiques organoleptiques

L'eau d'olive se présente sous forme d'un liquide visqueux et trouble de couleur brune rougeâtre, caractérisée par une odeur d'huile d'olive et d'un goût amer.

### 1-2-2 Caractéristiques physico-chimiques

L'eau d'olive est un effluent très acide à très forte charge saline (du aux ajouts importants de sel pour la conservation des olives) et organique, caractérisée par un pH légèrement acide de 3,9; une conductivité de l'ordre de 17.3 mS/cm due principalement aux ions potassium, chlorure, calcium et magnésium.

La turbidité est de 6 (UNT) due à la présence forte de matières organiques et en polyphénols. Leur DCO moyenne de 1000 g/l témoigne de leur forte charge organique, un autre élément bien représentatif est la DBO<sub>5</sub> est d'une grande importance sur l'évaluation de l'eau et qui est de l'ordre de 150 mg/l.

**Tableau 17** : Composition et paramètres physico-chimiques de l'eau d'olive

| Paramètres                                  | Valeurs |
|---|---------|
| <b>pH</b>                                   | 4.7     |
| <b>Conductivité (mS/cm)</b>                 | 17.3    |
| <b>Turbidité (UNT)</b>                      | 6       |
| <b>Matière solide (g/l)</b>                 | 8.3     |
| <b>Teneur en eau (%)</b>                    | 82.24   |
| <b>Huile (%)</b>                            | 0.7     |
| <b>DCO (mg O<sub>2</sub>/l)</b>             | 1000    |
| <b>DBO<sub>5</sub> (mg O<sub>2</sub>/l)</b> | 150     |

Le pH est très acide pour l'ensemble des échantillons étudiés ce qui confère aux margines un pouvoir polluant très important. Il est de 4.7 pour l'eau d'olive et de 3.8 pour les margines. Dans les deux échantillons on observe la présence d'une quantité très importante en matière solide surtout dans le cas de l'échantillon des margines.

La conductivité électrique est élevée, de l'ordre de 19.8 mS/cm pour les margines et de 17.3 mS/cm pour l'eau d'olive. La turbidité est 6 pour l'eau d'olive et 3.5 pour les margines.

Les deux échantillons présentent des quantités très importantes en eau, cela est tout à fait normal, puisque lors de l'extraction de l'huile d'olive, des quantités assez importantes d'eau sont ajoutées pour le lavage et aussi pour faciliter l'extraction, sans oublier l'eau qui provient de l'olive.

La quantité d'huile contenue dans les margines est très élevée par rapport à celle de l'eau d'olive ce qui explique son passage dans les margines au cours de l'opération de décantation ou de centrifugation et par conséquent la présence de perte en huile lors de l'extraction. La teneur en matières grasses, qui provoque la formation d'une couche à la surface de l'eau donne aux margines un pouvoir polluant très important surtout des cours d'eau où elle est rejetée.

Leurs DCO moyennes de 1000 pour l'eau d'olive à 13 300 mg/l témoignent de leurs fortes charges organiques. En termes de DBO<sub>5</sub>, on observe une valeur de 280 mg/l pour les margines et 150 mg/l pour l'eau d'olive.

La forte charge organique en composés phénoliques, tannins et acides gras libres.... représentée par des valeurs élevées en DCO et DBO<sub>5</sub> empêche ces eaux de s'auto-épurer, car ces matières organiques contribuent à la consommation de l'oxygène dissout.

Ces caractéristiques confèrent a ces effluents une pollution beaucoup plus importante que celle des eaux usées urbaines.

## 2- Détermination des caractéristiques physico-chimiques après traitement

Au début de l'opération du traitement, on constate qu'il y a formation de mousses, ce qui signifie le début d'oxydation des composés organiques. Cela peut être expliqué par la formation de radicaux hydroxyles, d'oxygène et la transformation de matières organiques en d'autres composés.

Avant traitement les échantillons se présentent sous forme d'un liquide visqueux et trouble de couleur brun rougeâtre à noire. Caractérisées par une forte odeur d'huile d'olive, mais un goût amer. Avec un avantage pour les margines, mais au cours de l'opération du traitement on remarque un changement progressif de couleur jusqu'à leur disparition.

Les échantillons avant traitement (eau d'olive et margines) ont tous un pH acide, ce qui montre bien leur grand impact sur l'environnement par l'acidification de milieu récepteur. Ce pH devient presque neutre après traitement électrochimique, ce qui présente un indice de l'oxydation de la charge organique.

L'étude de la turbidité des différents échantillons traités permet d'observer qu'il y a une diminution remarquable de la turbidité après traitement, ce qui Signifie une élimination des matières colloïdales et des substances colorantes qui sont transformées au cours du processus de traitement. Donc une augmentation de la limpidité.

Les margines traitées présentent ainsi des teneurs inférieures au seuil de satisfaction en ce qui concerne la conductivité par rapport au margines non traitées

**Tableau 18** : Comparaison de la composition physico-chimique de l'eau d'olive avant et après traitement

| <b>Paramètres</b>                           | <b>Valeurs avant traitement</b> | <b>Valeurs après traitement</b> |
|---|---------------------------------|---------------------------------|
| <b>pH</b>                                   | 4.7                             | 6.8                             |
| <b>Conductivité (mS/cm)</b>                 | 17.3                            | 7.56                            |
| <b>Turbidité (UNT)</b>                      | 6                               | 1.4                             |
| <b>DCO (mg O<sub>2</sub>/l)</b>             | 1 000                           | 898                             |
| <b>DBO<sub>5</sub> (mg O<sub>2</sub>/l)</b> | 150                             | 50                              |

**Tableau 19** : Comparaison de la composition physico-chimique des margines avant et après traitement

| Paramètres                              | Valeurs avant traitement | Valeurs après traitement |
|---|--------------------------|--------------------------|
| pH                                      | 3.8                      | 7.25                     |
| Conductivité (mS/cm)                    | 19.8                     | 9.22                     |
| Turbidité (UNT)                         | 3.5                      | 1.7                      |
| DCO (mg O <sub>2</sub> /l)              | 13 300                   | 7320                     |
| DBO <sub>5</sub> (mg O <sub>2</sub> /l) | 280                      | 150                      |

Les résultats qu'on a trouvés montrent que Le traitement électrochimique des margines un taux de réduction de la DCO et de la DBO de plus 50%.

## B- Analyses par couplage chromatographie-spectrométrie de masse CG/SM

Les extraits d'acétate d'éthyle ont été dissout dans l'hexane pour diminuer leur concentration et pour éviter le colmatage des colonnes de la chromatographie en phase gazeuse.

Les échantillons ont été analysés par couplage chromatographie/spectrométrie de masse CG/SM et les résultats obtenus sont illustrés sous forme de chromatogrammes (voir Fig 21, 22, 23 et 25) et de tableaux (voir Tableaux 20, 21, 22 et 23) comme il est indiqué ci-après.

