

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE

SCIENTIFIQUE



UNIVERSITÉ SALAH BOUBNIDER, CONSTANTINE 03
FACULTÉ DE GÉNIE DES PROCÉDÉS
DÉPARTEMENT DE GÉNIE DES PROCÉDÉS DE L'ENVIRONNEMENT

N° d'ordre :... ..

Série :... ..

Mémoire

PRÉSENTÉ POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE MASTER
EN GÉNIE DES PROCÉDÉS
OPTION : GÉNIE DES PROCÉDÉ DE L'ENVIRONNEMENT

AMÉLIORATION DE LA DIGESTION ANAÉROBIE DES MARGINES D'OLIVES PAR PRÉTRAITEMENT THERMIQUE

Présenté par :

M^{elle} : Abed Dounia

M^{me} : Agabi Meriem

Dirigé par :

D^r Bani Khireddine

Session : Juillet

2018-2019

Remerciements

Comme c'est difficile de trouver les mots exacts qui expriment nos profonds sentiments de gratitude envers les personnes qui étaient à nos côtés pour nous aider à surmonter tous les obstacles et à mener à bien ce travail. Ce n'est que justice de leur écrire cette page.

Ainsi, nous tenons à exprimer nos très vives reconnaissances à l'égard de notre encadrante Bani Khireddine, maitre de conférences au département de génie des procédés de l'environnement de l'université de Constantine 3, pour ses conseils, ses encouragements, sa disponibilité et son soutien tout au long de cette année. Les mots nous manquent pour la remercier de nous avoir motivé et de nous avoir laissé la liberté nécessaire à l'accomplissement de notre travail.

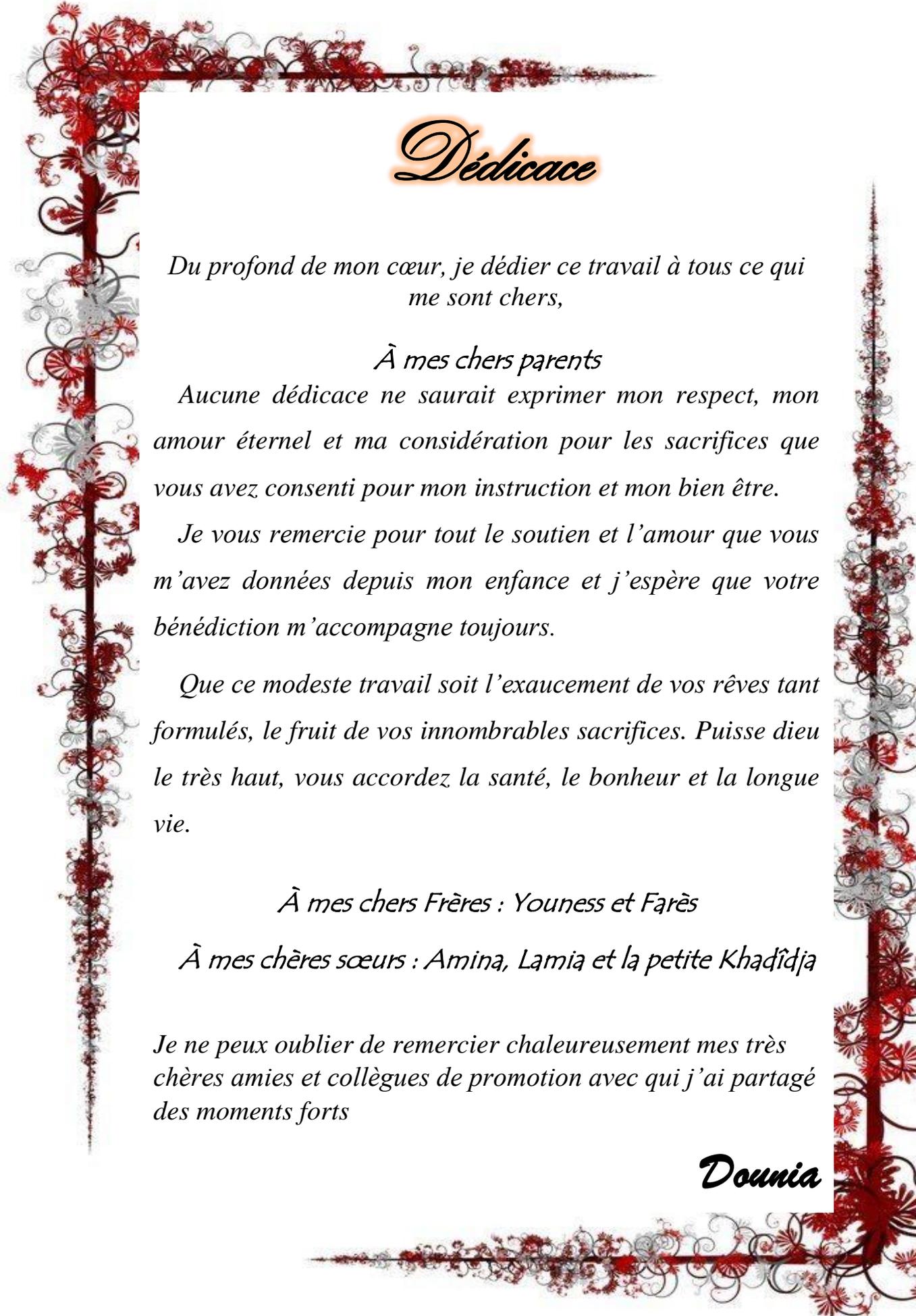
Nous adressons nos remerciements aux membres du jury pour avoir bien voulu examiner et juger ce travail.

Nos profonds remerciements et gratitude vont aussi aux ingénieurs du laboratoire de notre faculté sans oublier le chef de département et les ingénieurs du laboratoire de l'école polytechnique de Constantine, de nous avoir permis d'accéder à leurs laboratoires et d'utiliser leurs matériels.

Enfin, Merci à tous ceux qui nous ont aidé en nous accordant leurs temps, leurs encouragements et leurs savoirs.

*Thank
you*





Dédicace

Du profond de mon cœur, je dédie ce travail à tous ce qui me sont chers,

À mes chers parents

Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices que vous avez consenti pour mon instruction et mon bien être.

Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous m'avez données depuis mon enfance et j'espère que votre bénédiction m'accompagne toujours.

Que ce modeste travail soit l'exaucement de vos rêves tant formulés, le fruit de vos innombrables sacrifices. Puisse dieu le très haut, vous accordez la santé, le bonheur et la longue vie.

À mes chers Frères : Youness et Farès

À mes chères sœurs : Amina, Lamia et la petite Khaïdja

Je ne peux oublier de remercier chaleureusement mes très chères amies et collègues de promotion avec qui j'ai partagé des moments forts

Dounia





Dédicace

Je dédie ce mémoire

*Pour la lumière qui éclairé mon chemin **ma mère** pour
leur encouragement, leur amour, leur prière et l'aide qu'ils
m'ont apporté.*

A mon marie et ma fille princesse

A tout ma famille

A mes chère amis Rawnak, Djihanne, Hanane et F. Zohra

A tous mes camarades et a tous ceux qui aiment

Et tous qui m'a aidé à accomplir ce travail

Meriem



Résumé

La margine est un sous-produit agricole obtenue par centrifugation ou sédimentation de l'huile après le pressage de l'olive. Elle est généralement déversée dans la nature en l'état liquide. Ce qui engendre un impact négatif sur l'environnement dû à son pouvoir d'inhiber le développement des plantes et de certains microorganismes. Dans ce contexte, cette étude a pour but de valoriser ce sous-produit en utilisant un prétraitement thermique sur la solubilité de ce dernier (substrat), et de vérifier la biodégradabilité en phase mésophile et thermophile.

Les températures choisies pour le prétraitement sont 100°C, 120°C et 170°C pendant 30 *min* en considérant la température de la margine sans prétraitement égale à 20°C. Les boues sont prises de la station d'épuration des eaux usées d'Oued Athmania de Mila.

La caractérisation effectuée aux températures retenues montre que la margine était très riche en matière organique de l'ordre de 23.07g/l en termes de DCO soluble, cette solubilité augmente toute en augmentant la température de prétraitement jusqu'à la température égale à 120°C. Elle atteint la valeur 46g/l et un ratio DCO_S/DCO_T égale à 93% à 95% cette solubilité a favorisé la production spécifique en méthane jusqu'à la température 120°C aussi bien en phase mésophile qu'en phase thermophile et atteint la valeur maximale égale à 400ml/gTVS en phase mésophile, avec une amélioration en méthane de 2.5 fois supérieures à celui des échantillons non traités pour le teste de température égale à 120°C en mésophile. En thermophile elle est 6 à 8.7 fois supérieure à celle du substrat non prétraité.

Mots clés : Margines, Solubilité, Biodégradabilité, Prétraitement thermique et Méthane

Abstract

Margin is an agricultural by-product obtained by centrifugation or sedimentation of the oil after pressing the olive. It is usually dumped in nature as is. This has a negative impact on the environment due to its ability to inhibit the development of plants and certain microorganisms. In this context, this study aims to valorize this by-product by using a thermal pretreatment on the solubility of the latter (substrate), and to check the biodegradability in the mesophilic and thermophilic phase.

The temperatures chosen for pretreatment are 100 °C, 120 °C and 170 °C for 30 *min* considering the temperature of the vegetable water without pretreatment equal to 20 °C. The sludge is taken from the wastewater treatment plant of Oued Athmania Mila.