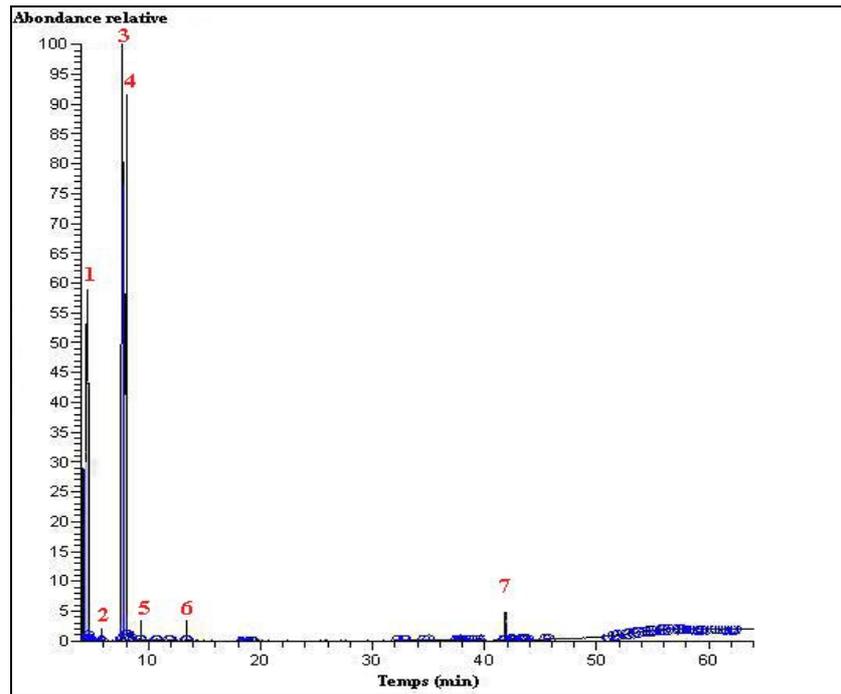
### 1- Analyse de l'eau d'olive brute

L'analyse par couplage CG-SM de l'échantillon «eau d'olive brute», nous a permis d'identifier une grande variété de constituants.

Le chromatogramme de l'échantillon «eau d'olive brute» (Fig. 21) présente 31 pics dont 7 sont considérés comme les plus abondants et ont été identifiés par leurs temps de rétention (min) en CG et par leurs pics de base et ions moléculaires via la spectrométrie de masse. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau (20).

La présence de 7 pics majoritaires et dont le plus intense correspond au composé 1,1'-bi-3, 6, 9, 12, 15-pentaoxacyclohexadécane avec un temps de rétention Tr = 7.65 min suivi de l'acide 3-[4-(2-méthoxy-éthoxyméthoxy)-phényl] acrylique avec un Tr = 8.05 min. Le pic sortant au Tr = 4.57 min correspond au composé triméthoxy-méthane. Sur les 4 pics les moins intenses restants, leur attribution se fait de la manière suivante:

- l'acétate d'éthyle utilisé comme solvant d'extraction apparaît au temps de rétention Tr = 9.30 min,
- Le 2-méthylpropan-2-ol sort au Tr = 5.78 min ;
- Au Tr = 13.41 min, apparaît le Spiro [2.4] hepta-4,6-diène,
- et enfin le 1,4-diméthyl-7-(1-méthyléthyl)-azulène sort au Tr = 41.99 min.



**Figure 21** - Chromatogramme des constituants présents dans «eau d'olive brute»

**Tableau 20** : Principaux constituants de l'échantillon «eau d'olive brute».

| Composés   | N ° | Tr (min)    | Pics de base et pics caractéristiques |
|--|-----|-------------|---------------------------------------|
| triméthoxyméthane                                      | 1   | <b>4.57</b> | 29, <b>57</b> , 71, 86                |
| 2-méthylpropan-2-ol                                    | 2   | 5.78        | 15, 57, <b>59</b> , 74                |
| 1,1'-bi-3, 6, 9, 12, 15-pentaoxacyclohexadécane        | 3   | <b>7.65</b> | 15, 31, <b>75</b> , 106               |
| Acide 3-[4-(2-méthoxy-éthoxyméthoxy)-phényl]-acrylique | 4   | <b>8.05</b> | 15, 31, <b>43</b> , 55, 57, 74        |
| Acétate d'éthyle                                       | 5   | 9.30        | <b>43</b> , 44, 57, 74                |
| Spiro [2.4] hepta-4,6-diène                            | 6   | 13.41       | 27, 39, 51, 65, <b>91</b> , 92        |
| 1,4-diméthyl-7-(1-méthyléthyl) azulène                 | 7   | 41.99       | 76, 128, 155, <b>183</b> , 198        |

## 2- Analyse de l'eau d'olive traitée

L'analyse de l'échantillon «eau d'olive traitée» a montré l'existence de 6 pics sur le chromatogramme présenté dans la figure (22) et dont les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau 21.

- L'analyse a révélé la disparition du pic au Tr = 5.78 min correspondant au composé 2-méthylpropan-2-ol qui pourrait subir une réaction d'oxydation en se transformant en cétone.
- La diminution du pic au Tr = 4.57 min, qui correspond au composé triméthoxyméthane et aussi au Tr = 41.99 min, le composé 1,4-diméthyl-7-(1-méthyléthyl)azulène a subi une

diminution en intensité, ceci permet de renseigner sur l'oxydation et la transformation de ce dernier en d'autres composés polaires.

- Contrairement aux 2 composés suivants: le 1,1'-bi-3, 6, 9, 12, 15-pentaoxacyclohexadécane (**7.65 min**) et l'acide 3-[4-(2-méthoxy-éthoxyméthoxy)phényl]acrylique (**8.05 min**), ne subissent aucun changement, ce qui montre leur stabilité vis-à-vis de l'oxydation.

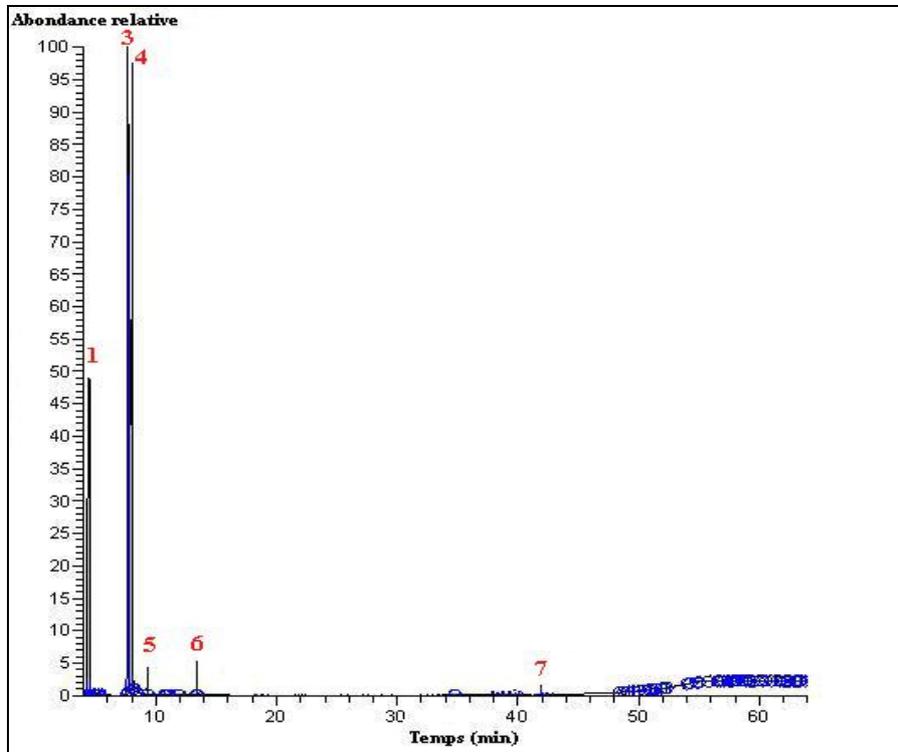


Figure 22- Chromatogramme des constituants présents dans «eau d'olive traitée»