The characterization carried out at the selected temperatures shows that the vegetable water is very rich in organic matter of the order of 23.07 *g/l* in terms of soluble COD, this solubility increases while increasing the pretreatment temperature up to the temperature equal to 120 °C. It reaches the value 46 *g / l* and a *DCOS / DCOT* ratio equal to 93% to 95% this solubility has favored the specific production of methane up to the temperature 120 °C. both in the mesophilic phase and in the thermophilic phase and reaches the maximum value equal to 400 *ml / gTVS* in the mesophilic phase, with a methane improvement of 2.5 times higher than that of the untreated samples for the mesophilic temperature test of 120 °C. In thermophilic it is 6 to 8.7 times higher than that of the untreated substrate.

Keywords: Margins, Solubility, Biodegradability, Thermal pre-treatment and Methane.

ملخص

النفايات السائلة لمعاصر الزيتون (المارجين) هو منتج ثانوي زراعي يتم الحصول عليه عن طريق الطرد المركزي أو ترسيب الزيت بعد عمليات الضغط على الزيتون. عادة ما يتم إلغاؤه في الطبيعة كما هو، الشيء الذي له تأثير سلبي على البيئة بسبب قدرته على تثبيط تطور النباتات وبعض الكائنات الحية الدقيقة.

في هذا السياق، تهدف هذه الدراسة إلى تقييم هذا المنتج الثانوي عن طريق استخدام المعالجة الحرارية على قابلية ذوبان هذا الأخير في الطور الحراري المتوسط والعالي. درجات الحرارة المختارة للمعالجة هي 100 درجة مئوية، 120 درجة مئوية و170 درجة مئوية لمدة 30 دقيقة مع الأخذ بعين الاعتبار درجة حرارة فضلات الزيتون دون معالجة مسبقة (20 درجة مئوية)، حيث أن الحمأة مأخوذة من محطة معالجة مياه الصرف الصحي بواد العثمانية ولاية ميلة.

يوضح التوصيف المنفذ في درجات الحرارة المحددة أن المارجين غني جدًا بالمواد العضوية التي تبلغ 23.07 غ / لتر من حيث الطلب الكيميائي للأوكسجين الخاص بالذوبان، ويزداد هذا الذوبان مع زيادة درجة حرارة المعالجة حتى درجة حرارة تساوي 120 درجة مئوية حيث تصل إلى قيمة 46 غ / لتر ونسبة $DCOS / DCOT$ تساوي 93٪ إلى 95٪، هذه النسبة من الذوبان لإنتاج الميثان تكون أفضل في درجة حرارة تساوي 120 درجة مئوية في طور الميزوفيليك مقارنة بطور الترموفيليك حيث تصل هذه النسبة في طور الميزوفيليك إلى $400ml/gTVS$ ، مع تحسن إنتاج الميثان بقيمة أعلى مرتين ونصف من العينات الغير المعالجة عند درجة حرارة 120 درجة مئوية في طور الميزوفيليك. أما بالنسبة لطور الترموفيليك فتحسن الإنتاج يكون من 6 إلى 8.7 مرات أعلى من المارجين الغير المعالجة.

كلمات البحث الرئيسية:

النفايات السائلة لمعاصر الزيتون (المارجين)، الذوبان، المعالجة الحرارية، التحليل البيولوجي والميثان.

Sommaire

Remerciement

Dédicace

Liste des tableaux

La liste des figures

La liste des abréviations

1 Introduction etroblématique----- **ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.**

Chapitre 1 : la digestion anaérobie

1 Introduction-----5

2 La digestion anaérobie-----5

2.1 Qu'est-ce que la digestion anaérobie ? -----5

2.2 Historique-----6

2.3 Les étapes de la digestion anaérobie-----7

2.3.1 L'hydrolyse----- 8

2.3.2 L'acidogenèse ----- 9

2.3.3 L'acétogenèse ----- 9

2.3.4 La Méthanogène ----- 10

2.4 Avantages et inconvénients de la digestion anaérobie ----- **11**

2.4.1 Les avantages ----- 11

2.4.2 Les inconvénients----- 11

2.5 Caractéristiques physico-chimique et facteurs influençant la digestion anaérobie----- 12

2.5.1 La température ----- 12

2.5.2 pH----- 13

Sommaire

Remerciement

Dédicace

Liste des tableaux

La liste des figures

La liste des abréviations

1 Introduction et problématique -----1

Chapitre 1 : la digestion anaérobie

1 Introduction-----5

2 La digestion anaérobie -----5

2.1 Qu'est-ce que la digestion anaérobie ? -----5

2.2 Historique-----6

2.3 Les étapes de la digestion anaérobie-----7

2.3.1 L'hydrolyse----- 8

2.3.2 L'acidogenèse ----- 9

2.3.3 L'acétogenèse ----- 9

2.3.4 La Méthanogène ----- 10

2.4 Avantages et inconvénients de la digestion anaérobie ----- 11

2.4.1 Les avantages ----- 11

2.4.2 Les inconvénients----- 11

2.5 Caractéristiques physico-chimique et facteurs influençant la digestion anaérobie----- 12

2.5.1 La température ----- 12

2.5.2 pH----- 13

2.5.3 Le temps de rétention hydraulique "TRH" -----	13
2.5.4 Les besoins en nutriments -----	13
2.5.5 La nature des boues à digérer -----	13
2.5.6 Principaux inhibiteurs -----	14
2.5.7 L'agitation : -----	14
2.5.8 Les présence toxique de l'inhibiteur -----	14
2.5.9 Le sulfite -----	14
.3 CONCLUSION -----	15

Chapitre 2 : Les margines d'olive

1 Introduction-----	17
1.1 Origine de l'olivier -----	17
1.2 L'oléiculture en Algérie -----	17
1.3 L'olivier-----	18
1.4 Structure de l'olive -----	18
1.5 Les olives -----	19
1.6 Le système d'extraction d'huile -----	20
2 Les sous-produits de l'oléiculture-----	21
2.1 Les margine -----	21
2.1.1.1 Caractérisation physico-chimique et microbiologique des margines-----	21
2.1.1.2 Caractérisation microbiologiques -----	22
2.1.2 Nuisance des margines sur l'environnement-----	22
2.1.2.1 La pollution de l'air -----	22
2.1.2.2 La pollution des eaux -----	23
2.1.2.3 La pollution du sol -----	23

2.2 Les grignons d'olive -----	23
2.2.1 Composition physico-chimique du grignon d'olive -----	24
3 conclusion -----	24

Chapitre 3 : Processus de prétraitement des margines

1 Introduction-----	27
2 Les différents types de prétraitement des margines -----	27
2.1 Prétraitements physiques -----	29
2.1.1 Processus thermiques -----	29
2.1.2 Techniques membranaires-----	30
2.2 Prétraitements chimiques-----	30
2.2.1 Coagulation-floculation-----	30
2.2.2 Électrocoagulation-----	31
2.2.3 Adsorption-----	31
2.3 Prétraitements biologiques -----	31
2.3.1 Traitements aérobies -----	31
2.3.2 Traitement anaérobie-----	32
2.4 Prétraitements combinés-----	32
3 Le traitement thermique pour améliorer les performances de digestion anaerobies -----	32
3.1 Principe -----	32
3.2 Modification des propriétés des boues -----	33
3.2.1 Modification des propriétés chimiques des boues -----	33

3.2.2 Modification des propriétés physiques de la boue -----	33
3.3 Effet de prétraitement thermique sur la biodégradabilité des boues -----	34
4 Conclusion-----	34

Chapitre 4 : Matériels et méthodes

1 Intrduction -----	36
2 Protocole de mesure de la biodegradation anaerobie -----	36
2.1 L'origine des boues utilisées -----	36
2.2 Caractéristiques des boues -----	36
2.3 L'origine du substrat -----	37
2.4 Caractéristiques du substrat -----	37
3 Protocole Operatoire De Pretraitement -----	37
3.1 Préparation du substrat au prétraitement thermique adaptation et broyage ----	37
3.2 Prétraitement du substrat (la margine)-----	38
3.3 Protocoles de mesure de la biodégradation anaérobie-----	39
3.1.1 Composition de la solution nutritive -----	39
3.1.2 Nomenclature des réacteurs prétraites -----	41
4 Les methodes analytiques -----	41
4.1 Dosage des matières sèches (TS) et des matières volatiles (TVS) -----	41
4.2 Matières en suspension MES -----	43
4.3 Dosage du TA et TAC -----	44
4.4 La détermination des acides gras volatils (AGV) -----	44

4.5 Détermination de la DCO -----	45
4.6 Détermination de la composition du biogaz -----	46

Chapitre 5 : Résultats et discussions

1 Introduction-----	48
2 Rappel bibliographique -----	48
3 Methodologie-----	49
4 Effet du pretraitement thermique sur les parametres physicochimiques du rejet margine avant incubation -----	49
4.1 Effet du prétraitement sur le pH-----	50
4.2 Effet du prétraitement sur le TA et TAC et AGV-----	51
4.3 Effet du prétraitement sur les TS et TVS-----	52
4.4 Effet du prétraitement sur la Solubilisation de la matière MES/MS et MVS/MES -----	52
4.5 Effet du traitement sur la DCO soluble et totale-----	53
4.6 Conclusion de la solubilité -----	54
5 Effet du Pretraitement sur la biodegradation anaerobie de la margine apres incubation -----	55
5.1 Phase mésophile-----	55
5.1.1 Variation du volume cumulé en biogaz-----	55
5.1.2 Amélioration de la production en méthane pour chaque test de prétraitement -----	58
5.2 Caractéristiques de la phase liquide après incubation-----	58
5.2.1 Variation du pH-----	59