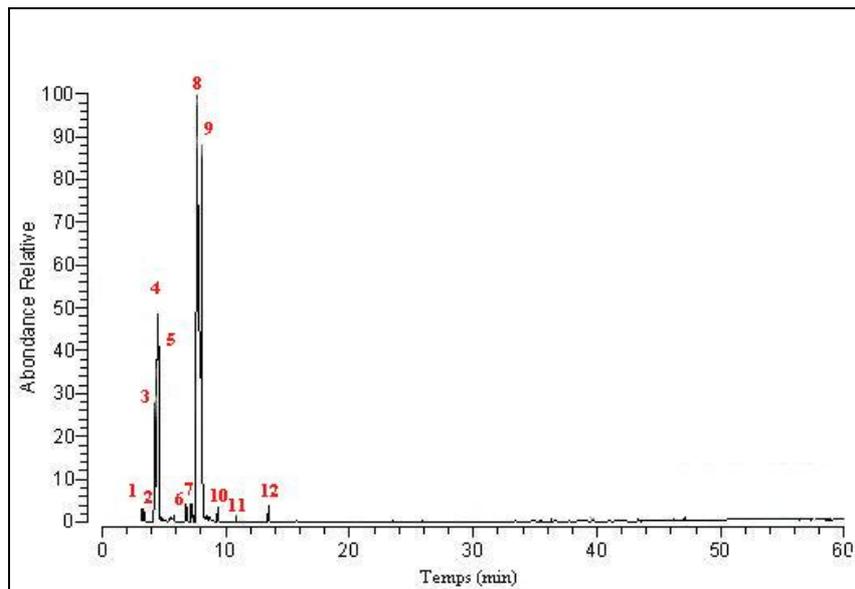
Tableau 21 : Principaux constituants de l'échantillon «eau d'olive traitée».

| Composés   | N ° | Tr (min)    | Pics de base et pics caractéristiques |
|--|-----|-------------|---------------------------------------|
| triméthoxy- méthane                                    | 1   | <b>4.57</b> | 29, <b>57</b> , 71, 86                |
| 1,1'-bi-3, 6, 9, 12, 15-pentaoxacyclohexadécane        | 3   | <b>7.65</b> | 15, 31, <b>75</b> , 106               |
| Acide 3-[4-(2-méthoxy-éthoxyméthoxy)-phényl]-acrylique | 4   | <b>8.05</b> | 15, 31, <b>43</b> , 55, 57, 74        |
| Acétate d'éthyle                                       | 5   | 9.30        | <b>43</b> , 44, 57, 74                |
| Spiro [2.4] hepta-4,6-diène                            | 6   | 13.41       | 27, 39, 51, 65, <b>91</b> , 92        |
| 1,4-diméthyl-7-(1-méthyléthyl)-azulène                 | 7   | 41.99       | 76, 128, 155, <b>183</b> , 198        |

### 3- Analyse des margines brutes

L'analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée avec la spectrométrie de masse de l'échantillon des margines avant traitement a montré l'existence de 12 pics dans le chromatogramme (figure 23), dont les pics qui apparaissent aux temps de rétention : Tr =

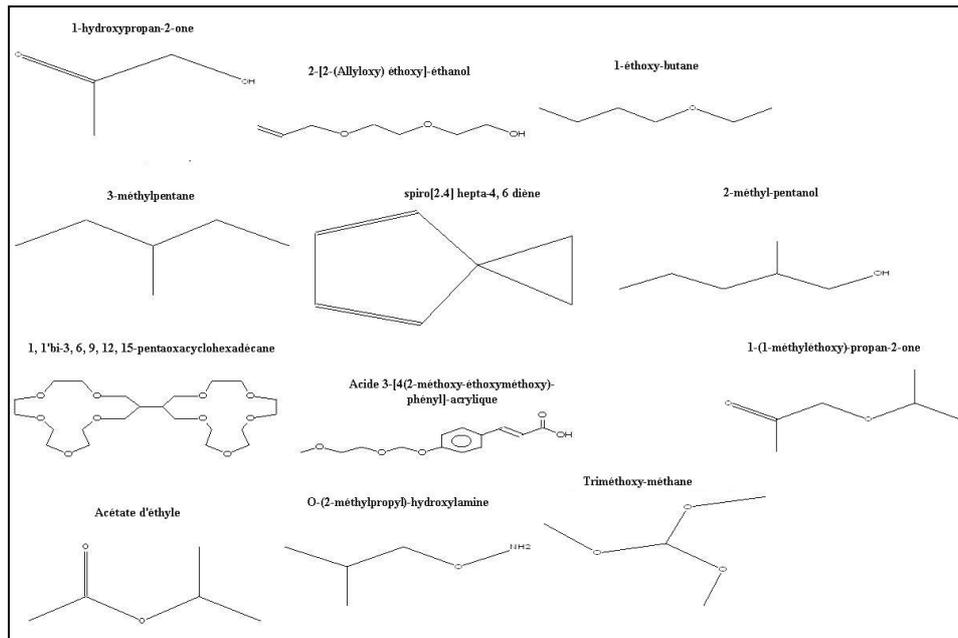
7.65 min et Tr = 8.05 min sont les plus intenses; et qui correspondent aux composés 1,1'-Bi-3, 6, 9, 12, 15-pentaoxacyclohexadécane et acide 3-[4-(2-méthoxy-éthoxyméthoxy)-phényl]-acrylique, suivis par des pics à des temps de rétention: Tr = 4.21 min , Tr =4.57 min et Tr = 4.82 min qui sont attribués aux composés suivants: 1,1-diméthoxypropan-2-one, triméthoxy-méthane et 1-hydroxypropan-2-one. Ce chromatogramme montre également la présence d'autres pics moins intenses aux temps Tr = 3.15 min, Tr = 3.18 min, Tr = 6.81 min, Tr = 7.22 min, Tr = 10.79 min et Tr = 13.41 min; ces pics sont attribués aux composés suivants: 2-méthyl-pentanol, 2-[2-(allyloxy)éthoxy]éthanol, O-(2-méthylpropyl)hydroxylamine, 3-méthyl-pentane, 1-éthoxybutane et spiro[2.4]hepta-4,6-diène. Il faut noter aussi la présence du pic correspondant au solvant d'extraction (acétate d'éthyle) à Tr = 9.30 min. L'identification des différents pics est illustrée dans le tableau (22).



**Figure 23** - Chromatogramme des constituants présents dans « margines brutes»

**Tableau 22** : Principaux constituants de l'échantillon «margines brutes».

| Composés   | N ° | Tr (min)    | Pics de base et pics caractéristiques |
|--|-----|-------------|---------------------------------------|
| 2-méthyl-pentanol                                      | 1   | 3.15        | 15, 31, <b>75</b> , 106               |
| 2-[2-(Allyloxy) éthoxy]- éthanol                       | 2   | 3.18        | 15, 31, <b>43</b> , 55, 57, 74        |
| 1,1-diméthoxypropan-2-one                              | 3   | <b>4.21</b> | <b>43</b> , 44, 57, 74                |
| triméthoxy- méthane                                    | 4   | <b>4.57</b> | 29, <b>57</b> , 71, 86                |
| 1-hydroxypropan-2-one                                  | 5   | <b>4.82</b> | <b>89</b> , 133, 272, 466             |
| O-(2-méthylpropyl)-hydroxylamine                       | 6   | 6.81        | 31, 45, <b>59</b> , 89, 147, 177, 252 |
| 3-méthyl-pentane                                       | 7   | 7.22        | 15, <b>43</b> , 59, 87, 102           |
| 1,1'-Bi-3, 6, 9, 12, 15-pentaoxacyclohexadécane        | 8   | <b>7.65</b> | 15, 31, <b>75</b> , 106               |
| Acide 3-[4-(2-méthoxy-éthoxyméthoxy)-phényl]-acrylique | 9   | <b>8.05</b> | 15, 31, <b>43</b> , 55, 57, 74        |
| Acétate d'éthyle                                       | 10  | 9.30        | <b>43</b> , 44, 57, 74                |
| 1-éthoxy-butane  | 11  | 10.79       | 29, 43, 57, <b>59</b> , 73, 87, 102   |
| Spiro [2.4] hepta-4,6-diène                            | 12  | 13.41       | 27, 39, 51, 65, <b>91</b> , 92        |

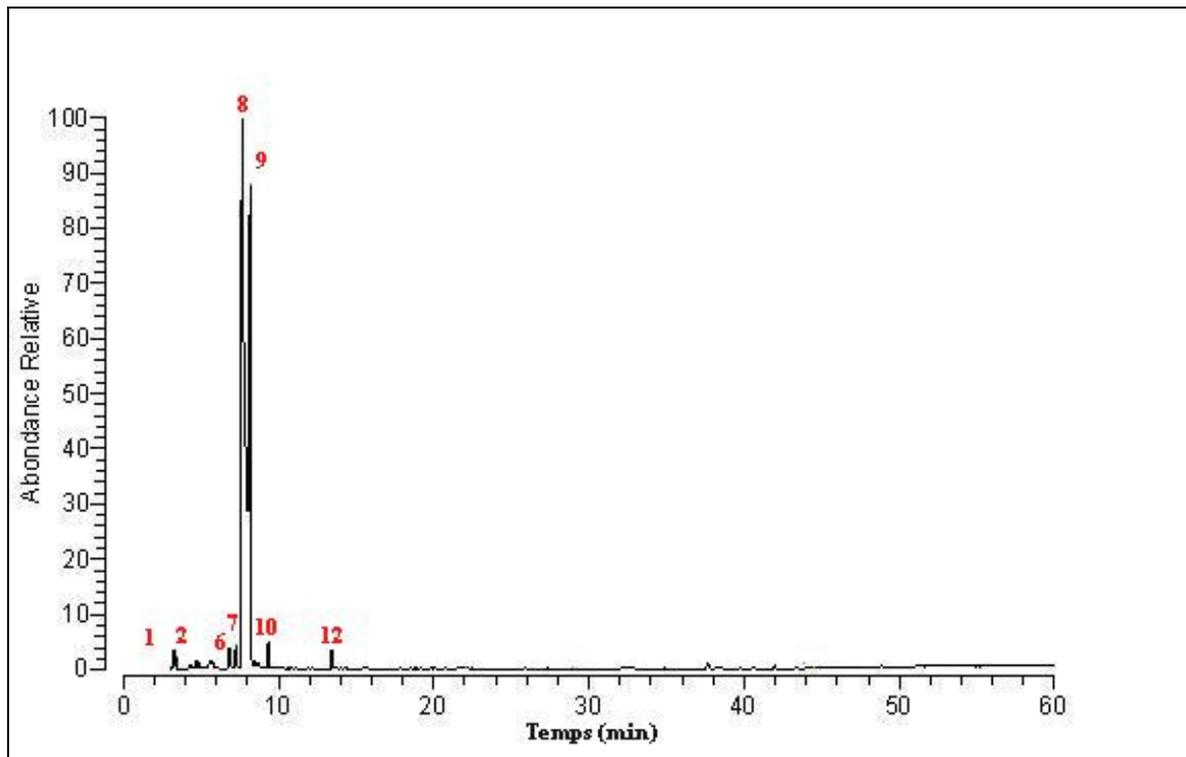


**Figure 24** - Principaux composés identifiés dans les margines.

#### 4- Analyse des margines traitées

L'analyse de l'échantillon des margines après traitement a montré l'existence de 8 pics dans le chromatogramme (voir figure 25), et dont les plus intenses apparaissent aux temps de rétention:  $Tr = 7.65$  min et  $Tr = 8.05$  min, et pour les moins intenses aux temps de rétention :  $Tr = 3.15$  min,  $Tr = 3.18$  min,  $Tr = 4.21$ min,  $Tr = 4.57$  min,  $Tr = 4.82$  min,  $Tr = 6.81$  min,  $Tr = 7.22$  min,  $Tr = 10.79$  min, et  $Tr = 13.41$  min. Ces composés correspondent aux 2-méthyl-pentanol, 2-[2-(allyloxy)éthoxy]éthanol, O-(2-méthylpropyl)hydroxylamine, 1,1-diméthoxypropan-2-one, triméthoxyméthane, 1-hydroxypropan-2-one, 3-méthyl-pentane, 1-éthoxy-butane et Spiro [2.4] hepta-4,6-diène.

Par comparaison des chromatogrammes des margines brutes et traitées on remarque la présence pratiquement de tous les composés, sauf dans le cas des composés aux temps de rétention  $Tr = 4.21$  min,  $Tr = 4.57$  min et  $Tr = 4.82$  min qui sont attribués aux composés suivants: 1,1-diméthoxypropan-2-one, triméthoxy- méthane et 1-hydroxypropan-2-one, qui subissent une disparition, aussi le composé 1-éthoxy-butane au  $Tr = 10.79$  min.