5.2.2 Variation TA et TAC-----	59
5.2.3 Rendement d'élimination de la DCO soluble et de la DCO totale-----	60
6 Phase thermophile -----	61
6.1 Influence de prétraitement sur la biodégradation anaérobie de la margine après incubation -----	61
6.1.1 Variation du volume cumulé en biogaz-----	61
6.1.2 Variation du volume cumulé en CH ₄ -----	62
6.1.3 Amélioration production en méthane pour chaque test de prétraitement -----	62
6.1.4 Effet du prétraitement sur le pH -----	64
6.1.5 Variation TA et TAC-----	64
6.1.6 Le rendement d'élimination de la matière solide (TS) et la matière solide volatile (TVS) -----	64
6.1.7 Le rendement d'élimination de la DCO _t et la DCO _s -----	65
7 Conclusion-----	65

Liste des figures

1.1	Principes de la digestion anaérobie.	6
1.2	Différentes étapes de la digestion anaérobie.	8
2.1	Structure de l'olive.	18
2.2	Processus d'extraction de l'huile d'olive.	21
3.1	Les principaux procédés de traitement des margines.	28
4.1	Un broyeur traditionnel.	37
4.2	La margine après broyage.	37
4.3	Prétraitement thermiques .	38
4.4	Réacteur batch utilisé.	38
4.5	Enceinte thermique.	40
4.6	Les différentes étapes pour déterminer les TS.	41
4.7	Fourre.	42
4.8	Dessiccateur.	42
4.9	différentes étapes pour déterminer les MES	42
4.10	Appareillage de mesure de TA et TAC	43
4.11	Bloc chauffant	45
4.12	Spectrophotométrie	45
4.13	Les étapes de détermination de la composition de biogaz.	45
4.14	Dispositif pour mesurée le biogaz.	46
5.1	Evaluation de pH en fonction de la T° de prétraitement.	50
5.2	Évaluation des AGV en fonction de la T° de prétraitement.	51
5.3	Effet du prétraitement sur la solubilisation de la matière MES/MS et MVS/MES.	53
5.4	Evolution de La DCO _t .	53
5.5	Evolution de la DCO _s .	53
5.6	Evaluation du ratio DCO _s /DCO _t .	55
5.7	Evaluation du degré de la solubilisation.	55
5.8	Volume spécifique cumulé en biogaz produit pour différente T° de prétraitement.	56
5.9	Volume cumulé spécifique en méthane.	57
5.10	Composition en méthane.	57
5.11	Amélioration de la production en méthane.	58
5.12	Rendement d'élimination en TS.	60
5.13	Rendement d'élimination en TVS.	60
5.14	Rendement d'élimination de la DCO _s .	61
5.15	Rendement d'élimination de la DCO _t .	61
5.16	Production de biogaz par la margine après le prétraitement thermique.	61
5.17	Volume cumulé spécifique en méthane.	62
5.18	Composition en méthane.	62
5.19	Amélioration de la production en méthane.	63
5.20	Rendement d'élimination en TS.	64
5.21	Rendement d'élimination en TVS.	64
5.22	Rendement d'élimination en DCO _t .	65
5.23	Rendement d'élimination en DCO _s .	65

Liste des tableaux

1.1	Avantages de la méthanisation	11
2.1	Composition physico-chimique du grignon d'olive (Valeur en poids	24
4.1	Caractéristiques de la boue	36
4.2	Caractéristiques du substrat	37
4.3	Composition de la solution en	39
4.4	Nomenclature de réacteurs prétraité en phase	40
4.5	Nomenclature de réacteurs prétraité en phase thermophile	40
5.1	Performances du traitement	48
5.2	Effet du prétraitement thermique sur les paramètres physicochimiques de la	50
5.3	Effet du prétraitement sur le TA et TAC et	51
5.4	Effet du prétraitement sur les TS et TVS	52
5.5	Effet du prétraitement sur la Solubilisation de la matière MES/MS et MVS/MES	52
5.6	Effet du prétraitement sur le ratio et degré de	54
5.7	Caractérisation de la phase liquide des différents réacteurs après l'incubation de phase	59
5.8	Caractéristiques de la phase liquide des différents réacteurs après incubation en phase	63

Glossaire des acronymes

- **AGV** : acide gras volatils
- **BMP** : mesure du potentiel méthane biochimique
- **MO** : matière organique
- **STEP** : station d'épuration des eaux usées
- **DCO** : demande chimique en oxygène
- **DCO_s** : demande chimique en oxygène soluble
- **DCO_T** : demande chimique en oxygène total
- **DCO_{S0}** : demande chimique en oxygène soluble de l'échantillon non traité
- **DCO_{P0}** : demande chimique en oxygène particulaire de l'échantillon non traité
- **TS** : solides totaux
- **TVS** : solides volatils
- **MES** : matière en suspension
- **MVS** : matière volatile (ou organique) en suspension
- **MM** : matières minérales
- **MS** : Matière sèche
- **TA** : alcalinité partielle
- **TAC** : alcalinité totale
- **TA_{pH=6}** : alcalinité totale à pH 6
- **TAC_{pH=4}** : alcalinité totale à pH 4

Introduction

Générale



1. INTRODUCTION ET ROBLÉMATIQUE :

L'environnement est avant tout le lieu où chacun de nous vit et le développement est ce que nous essayons de faire pour améliorer notre sort à l'intérieur de ce même lieu, les deux sont inséparables. Sa protection ainsi que la maîtrise de l'énergie sont l'un des piliers du développement durable, qui constitue un enjeu majeur pour l'avenir de l'homme et de la planète. Face à cela, la dégradation de l'environnement et les changements climatiques affecteront l'humanité. L'Algérie est l'un des pays qui accorde beaucoup d'importance à l'environnement durable, lequel figure parmi les priorités de son plan de développement économique et social [1].

La volonté algérienne de s'engager en faveur de l'énergie renouvelable paraît donc clairement envisagée. Les principales formes d'énergie renouvelables sont l'énergie solaire, l'énergie éolienne et l'énergie issue de la biomasse. Parmi les opportunités de substitution les plus pertinentes en Algérie, la biomasse générée annuellement par l'oliveraie algérienne est citée comme une source énergétique renouvelable disponible pour la production éventuelle d'énergie de biogaz suite à une fermentation anaérobique de ses déchets, pouvant représenter ainsi des avantages aussi bien environnementaux qu'économiques [2].

C'est dans ce cadre que ce travail met l'accent sur la valorisation des sous-produits de l'industrie oléicole, en particulier. En effet, l'extraction de l'huile dans les huileries algériennes génère d'importantes quantités de sous-produits. Il s'agit essentiellement de margines (*Liquides*) et des grignons (*Pâteux*). En effet, 100 kg d'olive produisent en moyenne 35 kg de grignons et 100 l de margines. [3]

Les margines rejets liquides issus de la production d'huile d'olive, sont rejetés dans les rivières ou les égouts. En conséquence, ces effluents posent de sérieux problèmes pour l'écosystème aquatique à cause de leur contenu en composés phénoliques solubles dans sa phase aqueuse. Ces composés aromatiques colmatent le sol, asphyxient et inhibent la croissance des organismes vivants. Les margines sont bien plus nuisibles que les eaux usées urbaines. Plusieurs traitements de dépollution de ces eaux ont été testés, mais l'effet antioxydant reste le facteur limitant dans ces traitements [4].

Afin de répondre à ces contraintes environnementales, les procédés de traitement physicochimiques et biologiques des effluents se sont généralisés. À l'heure actuelle,



Introduction générale

l'épuration des effluents est principalement réalisée à l'aide de procédés biologiques (boues activées). Ceci conduit à la production d'un déchet, en quantité fortement croissante devenu problématique : les boues d'épuration. Longtemps considéré comme une filière secondaire au traitement de l'eau, le traitement des boues représente depuis quelques années un réel enjeu environnemental, économique et social.

Il devient donc nécessaire de trouver des traitements plus performants permettant de réduire davantage la production de boues, tout en assurant la qualité des boues. Parmi les différents scénarios existants, le plus intéressant, selon [5], semble être un couplage entre une digestion anaérobie et une valorisation agricole. Ce couplage serait le procédé le moins agressif vis à vis de l'environnement (analyse du cycle de vie).

En effet, la digestion anaérobie est un procédé connu pour stabiliser les boues (réduction d'environ 50% de la quantité de boues), tout en produisant un biogaz (essentiellement du méthane et du dioxyde de carbone) valorisable sous forme d'énergie. Cependant, dans le cadre de la digestion de boues d'épuration, l'étape limitante de la digestion anaérobie est l'hydrolyse enzymatique permettant de réduire les polymères en monomères simples facilement dégradables [6, 7].

Il existe différentes techniques physico-chimiques de lyse cellulaire [8]. Ces techniques peuvent être basées sur des traitements mécaniques (ultrasons, broyage, haute pression), oxydatifs (ozone, peroxyde d'hydrogène), chimiques (ajout d'acides ou de produits alcalins) ou thermique.

C'est dans cette optique que s'inscrit la présente étude. Il s'agit d'étudier la valorisation et la quantification des effets du prétraitement thermique sur la biodégradabilité des margines d'olives, afin d'obtenir un volume maximal du biogaz et en méthane. Ce prétraitement est dédié à l'étude de comportement thermique des margines d'olives réalisé dans des réacteurs batch au laboratoire afin de connaître les domaines de température dans lesquels se solubilisent ces échantillons ainsi que les principales teneurs en polluants émis dans les gaz résultants de combustion (monoxyde de carbone, dioxyde de carbone, composés organiques volatils).



2. ORGANISATION DU MÉMOIRE :

Ce manuscrit est organisé en cinq chapitres :

- ♦ Le premier chapitre consiste en une étude bibliographique présentant le processus de la digestion anaérobie ainsi que les aspects génériques les plus importants.
- ♦ Le deuxième chapitre parle de la composition physico-chimique des margines, ses caractéristiques ainsi que son impact sur l'environnement.
- ♦ Le troisième chapitre traite les effets de prétraitement, principalement le prétraitement thermique.
- ♦ Le quatrième chapitre est consacré aux matériels et méthodes employés dans cette étude et en particulier le réacteur en batch utilisé au laboratoire, en considérant les différents paramètres à mesurer (*pH*, *TA* à *pH=4* et *TAC* à *pH=6*, *DCO*, *TS*, *TVS*, *MES*, volume du Biogaz et sa composition en méthane).
- ♦ Le cinquième et le dernier chapitre explore les résultats expérimentaux au regard du prétraitement vis à vis de la solubilité et la biodégradabilité en considérant la phase mésophile et thermophile. Ainsi les principaux résultats obtenus au cours de cette étude sont synthétisés dans la conclusion de ce mémoire, qui ouvre la discussion sur les perspectives de ce travail.

Chapitre 1

La digestion anaérobie





1. INTRODUCTION

La digestion anaérobie est un processus naturel par lequel la matière organique est transformée en un biogaz qui contient environ 2/3 de méthane et 1/3 de dioxyde de carbone. [3]. Elle résulte de l'activité d'un écosystème microbien anaérobie complexe. Le biogaz est une source d'énergie qui peut être utilisée directement en remplacement du gaz naturel, pour produire de la chaleur et de l'électricité par cogénération ou encore comme carburant pour véhicules. Ainsi, la domestication par l'homme de ce processus naturel permet de traiter les eaux usées et les déchets tout en récupérant une source d'énergie renouvelable. La récupération de ce biogaz qui peut être émis lors de la dégradation naturelle de la matière organique contribue également à réduire les émissions de gaz à effet de serre auxquelles le méthane contribue fortement. Après une présentation des principes généraux de la digestion anaérobie et des principaux paramètres de fonctionnement, ce chapitre s'intéressera aux différentes technologies existantes et à leur domaine d'application.

2. LA DIGESTION ANAÉROBIE

2.1 Qu'est-ce que la digestion anaérobie ?

La digestion anaérobie (dite aussi biométhanisation ou méthanisation) est le processus naturel par lequel la matière organique est transformée en gaz par l'action de microorganismes en l'absence d'oxygène. En absence d'oxygène, la dégradation de la matière organique permet d'obtenir :

- ♦ Un digestat : un produit humide et riche en matière organique.
- ♦ Du biogaz : un mélange gazeux composé d'environ 50 % à 70 % de méthane (CH_4), de 20 % à 50 % de gaz carbonique (CO_2) et de quelques gaz traces (NH_3 , N_2 , H_2S). Ce biogaz obtenu est considéré comme une source d'énergie renouvelable car il peut être utilisé de diverses manières : sous la forme d'un combustible pour produire de l'électricité et/ou de la chaleur ou être directement injecté dans le réseau de gaz naturel ou sous la forme d'un carburant : le biométhane. Le Biogaz permet un double



bénéfice en valorisant les déchets organiques et en produisant également de l'énergie. (Figure 1.1)

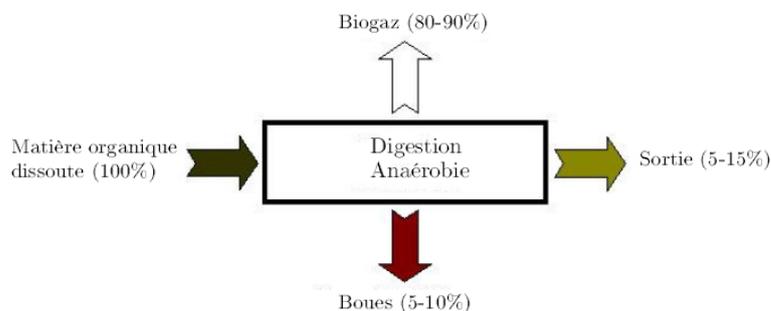


Figure 1.1 : Principes de la digestion anaérobie.

2.2 Historique

La découverte de la méthanisation remonte à 1776 lorsque A. Volta¹, durant une de ses promenades, observa que du gaz se libérait d'un marais. Après avoir étudié ce phénomène et fait plusieurs expériences, il mit en évidence que le gaz des marais était inflammable. Un peu plus tard en 1787, A. L. Lavoisier² lui donna le nom de "*gas hydrogenium carbonatrum*", mais le terme de méthane fut proposé en 1865 et confirmé en 1892 par un congrès international de nomenclature chimique. Pendant ce temps, la présence de ce gaz est mise en évidence dans d'autres milieux (dont le fumier) et son origine est attribuée à l'activité microbienne. Celle-ci se développe dans des milieux anaérobies naturels :

- ♦ Le gaz des marais qui contient une forte proportion de méthane provient de la décomposition des déchets organiques végétaux des marécages. Cette décomposition se déroule également dans les lacs et les rizières.
- ♦ Les sols des zones humides tels que les forêts tropicales, la toundra et les tourbières participent aussi à la production du méthane atmosphérique.
- ♦ Les processus de digestion des animaux libèrent du méthane, (Les ruminants et les termites sont la source d'une quantité importante de gaz).

¹Le comte Alessandro Giuseppe Antonio Anastasio Volta, né à Côme le 18 février 1745 et mort dans cette même ville le 5 mars 1827, est un physicien et chimiste lombard. Il est connu pour ses travaux sur l'électricité et pour l'invention de la première pile électrique, appelée pile voltaïque¹. Son nom est à l'origine de l'unité de tension électrique.

²Antoine Laurent de Lavoisier, ci-devant de Lavoisier, né le 26 août 1743 à Paris et guillotiné le 8 mai 1794 à Paris, est un chimiste, philosophe et économiste français, souvent présenté comme le père de la chimie moderne.



- ♦ Les phénomènes anaérobies qui se déroulent dans les sédiments marins sont responsables d'une partie du méthane dissous dans l'eau de mer.

À la fin du 19^{ème} siècle (1895), la première installation produisant du méthane voit le jour à *Exeter* en Grande-Bretagne, elle permet l'éclairage des rues de la ville. En France, les plus anciens digesteurs sont probablement ceux de la station d'épuration de *Seine-Aval*, à *Achères*. Certains, toujours en service, datent de 1940. Les tensions sur l'énergie liées aux chocs pétroliers des années 1975-1985 lui donnent un nouvel essor comme toutes les formes d'énergie renouvelables qui ont reçu ces dernières années une attention considérable.

Un des développements scientifiques le plus significatif en biogaz agricole a eu lieu dans les années trente quand *Buswell* [9] fait une expérience élémentaire sur la digestion du fumier, associée à plusieurs types possibles de déchets organiques.

La première unité de digestion est construite dans une colonie de lépreux à Bombay, Inde en 1859 [10]. Puis en 1938, *Isman* et *Ducellier* [11] construisent en Algérie la première installation de biogaz agricole utilisant des déchets solides.

Vers la fin de la seconde guerre mondiale quand le pétrole est peu disponible, la digestion anaérobie de lisier et de boues de station d'épuration devient de nouveau assez populaire. Par la suite, le faible coût des produits pétroliers et la faible promotion des moteurs à gaz pour produire de l'électricité et du carburant [12] n'ont pas permis un développement de la méthanisation agricole.

2.3 Les étapes de la digestion anaérobie

On distingue généralement, quatre étapes successives dans la digestion anaérobie comme le montre la figure 1.2 : l'hydrolyse, l'acidogénèse, l'acétogénèse et la méthanogénèse [13]. Ces processus font appel à un ensemble de micro-organismes interdépendants, aux métabolismes particuliers et spécifiques (pH, température, sensibilité à des composés particuliers, etc.), classés dans trois groupes à savoir :

- Les bactéries hydrolytiques et fermentatives (hydrolyse et acidogénèse).
- Les bactéries acétogènes (acétogénèse).
- Les archées méthanogènes acétoclastes ou hydrogénophiles (méthanogénèse).



Les quatre phases de la méthanisation sont étroitement liées, mais présentent des cinétiques de réaction différentes. Les voies de formation du méthane sont les voies acétoclastes et hydrogénophiles qui contribuent respectivement à 70% et 30% de la production.