**Figure 25** - Chromatogramme des constituants présents dans “margines traitées”.

**Tableau 23** : Principaux constituants de l'échantillon “margines traitées”.

| Composés   | N ° | Tr (min)    | Pics de base et pics caractéristiques |
|--|-----|-------------|---------------------------------------|
| 2-méthyl-pentanol                                      | 1   | 3.15        | 29, <b>43</b> , 31, 44, 71, 102       |
| 2-[2-(Allyloxy) éthoxy]- éthanol                       | 2   | 3.18        | 41, <b>45</b> , 89, 103, 146          |
| O-(2-méthylpropyl)-hydroxylamine                       | 6   | 6.81        | <b>43</b> , 44, 57, 74                |
| 3-méthyl-pentane                                       | 7   | 7.22        | 29, <b>57</b> , 71, 86                |
| 1,1'-Bi-3, 6, 9, 12, 15-pentaoxacyclohexadécane        | 8   | <b>7.65</b> | <b>89</b> , 133, 272, 466             |
| Acide 3-[4-(2-méthoxy-éthoxyméthoxy)-phényl]-acrylique | 9   | <b>8.05</b> | 31, 45, <b>59</b> , 89, 147, 177, 252 |
| Acétate d'éthyle                                       | 10  | 9.30        | 15, <b>43</b> , 59, 87, 102           |
| Spiro [2.4] hepta-4,6-diène                            | 12  | 13.41       | 27, 39, 51, 65, <b>91</b> , 92        |

### C- Analyses par spectroscopie IR

L'analyse structurale de l'échantillon des margines brute a été élaborée par spectroscopie IR et a révélé les résultats suivants<sup>[48, 49]</sup>:

- La bande intense entre **3600 et 3200 cm<sup>-1</sup>** centrée aux environs de **3300 cm<sup>-1</sup>** est attribuable à la vibration d'élongation de **O-H** associé par liaison hydrogène de l'alcool phénolique et des acides carboxyliques.
- Le pic compris entre **3100-3000 cm<sup>-1</sup>** est imputé à la vibration d'élongation de **C-Har** d'un carbone hybridé **sp<sup>2</sup>**.
- La région entre **3000-2850 cm<sup>-1</sup>** est dominée par les vibrations d'élongation asymétrique et symétrique de **CH<sub>2</sub>** et **CH<sub>3</sub>** dans les chaînes aliphatiques.
- Les pics intenses à **1600 et 1500 cm<sup>-1</sup>** sont attribuables aux vibrations d'élongation de **C=Car** dans les **cycles aromatiques**.
- Les pics intenses à **1600 et 1500 cm<sup>-1</sup>** sont attribuables aux vibrations de **l'amide I (C=O)**, **C=C** dans les **cycles aromatiques**.  
Le signal à **1530 cm<sup>-1</sup>** peut être du à la présence de la **vibration aromatique des phénols**.
- La bande intense à **1710 cm<sup>-1</sup>** peut être attribuée au **C=O de l'acide carboxylique associé par liaison hydrogène**.
- La région comprise entre **1470-1350 cm<sup>-1</sup>** est affectée pour les vibrations de **déformation de CH<sub>3</sub> symétrique**
- Le signal à **1250 cm<sup>-1</sup>** correspond à la vibration **d'élongation de C-O** dans le cas des phénols **Car-O** et le **C-O** dans **des acides carboxyliques**.
- Les bandes comprises entre **1170-1000 cm<sup>-1</sup>** sont attribuables à la vibration de **l'élongation de OH couplée** avec la vibration de **déformation de C-O de C-OH** dans les **carbohydrates**.
- Dans la région inférieure à **1000 cm<sup>-1</sup>** et comprise entre **950 et 650 cm<sup>-1</sup>** les signaux qui apparaissent sont caractéristiques des vibrations de déformations hors du plan de **C-Har**.

D'après l'analyse par **spectroscopie IR**, on peut tirer les conclusions suivantes au niveau de la structure de notre échantillon:

- Présence de noyau aromatique portant une ou plusieurs fonctions alcools associées par liaisons hydrogènes avec d'autres alcools phénoliques et/ou C=O;
- Présence des fonctions C=O, O-H et C-O renseignent sur la polarité de notre échantillon (composés polaires); et renseigne aussi sur la présence des dérivés du phénol et des fonctions acides carboxyliques;
- et enfin on peut noter l'existence de chaînes aliphatiques qui pourraient être probablement sous forme d'alcanes ou de substituants sur le cycle aromatique.

### D- Analyses par spectroscopie de RMN du <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C

Les attributions des valeurs des déplacements chimiques en RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C que nous proposons sont faites d'après la synthèse des travaux antérieurs concernant les dérivés organiques les plus complexes<sup>[50]</sup>, ou ceux issus des margines<sup>[51]</sup> et dont les spectres ont été enregistrés dans **D<sub>2</sub>O** et **DMSO<sub>d</sub><sub>6</sub>**. La meilleure solubilité et résolution a été obtenue en travaillant avec le **DMSO<sub>d</sub><sub>6</sub>**.

## 1- Analyses en RMN $^1\text{H}$ du dépôt solide

Sur le spectre en RMN  $^1\text{H}$  des margines (Fig 26), la région des protons saturés est divisée en **3 parties**.

Le découpage du spectre du proton en **3 régions** montre que:

- la zone comprise entre **2–0,8 ppm** correspond aux composés aliphatiques (groupements méthyle et méthylène, protons en alpha et béta par rapport à l'acide carboxylique), ceci en parfait accord avec les travaux d'Ornella Francioso et coll. (2007);

- la plage spectrale comprise entre **5,4-3,3 ppm** caractérise les atomes d'hydrogène liés aux carbones portant des oxygènes ou azotes; ces résultats sont confirmés par la littérature<sup>[51]</sup>. Francioso O. et al. (2007), corrobore la valeur de déplacement chimique comprise entre **5,4-5,2 ppm** à la présence des protons oléfiniques des acides gras insaturés.

- et enfin la région comprise entre **14-9 ppm** permet d'identifier la présence des protons liés directement aux hétéroatomes (protons acides (fonction acide), protons phénoliques et/ou probablement des protons aminiques).

### Concernant la 1<sup>ère</sup> région 2–0,8 ppm:

- les pics qui sont compris entre **0,80 et 0,98 ppm**, sont attribuables aux protons du groupe **méthyle  $\text{CH}_3$**  terminal paraffinique d'une longue chaîne.

- le signal le plus intense à **1.2 ppm** peut être relié aux protons **méthylènes** paraffiniques ( $\text{CH}_2$  liés au groupe méthyle terminal).

- le pic résonnant à **1,97 ppm** sous forme de signal large pourrait être probablement attribuable aux  $\text{CH}_2$  naphthéniques et/ou aux protons en position béta par rapport à un hétéroatome.

Les travaux de Francioso O. et al. en 2007, ont montré que la valeur de **2 ppm** est attribuable aux protons allyliques des acides gras insaturés présentant un couplage scalaire avec les protons oléfiniques (5,2-5,4 ppm), **cette attribution peut aussi être valable dans notre cas**.

Généralement ce sont les protons du  $\text{CH}_3$  et de  $\text{CH}_2$  en position béta par rapport au cycle aromatique qui résonnent dans cette plage et qui se montrent absents dans notre spectre (attendus entre 8,5-6 ppm).

On peut noter aussi que **l'analyse quantitative** de chaque signal en RMN du  $^1\text{H}$  ne permet pas de donner des résultats fiables du fait de la présence des signaux larges et qui risquent de chevaucher certains pics.