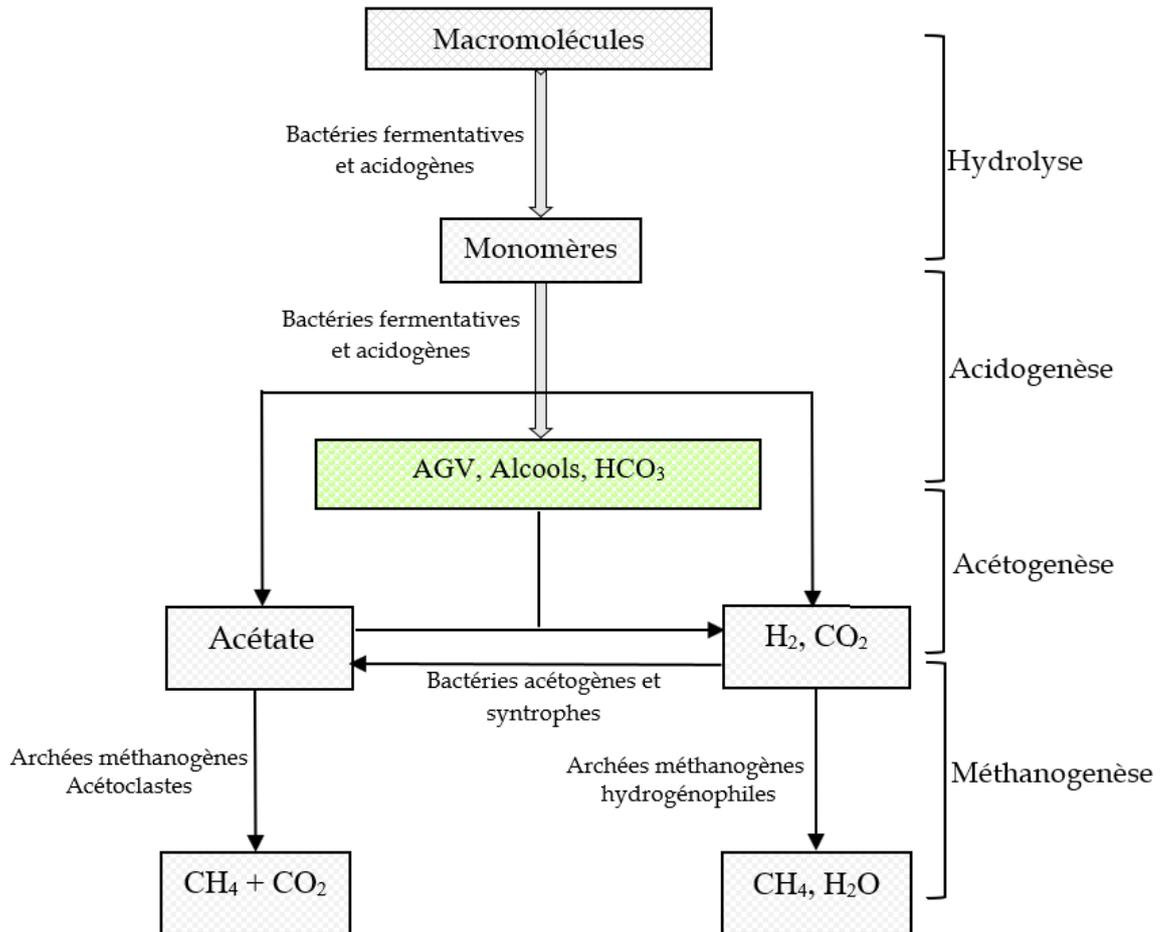


Figure 1.2 : Différentes étapes de la digestion anaérobie.

2.3.1 L'hydrolyse

Cette première étape réductrice est la seule étape extra-cellulaire et est un processus de dépolymérisation³. Les bactéries hydrolytiques secrètent des enzymes qui dégradent les polymères organiques en monomères. Elle est souvent l'étape limitante dans la digestion

³ La dépolymérisation est le processus de conversion d'un polymère en monomère ou en un mélange de monomères. Ce processus est entraîné par une augmentation de l'entropie.



anaérobie puisque l'hydrolyse des macromolécules et des particules organiques est généralement lente du fait de la structure de la matière organique [13].

Selon la nature biochimique du substrat et l'accessibilité de la matière organique aux enzymes hydrolytiques, les vitesses réactionnelles vont varier. Les constantes de cinétique de cette étape sont les plus faibles et varient entre $0,02 \text{ j}^{-1}$ et $2,88 \text{ j}^{-1}$ [14]. Cette étape permet la solubilisation des macromolécules permettant alors leur transport sous forme d'oligomères au travers de la membrane bactérienne. Les macromolécules sont coupées progressivement en monomères solubles par des enzymes extracellulaires (cellulases, hydrolases, amylases, etc.).

Les principales espèces microbiennes impliquées sont aérobies, anaérobies facultatifs et appartiennent aux genres "*Clostridium*, *Bacillus*, *Ruminococcus*, *Enterobacteroides*, *Propionibacterium* et *Butivibrio*". Leur gamme de pH optimal de fonctionnement se situe entre "4.5 et 6.3", et leur temps de reproduction est de quelques heures. Elles présentent une sensibilité à la présence de lignine qui ralentit considérablement leur action de dégradation.

2.3.2 L'acidogénèse

Réalisée par le même genre de micro-organismes rencontrés pendant la phase d'hydrolyse, l'étape d'acidogénèse permet de métaboliser, dans la cellule bactérienne, les monomères issus de l'étape d'hydrolyse. Les métabolites finaux sont des acides gras à courtes chaînes (C2 à C6) de type AGV (acides acétiques, butyriques, valériques, etc.), des alcools, de l'azote ammoniacal, du dihydrogène et du dioxyde de carbone. Elle peut provoquer, en cas de surcharge organique, un dégazage d'hydrogène et une diminution du pH, qui, lié à la présence d'acétate ou d'autres AGV, peut provoquer une inhibition des microorganismes acétogènes et méthanogènes, et donc un arrêt des processus de digestion anaérobie [15]. Les constantes de cinétiques pour cette étape vont de $0,56 \text{ j}^{-1}$ à $70,6 \text{ j}^{-1}$ [14]. Cette étape présente une sensibilité à la présence de H_2S , de NH_3 , de sels et d'antibiotiques.

2.3.3 L'acétogénèse

Cette phase conduit à la production des substrats principaux de la méthanogénèse à savoir : l'acide acétique, l'hydrogène et le dioxyde de carbone. L'acétogénèse fait intervenir trois groupes de microorganismes :



- ♦ Les "homoacétogènes", qui utilisent des hexoses simples, des composés monocarbonés et l'hydrogène pour former de l'acétate comme produit exclusif.
- ♦ Les "acétogènes syntrophes", qui transforment les AGV en acétate et H₂.
- ♦ Les sulfato-réductrices qui peuvent avoir une des fonctions précédentes (en présence de sulfates).

Les vitesses réactionnelles d'acétogénèse sont soumises à des problèmes d'inhibition par la présence d'hydrogène qui modifie l'équilibre thermodynamique de la réaction globale (transfert interspécifique d'hydrogène). Leurs constantes de cinétiques sont comprises entre $7,7 j^{-1}$ et $17,1 j^{-1}$. Les acétogènes présentent des temps de division variant entre 1 et 4 jours, d'où leur reproduction plus lente que celle des hydrolytiques, et leur gamme de pH optimal se situe entre 6,8 et 7,5.

2.3.4 La Méthanogène

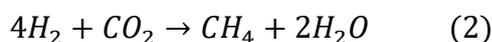
C'est l'étape finale et spécifique de la fermentation méthanique. Elle conduit à la réduction du carbone en méthane et elle est réalisée par des microorganismes très spécialisés. Le temps de division des microorganismes est le plus lent (4 – 15 jours) et leurs constantes cinétiques sont comprises entre $2 j^{-1}$ et $453 j^{-1}$ [14]. Leur gamme de pH optimal est comprise entre 6,8 et 7,5, et elles présentent une forte sensibilité aux variations de pH, à la température, et aux fortes teneurs de cuivre et de sels.

Il existe deux grandes voies de formation du méthane :

- La voie acétoclastique où l'acide acétique est transformé en méthane :



- La voie hydrogénophile où c'est le mélange CO₂/H₂ qui est utilisé :



Lors de la production du méthane, la voie acétoclastique est majoritaire représente 65 à 70 % de la production totale [16]. Cependant, l'activité des méthanogènes hydrogénophiles est importante car elle est responsable de la teneur en hydrogène du milieu et de son maintien à une pression partielle basse. Un dysfonctionnement de cette étape entraîne une augmentation de la pression partielle de l'hydrogène qui est un inhibiteur des bactéries acétogènes. Ceci entraînera un début de dysfonctionnement puis l'arrêt de l'acétogénèse, qui impactera par la suite la méthanogénèse [16].



2.4 Avantages et Inconvénients de la digestion anaérobie

2.4.1 Les avantages

Par rapport aux autres méthodes de traitement ou de disposition des boues, la digestion anaérobie des bio-solides est une gestion intégrée qui réduit la pollution environnementale. Les principaux avantages de la digestion anaérobie sont la production d'énergie (production de méthane) et de digestat, ayant une valeur fertilisante. Cependant, la conversion en énergie n'est pas toujours positive. À ce propos, les avantages environnementaux, énergétiques ainsi que les avantages du traitement et les avantages socio-économiques de la digestion anaérobie des boues sont regroupés dans le tableau suivant [17] :

Table 1.1 : Avantages de la méthanisation.

Intérêts de la méthanisation		
Intérêts environnementaux	Intérêts économiques	Intérêts agronomiques
a) La réduction des agents pathogènes. b) La production de compost stérilisé et riche en nutriments. c) Les émissions de GES.	a) Production d'énergie. b) Traitement de déchet par valorisation énergétique. c) Valorisation de la matière. d) Diversification du secteur agricole. e) Diminution des volumes d'effluents. f) Traçabilité du substrat.	a) Production de fertilisants. b) Accessibilité de mise en œuvre pour les agriculteurs. c) Capacité suffisante de stockage des effluents. d) Réduction partielle de la teneur en germes pathogène (hygiénisation).

2.4.2 Les inconvénients

On peut résumer les inconvénients de la méthanisation dans les points suivants : [18]

- a) Lourdeur des investissements. (Frais de fonctionnement très faible mais économiquement assez dissuasifs.
- b) Manque de connaissance de la filière.
- c) Saisonnalité des apports.
- d) Perte de Carbone du fait de sa diminution à cause de la production du CH_4 .



- e) La grande inflammabilité du biogaz nécessite d'assurer la sécurité du site.
- f) Capacité de stockage très élevée du fait que le biogaz prend beaucoup de place.
- g) Volatilisation de l'ammoniac.
- h) Odeur gênante du biogaz due à la présence de l' H_2S , et ce en cas de fuite dans l'installation.

2.5 Caractéristiques physico-chimique et facteurs influençant la digestion anaérobie

La performance des procédés est liée étroitement avec les paramètres physicochimiques du milieu (température, capacité tampon). Des paramètres supplémentaires doivent être pris en compte dans la mise en œuvre de la digestion anaérobie en voie sèche tels que le contenu en particule solides, l'inoculum utilisé et la teneur en eau influençant directement ces performances.

2.5.1 La température

La température joue un rôle clé dans la digestion anaérobie. Trois gammes de température définissent trois modes de conduite du procédé : psychophilie ($< 20\text{ }^{\circ}\text{C}$), mésophilie (entre $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $40\text{ }^{\circ}\text{C}$), thermophilie (entre 50 et $60\text{ }^{\circ}\text{C}$) [19].

Les microorganismes impliqués dans la digestion anaérobie sont très sensibles aux variations de température qui affectent la décomposition de la matière organique, et donc la production d'hydrogène et de méthane.

La plupart des réacteurs fonctionnent en mésophile ($30 - 40^{\circ}\text{C}$) ou en thermophile ($50 - 60^{\circ}\text{C}$) avec des optima de fonctionnement de 37°C et 55°C respectivement. La digestion thermophile permet d'obtenir de meilleures performances en termes de rendement de méthane et d'élimination de la *DCO*, et résulte en une meilleure hygiénisation du digestat. Aussi, l'augmentation de la température accélérant les vitesses de réaction (loi d'Arrhenius), elle permet de travailler à des temps de séjour plus courts que dans les réacteurs mésophiles. Le passage de $38\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ a permis à [20] de produire 95% du méthane escompté après 11 jours au lieu de 27 jours initialement en mésophile. Néanmoins, la digestion mésophile est plus utilisée, car elle assure une meilleure stabilité de la population microbienne et limite les coûts relatifs à l'apport en chaleur nécessaire pour le maintien de la température du réacteur, notamment dans les pays froids.



2.5.2 pH

C'est un paramètre nécessaire pour le bon fonctionnement de la digestion anaérobie, ainsi pour la stabilisation du milieu microbien au sien du digesteur. Pour les bactéries méthanogènes, le *pH* doit être entre 6.5 et 7.8. Les bactéries acidogènes et cétoènes peuvent supporter des *pH* plus bas (jusqu'à 4 – 5). Il est essentiel que les deux réactions (acidification/méthanisation) s'effectuent bien ensemble. Sinon, le réacteur s'acidifie et la méthanisation est inhibée.

Les bactéries méthanogènes sont très sensibles aux variations de *pH* en particulier dans l'étendue basse de *pH* ($pH < 6.5$). [21]

2.5.3 Le temps de rétention hydraulique "TRH"

Le TRH ou le temps de rétention hydraulique (temps de séjour moyen des boues) est le principal paramètre de dimensionnement d'un digesteur. Il est généralement de l'ordre de 20 à 30 jours, ce qui est un compromis entre l'optimisation des performances de la dégradation de la matière organique et le volume du digesteur. [21]

2.5.4 Les besoins en nutriments

Pour leur activité, les micro-organismes ont besoin d'un équilibre entre les différents éléments (*C, N, P, S*) et les éléments traces intervenant dans les enzymes (métaux, vitamines). Cependant les populations anaérobies, du fait de leur faible production de biomasse, nécessitent moins d'éléments nutritifs que les populations aérobies, le carbone contenu dans la matière organique est utilisé pour les besoins énergétiques et la synthèse des nouveaux constituants cellulaires. La consommation en carbone est 15 à 30 fois plus importante que celle de l'azote. [22]

2.5.5 La nature des boues à digérer

À la sortie d'une station d'épuration (*STEP*), on trouve de l'eau épurée (rejetée dans le milieu naturel) et des résidus d'épuration, constitués notamment de boues contenant des substances minérales et organiques dans les stations d'épuration conventionnelles, les boues apparaissent à deux niveaux qu'on peut résumer comme suit :



- Les boues primaires.
- Les boues secondaires.

2.5.6 Principaux inhibiteurs

La plupart des inhibiteurs de la digestion anaérobie sont connus pour la digestion anaérobie par voie humide. Certains inhibiteurs de la digestion anaérobie sont des intermédiaires réactionnels comme les acides gras volatils ou l' H_2 , qui vont avoir un effet direct sur les micro-organismes de la digestion anaérobie. L'effet inhibiteur de ces molécules dépend des conditions expérimentales comme la température et le pH [23].

2.5.7 L'agitation

Le système d'agitation doit être suffisamment performant pour assurer le contact entre la biomasse épuratrice et le substrat afin de maintenir une température homogène et pour libérer le biogaz formé. [24]

2.5.8 La présence toxique de l'inhibiteur

La digestion anaérobie est inhibée par la présence d'AGV en trop grande quantité, le composé le plus toxique étant l'acide propénoïque. En effet, lorsque la concentration en AGV devient supérieure à 2 – 3 g/l, le pH diminue et la phase de méthanisation est inhibée. Ceci peut être provoqué par une surcharge organique. Ainsi, les performances du digesteur dépendent de l'équilibre entre la synthèse et la dégradation des AGV. La présence d'ammoniac (NH_3 libre) est toxique pour les méthanogènes, à partir d'un certain seuil. [25]

2.5.9 Le sulfite

Au cours de la digestion anaérobie ? le sulfate est réduit en sulfite par les bactéries sulfato-réductrices. Il existe deux formes d'inhibition due à la réduction des sulfates :

- L'inhibition due à la compétition pour le substrat entre les bactéries sulfato-réductrices et les méthanogènes.
- L'inhibition due à la toxicité des sulfites envers différents groupes de bactéries. [26]



3. CONCLUSION

À la lumière de ce qui vient d'être relaté dans ce chapitre, la digestion anaérobie peut être considérée comme la technologie la plus avantageuse pour le traitement des déchets. La transformation des déchets organiques en une source d'énergie utile vise essentiellement la réduction de la dépendance vis-à-vis des énergies fossiles tout en minimisant l'impact environnemental et en augmentant l'intérêt socio-économique. Le développement des unités de méthanisation et de valorisation énergétique de biogaz doit se faire en mobilisant massivement les secteurs industriels, les secteurs agricoles et les collectivités locales.

Chapitre 2

Les margines



1. INTRODUCTION

1.1 Origine de l'olivier

L'olivier est parmi les plus vieux arbres cultivés dans le monde [27]. Les premiers vainqueurs des jeux olympiques au 7^{ème} siècle avant Jésus Christ se voyaient couronnés de rameaux d'olivier et recevaient des jarres d'huile d'olive en récompense de leurs performances. De tout temps l'olivier a été associé à des vertus telles que la sagesse, la paix, la victoire, la richesse, la fertilité et la fidélité.

L'histoire de l'olivier se confond avec celle des civilisations qui ont vu le jour autour du bassin Méditerranéen. C'est ainsi que l'on a retrouvé des fossiles de feuilles d'olivier dans les gisements du Pliocène de Mongardino (Italie), des restes fossilisés dans les couches du paléolithique supérieur en Afrique du Nord, des morceaux d'oléastres et des noyaux dans les excavations de l'Enéolithique en Espagne [28].

En Algérie, la culture de l'olivier remonte à la plus haute antiquité. En effet, l'huile d'olive faisait l'objet d'un commerce intense entre Algérie et Rome, durant l'époque romaine et constituait l'une des bases essentielles des activités économiques des populations rurales. De nos jours nous rencontrons, dans certains coins reculés des hauts plateaux dénudés de toute végétation pérenne, de nombreux vestiges de pressoirs d'olives datant de l'époque Romaine [28].

1.2 L'oléiculture en Algérie

L'oléiculture est la première richesse arboricole de l'Algérie. Elle constitue une source de subsistance pour de nombreuses familles. L'oliveraie occupe 45% du verger arboricole total et compte 32 millions d'arbres dont 80% sont destinés à la production d'huile d'olive [29], estimée à 55.000 – 70.000 tonnes/an [28].

Le potentiel oléicole est concentré dans les régions montagneuses et se répartit principalement dans trois régions : le Centre nord, principalement Tizi-Ouzou, Bouira et Bejaia avec 54,3 % de la surface totale, l'Est (Jijel, Guelma, Skikda, et Mila) avec 28,3 % et l'Ouest qui occupe à peine 17% (Tlemcen, Sig et Mascara). La plupart des oliveraies



(80 %) est donc cultivée sur des terrains accidentés et marginaux, peu fertiles et caractérisés par une pluviométrie moyenne comprise entre 400 et 900 mm/an. Le reste (20 %) est situé dans les plaines occidentales où la pluviométrie moyenne annuelle est de 300 – 400 mm. A noter que les olives des régions Centre et Est sont destinées à la production de l'huile, alors que celles de l'Ouest sont pour la conserverie.