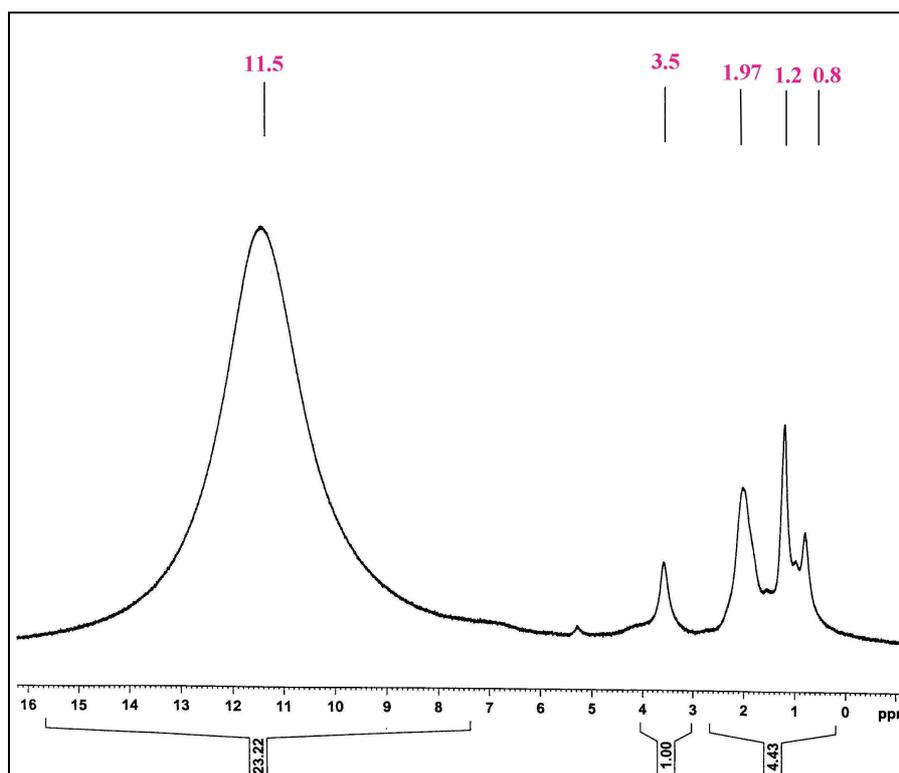


Figure 26 – Spectre RMN  $^1\text{H}$  du dépôt solide (solvant  $\text{CD}_3\text{COOD}$ )

## 2- Analyses en RMN $^{13}\text{C}$ du dépôt solide

L'échantillon des margines a été analysé par RMN du  $^{13}\text{C}$ , cependant nous n'avons pu obtenir un spectre bien résolu, nous avons essayé d'augmenter le nombre d'accumulations mais nous n'avons pu détecter que la présence de 4 pics d'intensité exploitable, d'autres sont présents mais en très faible intensité. Cela pourrait être du probablement aux propriétés ferromagnétiques de l'échantillon (présence de Fer).

Le spectre en RMN du  $^{13}\text{C}$  est donné dans la figure 27.

- La valeur du déplacement chimique à **29,02 ppm** caractérise la présence des méthylènes  $\text{CH}_2$  à l'intérieur d'une chaîne paraffinique longue ( $\text{CH}_2$  en position 4 par rapport au méthyle terminal)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_n-$

Cette valeur peut être attribuée aux  $\text{CH}_2$  d'isoprénoides si la chaîne paraffinique est substituée par un méthyle (généralement les  $\text{CH}_2$  en gamma du carbone tertiaire sortent à 30 ppm<sup>[52]</sup>. (troisième  $\text{CH}_2$  par rapport au carbone tertiaire substitué par le méthyle).

D'après les travaux de **Francioso O. et al. en 2007** sur les margines, le carbone auquel ils sont liés directement les protons méthyléniques (résonnant en  $^1\text{H}$  à 1,2 ppm) en **position gamma ou plus par rapport au C=O** carbonyle résonne entre **22 et 32 ppm**. Le carbone allylique des acides gras insaturés (2 ppm en  $^1\text{H}$ ) résonne aussi à la valeur de déplacement chimique de 30 ppm.

Pour notre part, on peut aussi caractériser le pic sortant à **29,02 ppm** dans notre spectre de la même manière que ceux rapportés dans la littérature par **Francioso O. et al. 2007**.

- Le signal du carbone quaternaire dû au groupement carbonyle ( $C=O$ ) de l'**acide carboxylique** est observé à **190,1 ppm**. (Afin d'éviter le doute concernant l'attribution du  $C=O$  de l'acide carboxylique constituant de notre échantillon par rapport au  $C=O$  du solvant utilisé l'acide acétique lors de l'enregistrement du spectre, on est amené à chercher un autre solvant où notre échantillon doit être soluble).
- Le pic de très faible intensité résonnant envers **150 ppm** permet de caractériser la présence du carbone quaternaire aromatique lié à l'alcool phénolique **Car-OH**.
- Le déplacement chimique à **44,42 ppm** peut être attribué probablement aux carbones tertiaires en jonction de 2 ou 3 cycles naphthéniques ou à la présence d'un carbone saturé porté par un atome d'azote.
- La valeur de **19,92 ppm** caractérise la présence de  $CH_2$  lié au méthyle terminal d'une chaîne longue.

En combinant les résultats de la RMN du  $^1H$  et ceux du  $^{13}C$ , on peut dire qu'on a la présence des acides gras insaturés, ceci peut être justifié par la présence des signaux très larges en RMN du  $^1H$  ainsi que la présence des chaînes alkyles insaturées très longues. La RMN du  $^{13}C$  confirme aussi la présence des chaînes alkyles et la présence du  $C=O$  de l'acide carboxylique et le **Car-OH** phénolique.

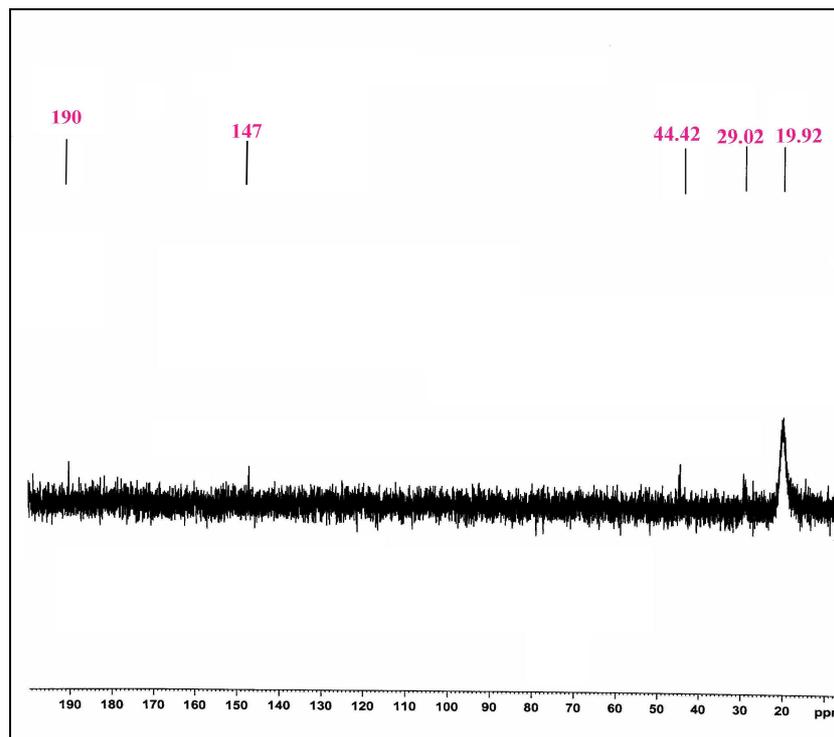


Figure 27 – Spectre RMN  $^{13}C$  du dépôt solide (solvant  $CD_3COOD$ )

## Conclusion

Dans l'ensemble de notre étude, il paraît clairement que les margines sont des effluents très acides à très forte charge saline et organique, Les valeurs de DCO et de DBO<sub>5</sub> témoignent de leur forte charge organique et surtout en polyphénols, ceci est confirmé par les analyses physico-chimiques et les analyses chromatographiques en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.