La production d'huile d'olives est une activité traditionnelle en Algérie. L'activité compte près de 1650 huileries, dont seulement 165 huileries modernes [28]. Dans ce contexte, l'Algérie vise à moderniser le secteur de l'huile d'olive afin d'améliorer la qualité et la quantité du produit à travers plusieurs programmes nationaux.

1.3 L'Olivier

D'après [29], l'Algérie dispose de 150 cultivars d'olives représentés majoritairement par des arbres vieux, cultivés localement et utilisant des critères locaux pour leur appellation. Ces critères peuvent refléter des caractères morphologiques ou agronomiques, comme par exemple la période de maturation du fruit (exemple "*Chetoui*", maturation tardive d'hiver) ou leur site d'origine (exemple "*Chemlal*" de Kabylie). Dans une étude récente, basée sur des données morphologiques et agronomiques, ont été reconnus seulement 36 cultivars [28].

1.4 Structure de l'olive

L'olive est une drupe fusiforme constituée de trois parties : l'épicarpe, le mésocarpe, et l'endocarpe (Figure 2.1). [27]

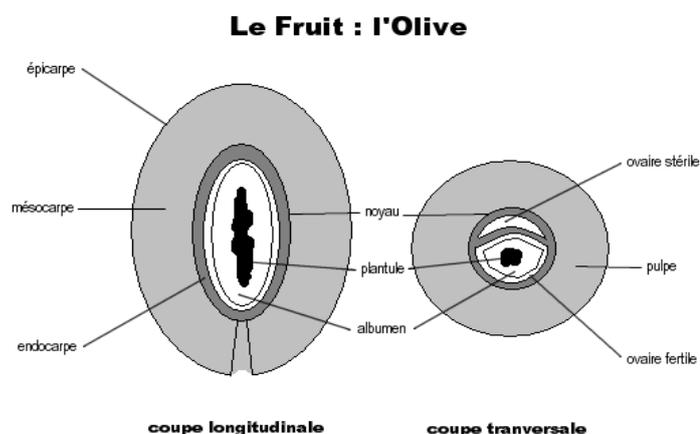


Figure 2.1 : Structure de l'olive.



- a) **L'épicarpe** : ou exocarpe, il constitue la peau du fruit, représenté par la couche extérieure protégeant l'olive des facteurs extérieurs elle est recouverte d'une matière cireuse. La cuticule, qui est imperméable à l'eau, en termes de masse elle représente une moyenne de 2% du poids total du fruit, sa couleur varie en fonction du stade de maturité, vert au vert jaunâtre, violet et noire à pleine maturité [27].
- b) **Le mésocarpe (pulpe ou chair)** : c'est la partie la plus importante du fruit, sa teneur en glucide est trop infime contrairement à celle en huile qui est élevée et qui varie en fonction de la variété et le stade de maturité, il représente 70% à 80% du poids total de l'olive [27].
- c) **L'endocarpe (noyau)** : il représente 18% à 20% du poids du fruit, il est constitué de la lignine, de fibres cellulosiques et hemicellulosiques, il renferme la graine. La qualité du produit fini dépend de la taille, le poids et la forme du noyau et son degré de détachement de la pulpe [27].

1.5 Les Olives

Selon le COI¹, l'olive est une drupe qui contient un principe amer, l'oleuropéine, une faible teneur en sucres (2,6 à 6%), contrairement aux autres drupes qui atteignent 12% ou plus, et une forte teneur en huile (12 à 30%), selon l'époque et la variété. Ces caractéristiques font de l'olive un fruit qui ne peut pas être consommé directement. Il doit être soumis à des traitements qui varient considérablement d'une région à l'autre et qui dépendent également de la variété.

Une olive mûre est essentiellement composée d'eau [30]. Plus l'olive mûrit, plus elle s'enrichit en huile qui représente en fin de maturité un petit tiers du poids du fruit.

On distingue trois types d'olives selon leur degré de maturité :

a) Olives semi mures (verte) : Obtenues à partir de fruits en état de véraison, cueillis avant leur pleine maturité, elles ont une pulpe assez consistante.

b) Olives tournantes : Obtenues à partir de fruits recueillis pendant le cycle de maturation, avant la véraison et lorsqu'ils atteignent une taille moyenne, les olives sont généralement cueillies à la main, au moment où se produit un léger changement de coloration d'un vert

¹ Conseil Oléicole International.



feuille à un vert légèrement jaunâtre, et où la pulpe commence à changer de consistance, mais avant son ramollissement. La véraison de l'olive ne doit pas avoir commencé.

c) *Olives mures (noires)* : Elles sont obtenues à partir de fruits cueillis au moment de leur presque totale maturité très riche en huile, ayant acquis une teinte brillante noir ou mate notamment au niveau de leur chair.

1.6 Le système d'extraction d'huile

Une fois cueillies, les olives sont triées afin d'éliminer les brindilles et feuilles puis lavées à l'eau froide, sont ensuite broyées à l'aide d'un broyeur métallique (à marteaux, disques dentés ou cylindres striés) et aboutit à la formation d'une pâte. Pour faciliter l'extraction de l'huile, ce type de broyage doit être complété par un malaxage, étape permettant de réunir en une phase continue les gouttes d'huiles dispersées dans la pâte. Puis la filtration sélective, qui se base sur le fait que l'huile a une tension superficielle inférieure à celle de l'eau de végétation. Ces extracteurs peuvent être utilisés pour une extraction partielle avant de soumettre les pâtes à la pression (pressage à froid) ou la centrifugation (centrifugation pour récupérer l'huile). Deux des sous-produits sont ainsi engendrés :

- ♦ Les grignons d'olives formés de pulpes et des noyaux après l'extraction de l'huile par pressage.
- ♦ Les margines ou effluents liquides : en moyenne $1m^3$ de margines est produit par pressage de 1 à 1,5 tonnes d'olives. Ces variations sont souvent liées au lavage préalable ou non des olives, ou à l'humification des pâtes durant le pressage. [31]

L'huile d'olive est une huile obtenue à partir du fruit de l'olivier, à l'exclusion des huiles obtenues par extraction avec des solvants, par des procédures de ré-estérification, ou par n'importe quel mélange avec d'autres types d'huile [31].

Le système d'extraction d'olive passe par quatre opérations principales : les opérations préliminaires, le broyage, le malaxage et la séparation des phase liquide, huile et eau [19].

L'extraction des huiles d'olive est réalisée par trois méthodes principales (Figure 2.2) :

- a) Système discontinu d'extraction par presse.
- b) Système contenu d'extraction avec centrifugation a deux phases.
- c) Système contenu d'extraction avec centrifugation a trois phases

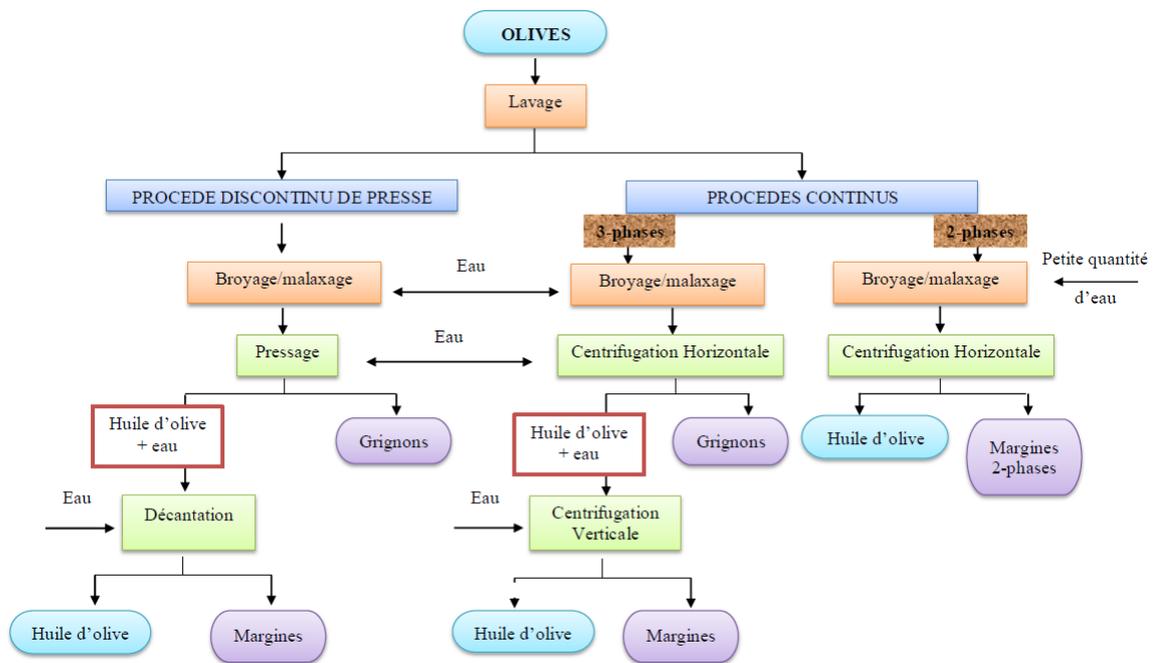


Figure 2.2 : Processus d'extraction de l'huile d'olive [32] .