Les résultats obtenus ont montré que le traitement a permis une réduction de la charge polluante dans margines. Les margines traitées ont perdu leur acidité et sont devenues neutres, leur conductivité est au seuil de satisfaction.

Cette étude a révélé bien l'importance du traitement électrochimique des margines puisqu'elle réduit totalement leur effet indésirable sur l'environnement, d'une part par sa capacité de dégrader sous l'action du courant électrique la matière organique néfaste et d'autre part par la production de la matière solide qui paraît être eut utilisée comme fertilisant.

Ce type de traitement présente plus d'avantages que les autres traitements proposés, ces avantages peuvent être résumés comme suit :

- temps de traitement très court (maximum 2 heures du traitement),
- conditions de travail adéquates,
- faible toxicité et réduction du danger réduit des effluents gazeux générés lors du processus (pas de dégagement de mauvaises odeurs),
- facilité de contrôle du processus et le fait que l'effluent liquide obtenu est déversé directement dans le lit naturel,
- et ne nécessite pas un grand espace et de lieux appropriés pour installation.

Souvent, la mise en place de certains systèmes de gestion ou de traitement de déchets et de sous-produits d'huilerie exige des investissements et des coûts opérationnels qui ne sont pas à la portée du secteur de l'huilerie, notamment dans des installations de petite capacité. Pour cela il faut faire des études pour évaluer l'aspect économique (coût) de cette technique.

## Conclusion générale

Ce travail avait pour objectif essentiellement l'étude du traitement par élimination des composées phénoliques solubles dans la phase aqueuse des margines. Cette épuration a été réalisée par le procédé de traitement électrochimique à l'aide d'un réacteur de Grignard modifié.

Par les moyens disponibles au laboratoire, on a pu faire le suivi des paramètres physico-chimiques tels que le pH, la turbidité et la conductivité.

Des mesures faites au laboratoire de contrôle qualité des eaux de la RADEEF montrent que le traitement électrochimique des margines a un taux de réduction de la DCO et la DBO de plus de 50%.

Les analyses effectuées au CURI par chromatographie en phase gazeuse couplée avec la spectroscopie de masse a permis de faire le suivi de l'opération du traitement électrochimique.

L'identification de la présence des composés phénoliques dans les effluents étudiés a été effectuée en faisant appel aussi à la technique de résonance magnétique nucléaire et la spectroscopie infra rouge.

La mesure de la turbidité et la conductivité électrique montre que ce procédé reste une méthode efficace pour faire face au problèmes engendrées par les margines.

### **En perspectives à ce travail il est recommandé de :**

- Développer davantage l'analyse par GC-SM en utilisant d'autres techniques tout en associant l'ajout des standards,
- Appliquer d'autres techniques d'analyses telles que : l'analyse par spectroscopie UV, l'analyse par chromatographie HPLC,
- Recherche des acides gras
- Et enfin développer le protocole de dégradation et d'oxydation par voie électrochimique.

## Références bibliographiques

- [1] *Secrétariat d'Etat chargé de l'environnement*, «Propositions d'actions de lutte contre la pollution générée par les Huileries d'Olives, Cas de la Province de Taounate», **2004**
- [2] Informations sur l'huile d'olive site d'Internet : <http://www.olivier-on-line.com>
- [3] Centre d'information d'huile d'olive, site Internet : <http://www.info-huiledolive.net/>
- [4] Conseil Oléicole International, site Internet : <http://www.internationaloliveoil.org/>
- [5] Stéphane ANGLES, «L'olivier, un arbre et une culture au cœur de la Méditerranée», 113-128
- [6] Nadia BENYAHIA et Karim ZEIN, «Analyse des problèmes de l'industrie de l'huile d'olive et solutions récemment développées», **2003**, 1-8
- [7] Languedoc-Roussillon, «La culture de l'olivier dans le monde», **2006**
- [8] Hammadi CHIMI, «Technologies d'extraction d'huile d'olive et gestion de sa qualité», **2006**
- [9] *Ministère de l'Environnement Espagne*, «Prévention de la pollution dans la production d'huile d'olive», **2000**
- [10] A. LACHGUER, F. Boukhoubza1, A. Jail, A. Nejmeddine1 et L. Hassani, Université Cadi Ayyad, Faculté des Sciences Semlalia, «Impact des margines traitées par la chaux sur les caractéristiques physico-chimiques du sol», **2005**
- [11] Ahmidou OUAOUICH et Hammadi CHIMI, «Guide de producteur de l'huile d'olive», **2007**
- [12] Hamidi RIDOUN, «Pollution des effluents des huileries et des tanneries» ; Rapport de DESA 2<sup>ème</sup> année, Faculté des Sciences Dhar El Mehraz Fès, **2006**
- [13] Eric VERDIER, «Dossier de dégustation L'Huile d'olive», **2006**
- [14] G. Ranalli1, G. Alfano, M. Bahammi, C. Belli1 et G. Lustrato, «Gestion des sous-produits de la filière oléicole au Maroc», **2003**
- [15] Hammadi CHIMI, «Transfert de technologie en agriculture» (Qualité des huiles d'olive au Maroc, Enquête nationale et analyses au laboratoire), **2001**
- [16] Abdellali HAFID et k. JBILOU, «traitement des margines par voie électrochimique» (Projet de fin d'étude 2<sup>ème</sup> année, Ecole Supérieure de technologie de Fès), **2007**
- [17] *Agence du Bassin Hydraulique du Sebou (ABHS)*, «Etude de faisabilité de traitement et de valorisation des Margines-GESI-MWH», **2007**
- [18] MAROC HEBDO, *Facture écologique* site Internet : <http://www.maroc-hebdo.press.ma/MHinternet/Archives342/HTML.342/FactureEcologique.html>
- [19] Mustapha TARBOUN et Mourad LOUGHNIMI, «Traitement des effluents liquides des huileries notamment la décoloration des margines» (2<sup>ème</sup> année, Ecole Supérieure de Technologie de Fès), **2006**
- [20] Abdlali HAFID et Khalid JBILOU, «traitement des margines par voie électrochimique », Projet de fin d'étude, 2<sup>ème</sup> année, Ecole Supérieure de Technologie de Fès, **2007**

- [21] Zouhair KOUMACHI et Widad CHHEN, «Traitement des effluents des huileries – Margines-Réalisation d'un bain thermostaté», Projet de Fin d'Etude 2<sup>ème</sup> année, Ecole Supérieure de Technologies, **2008**
- [22] Pierre Besançon et al, *Agropolis*, «Alimentation méditerranéens et Santé : Actualités et perspectives», **2000**, 61-71
- [23] Oualfi OUKILI et al, *Journal Annales de Chimie*, «décoloration d'effluents liquides des huileries d'olive par des sols argileux en présence du peroxyde d'hydrogène», **2001**, 26, 45-93,
- [24] Hassan K. Obied, Danny R. Bedgood Jr, Paul D. Prenzler et Kevin Robards, *Elsevier journal*. «Chemical screening of olive biphenol extracts by hyphenated liquid Chromatography», **2007**, 603, 176-189
- [25] Jerome vial, Marie-Claire Hennion, Amadeo Fernandez-Alba et Ana Agüera, *Journal of Chromatography A*, «Use of porous graphic carbon coupled with mass detection for the analysis of polar phenolic compounds by liquid Chromatography», **2001**, 937, 21-29
- [26] Owen. R.W, Haubner. R, Mier. W, Giacosa, A, Hull, W.E, Spiegelhalder. B et Bartsch. H, *Journal Food and Chemical Toxicology*, «Isolation, structure elucidation and antioxidant potential of the major phenolic and Flavonoids compounds en brined olive drupes», **2003**, 41, 703-717
- [27] D'Alessandro, F, Marucchini. C, Minuti. L, Zadre. C et Taticchi. A, *Journal of Food Science*, «IGC/MS-SIM Analysis of phenolic compounds in olive oil waste waters», **2005**, 17, 83-88
- [28] De La Torre-Carbot, K, Jauregui. O, Gimeno. E, Castellote. A.I, Lamuela-Raventos. R.M et Lopez-Sabater. MC, *Journal of Agricultural and Food chemistry*, «Characterization and quantification of phenolic compounds in olive oils by solid-phase extraction, HPLC-DAD, and HPLC-MS/MS», **2005**, 53, 4331-4340
- [29] E. Aranda, I. Garcia-Romera, J.A. Ocampo, V. Carbone, A. Mari et A.Malorni, *Chemosphere*, «chemical characterization and effects on *Lepidium sativum* of the native and bioremediated components of dry olive mill residue», **2007**, 69, 229-239
- [30] Jamoussi. B, Bedoui. A, Hassine.B.B et Abderrabe. A, *Journal Toxicological and Environmental Chemistry*, «Analyse of phenolic compounds occurring in olive oil mill wastewaters by GC-MS», **2005**, 87, 45-53
- [31] Priego-capote, Ruiz Jimenez et Lague De Castro, M.D, *Journal of chromatography A*, «Fast separation and determination of phenolic compounds by capillary electrophoresis-diode array detection application to the characterisation of alperujo after ultrasound assisted extraction», **2004**, 1045, 239-246
- [32] S'Habou, R, Zairi et Ben Dhia. H, *Environmental Technology*, «Characterisation and environmental impacts of olive oil wastewater disposal», **2005**, 26, 35-45 (11)
- [33] DAGGA F. ABU et BÖHMER B., Hazardous olive-mill wastewater problem and solution site Internet: <http://www.euro-arab.com/studies/english/water/02-0015/02-0015-1.html>
- [34] Diana GHATTAS, «Valorisation des margines par digestion anaérobie», Mémoire de Diplôme d'Etudes Approfondies (DEA), Agence universitaire de la francophonie (AUF), Bureau Moyen- Orient, **2004**

- [35] Brenes, M, Romero.C, Garcia.A, Hidalgo.F.J et Ruiz-Mendez. M.V, *Journal Of Agricultural and Food Chemistry*, «Phenolic compounds in olive intended for refining: Formation of 4-ethyphenol during olive paste storage», **2004**, 52, 8177-8181
- [36] Foutlane, A, Saadallah. M, Echihabi. L et Bouchich. L, *Eastern Mediterranean Health Journal*, « Pollution by wastewater for olive mills and drinking-waster production. Case study of river Sebou in morocco», **2002**, 8, 129-140
- [37] Mantzavinos, D et Kalogerakis, N, *Environment Intarnational*, «Treatment of olive mill effluents: part I. Organic degradation by chemical and biological processes- An overview», **2005**, 31, 289-295
- [38] H. El Hajjouji, N. Fakharedine, G. Ait Baddi, P.Winterton, J.C.Revel et M.Hafidi, «Treatment of olive mill wastewater by aerobic biodegradation: An analytical study using gel permeation chromatography, ultraviolet-visible Fourier transforms infrared spectroscopy», **2007**
- [39] CHARMANI, «Etude et possibilité de traitement physico-chimique des margines des huileries d'olive du Maroc», Mémoire d'Ingénieur d'Etat, Rabat, Maroc, **1994**
- [40] Aktas, E. S, Imre. S et Ersoy. L, *Water Research*, «characterization and lime treatment of olive wastewater », **2001**, 35, 2336-2340
- [31] Macro PANIZZA et all, «olive oil wastewater treatment by electrochemical oxidation», **2007**
- [42] P, LONGHI et all, «Electrochemical treatment of olive oil mill wastewater»  
Site Internet: [www.chimica-analitic.unito.it](http://www.chimica-analitic.unito.it)
- [43] Bentivenga, G, D'Auria, M, Emanuele, L et Racioppi, R,*Rivista Italiana delle Sostanze Grasse*, « Oxidative degradation of olive oil mill waste water», **2006**, 83, 158-161
- [44] Marcel CADILLON et Jean-Claude LACASSIN, «La valorisation agronomique des margines», **2002**
- [45] Brochure du Comité Economique Agricole de l'olivier, «La fertilisation à base des margines», **1992**
- [36] F.Z. El Hassani et all, «Effet de l'épandage des margines sur le rendement d'une culture de Maïs et sur les abondance de certains microbiens du sol», **2005**
- [47] SANSOUCY R, Utilisation des sous-produits de l'olivier en alimentation animale dans le bassin Méditerranéen, FAO, Rome, **1984**
- [48] EL Hajjouji H., Fakharedine N., Ait Baddi G., Winterton P., Bailly J. R., Revel J.C. et Hafidi M.; *Bioresource Technology*; **2007**, 98 (18), p ; 3513-20.
- [49] EL Hajjouji H., Barje F., Pinelli E., Bailly J. R., Richard C., Winterton P., Revel J.C., et Hafidi M.; *Bioresource Technology*; **2008** (sous presse).
- [50] Boukir A., Guiliano M., Asia L. et Mille G., *Analisis*, **1998**, 26, 358-64.
- [51] Francioso O., Ferrari E., Saladini M., Montecchio D., Gioacchini P. et Ciavatta C.; *J. Hazardous Materials*, **2007**, 149 (2), 408-417.
- [52] Hasan M. U., Ali M. F. et Bukhari A.; *Fuel*, **1983**, 62 (5), 518-23.