2. LES SOUS-PRODUITS DE L'OLÉICULTURE

2.1 Les margine

Les margines sont des eaux de végétation qui sont générées lors de l'extraction de l'huile d'olive vierge. Ce sont des effluents riches en matière organique (composés phénoliques, lipides, sucres, protéines, etc.) et en sels minéraux (potassium, sodium, magnésium, etc.). Ces margines sont souvent épandues de manière incontrôlée sur les sols agricoles ou stockées dans les cuvettes, exposant ainsi les systèmes eau sol-plant à une pollution inéluctable [32].

2.1.1 Caractérisation physico-chimique et microbiologique des margines

2.1.1.1 Caractéristiques physico – chimiques

Les margines présentent une composition plus au moins variable. Elle dépend de la qualité des olives, de leur degré de maturité, du système d'extraction et de la qualité d'eau rajoutée lors de la phase d'extraction de l'huile. Les effluents sont généralement constitués de : 83.2% d'eau, 15% de substances organiques et de 1.8% de substances minérales [33].



Ces effluents se présentent comme un liquide aqueux, de couleur brun-rougeâtre à noir. Ils ont un pH acide (4.2 à 5.9) et une salinité élevée exprimée en conductivité électrique due surtout aux ions potassium, chlorure, calcium et magnésium. Les effluents d'huileries d'olive ont un pouvoir polluant très important avec une demande biologique en oxygène de 100 g/L et une demande chimique en oxygène (DCO) de 200 g/L [33].

2.1.1.2 Caractéristiques microbiologiques

Les études microbiologiques effectuées sur plusieurs échantillons de margines ont confirmé l'absence totale de micro-organismes pathogènes. Donc, ces effluents ne posent aucun problème hygiénico-sanitaire [30]. Des analyses microbiologiques ont montré que les levures et les champignons sont capables de s'y développer mieux que les bactéries [30]. Ces micro-organismes supportent la salinité élevée et le pH acide caractéristiques de ces effluents, et résistent plus que les bactéries aux substances phénoliques. Parmi les levures, on trouve (*Trichosporium cutaneum*, "*Cryptococcus albidus*" ainsi que les genres "*Rhodotorula sp*", "*Candida sp*" et "*Saccharomyces sp*" [30].

2.1.2 Nuisance des margines sur l'environnement

Le rejet des effluents des industries productrices d'huiles d'olive est un problème majeur surtout dans les pays du bassin méditerranéen. Ces eaux fortement polluées causent de sérieux dégâts environnementaux. L'absence de méthodes de traitement adaptées entraîne le rejet de ces eaux dans la nature sans aucun contrôle.

Des études de toxicité et de biodégradabilité des margines ont montré que la toxicité est due à la fraction soluble et que les composés phénoliques de type tanins, anthocyanes et monomères aromatiques sont très toxiques mais biodégradables. Par contre, les composés phénoliques responsables de la coloration noire sont peu toxiques et très difficilement biodégradables.

2.1.2.1 La pollution de l'air

Causée généralement par la décomposition de ces effluents. La forte teneur en sels des margines (200 fois plus élevé que les eaux urbaines), leur forte charge organique et leur acidité sursaturent les milieux récepteurs et engendrent des conditions d'anaérobiose



adéquates au dégagement d'odeur désagréable liée à la formation d'hydrogène sulfureux (H_2S) lors du processus de fermentation [24].

2.1.2.2 La pollution des eaux

Les margines sont peu dégradables à cause des substances phytotoxiques et antimicrobiennes (phénols, acides gras volatiles, insecticides, etc.) qu'elles contiennent. Les margines sont le plus souvent rejetées dans des récepteurs naturels, des cours d'eau, sans aucun traitement préalable [24].

Les margines rejetées dans la nature par épandage sur les sols peuvent aussi poser des problèmes environnementaux. Par ce mode d'élimination des effluents, les eaux souterraines peuvent être polluées, ce qui risque d'affecter la qualité de l'eau potable.

2.1.2.3 La pollution du sol

L'épandage direct des margines sur le sol est à l'origine de nuisances diverses. Leur pH acide, leur salinité élevée ainsi que leur abondance en composés phénoliques provoquent la destruction de la microflore du sol et induisent des effets toxiques aux cultures végétales (effets herbicides). Ceci entraîne la stérilisation du sol et le déséquilibre de la symbiose entre la microflore du sol et les plantes [24].

2.2 Les grignons d'olive

Les grignons sont les résidus solides obtenus après le premier pressage des olives. Ils contiennent encore de l'huile appelée huile secondaire. Ils sont composés de peaux, de résidus de pulpe et de fragments des noyaux. Ces déchets contiennent en moyenne 28,5% d'eau, 41,5% de coque, 21,5% de pulpe et 8,5% d'huile.

Selon [34], il existe différents types de grignons :

- a) Le grignon brut : c'est le résidu de la première extraction de l'huile par pression de l'olive entière. Ses teneurs relativement élevées en eau (24%) et en huile (9%) favorisent son altération rapide lorsqu'il est laissé à l'air libre.
- b) Le grignon épuisé : c'est le résidu obtenu après déshuilage du grignon brut par un solvant, généralement l'hexane.



- c) Le grignon partiellement dénoyauté : résulte de la séparation partielle du noyau de la pulpe par tamisage ou ventilation.
- d) Le grignon humide : Le grignon humide est soumis, dans les huileries à deux phases, afin d'extraire entre 40% et 60% de l'huile restante. Il est ensuite emmené dans des usines d'extraction d'huile de grignon, où après un séchage permettra d'atteindre 8% d'humidité [34].

2.2.1 Composition physico-chimique du margine d'olive

Cet effluent semi-solide a une teneur en eau d'environ 65%, un *pH* légèrement acide, une teneur très élevée en matière organique et une proportion considérable de graisses (Tableau 2.1) [17].

Table 2.1 : Composition physico-chimique du grignon d'olive. (Valeur en poids sec)

Paramètres	Valeurs
<i>pH</i>	5.15
<i>Humidité (g. 100g⁻¹)</i>	55.80
<i>Carbone organique (g. 100g⁻¹)</i>	51.77
<i>Phénol (mg. g⁻¹)</i>	12.37
<i>Graisses (g. 100g⁻¹)</i>	10.93
<i>N Total (mg. g⁻¹)</i>	1.18
<i>P Total (mg. g⁻¹)</i>	0.15
<i>K Total (mg. g⁻¹)</i>	1.03
<i>Zn (mg. g⁻¹)</i>	20.00
<i>Mn (mg. g⁻¹)</i>	10.00
<i>CU (mg. g⁻¹)</i>	1000

3. CONCLUSION

Les margines sont la phase aqueuse issue de la trituration des olives, engendrent des problèmes environnementaux inquiétants. Ils se produisent durant les processus de trituration qui se font selon trois systèmes : presse, deux phases et trois phases. Ces systèmes de trituration influent directement sur la composition physico-chimique des margines qui est



assez variable, complexe et hétérogène. Cette composition est la source des impacts négatifs sur l'eau, l'air et les sols attachés aux margines.

Compte tenu de leur pourcentage en matière organique (10 à 25%) et de leur composition chimique, les margines seules ne peuvent constituer un produit de valeur ajoutée intéressante. Enrichies, mélangées à d'autres résidus agricoles, concentrées, séchées et/ou purifiées, elles peuvent être valorisées et employées pour la production de certains composants de valeur ajoutée. Au cours des dernières décennies, des études de plus en plus nombreuses ont été conduites par plusieurs chercheurs avec la vision de développer différentes applications de valorisation des margines en vue de limiter leur effet polluant. Le choix du système de traitement approprié est lié à plusieurs facteurs locaux, à savoir le système utilisé pour l'extraction d'huile, la possibilité de stockage et le rapport entre la charge produite par les huileries et la population locale.

Chapitre 3

Processus de prétraitement des margines



1. INTRODUCTION

Jusqu'à maintenant, le traitement des margines constitue un problème complexe vue la qualité et la quantité des substances chimiques qu'elles renferment. Donc, l'application d'un traitement simple s'avère insuffisant [35]. Plusieurs systèmes d'épuration des margines sont cités dans la littérature. Les procédés de traitement dont nous avons pris connaissance sont multiples. Toutefois, les procédés de traitement envisageables pour l'élimination de la charge polluante des margines peuvent être classés selon trois catégories : procédés physiques, procédés chimiques et procédés biologiques.

Il est donc nécessaire de pencher sur les traitements les plus performants permettant de réduire davantage la production de boues, tout en assurant la qualité des boues. Parmi les différents scénarios existants, le plus intéressant, semble être un couplage entre une digestion anaérobie et une valorisation agricole. Ce couplage serait le procédé le moins agressif vis à vis de l'environnement.

L'application du processus de la digestion anaérobie aux margines permet de transformer environ 80% des substances organiques en biogaz (65 à 70% de méthane). Ainsi, la fermentation méthanique permet la dépollution des margines tout en produisant de l'énergie. Leur valorisation thermique est l'une des options à considérer dans le double but d'éliminer ces déchets d'une part et d'obtenir des sources d'énergie renouvelable d'autre part.

2. LES DIFFÉRENTS TYPES DE PRÉTRAITEMENT DES MARGINES

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

Il existe plus de 20 procédés applicables au traitement des margines (Figure 3.1). Il s'agit dans la plupart des cas d'opérations élémentaires ou combinées testées en laboratoire ou



dans une installation pilote sans projection industrielle ultérieure. Leur valorisation, a fait l'objet de plusieurs études, certaine d'entre elles sont encore au stade d'expérimentation.

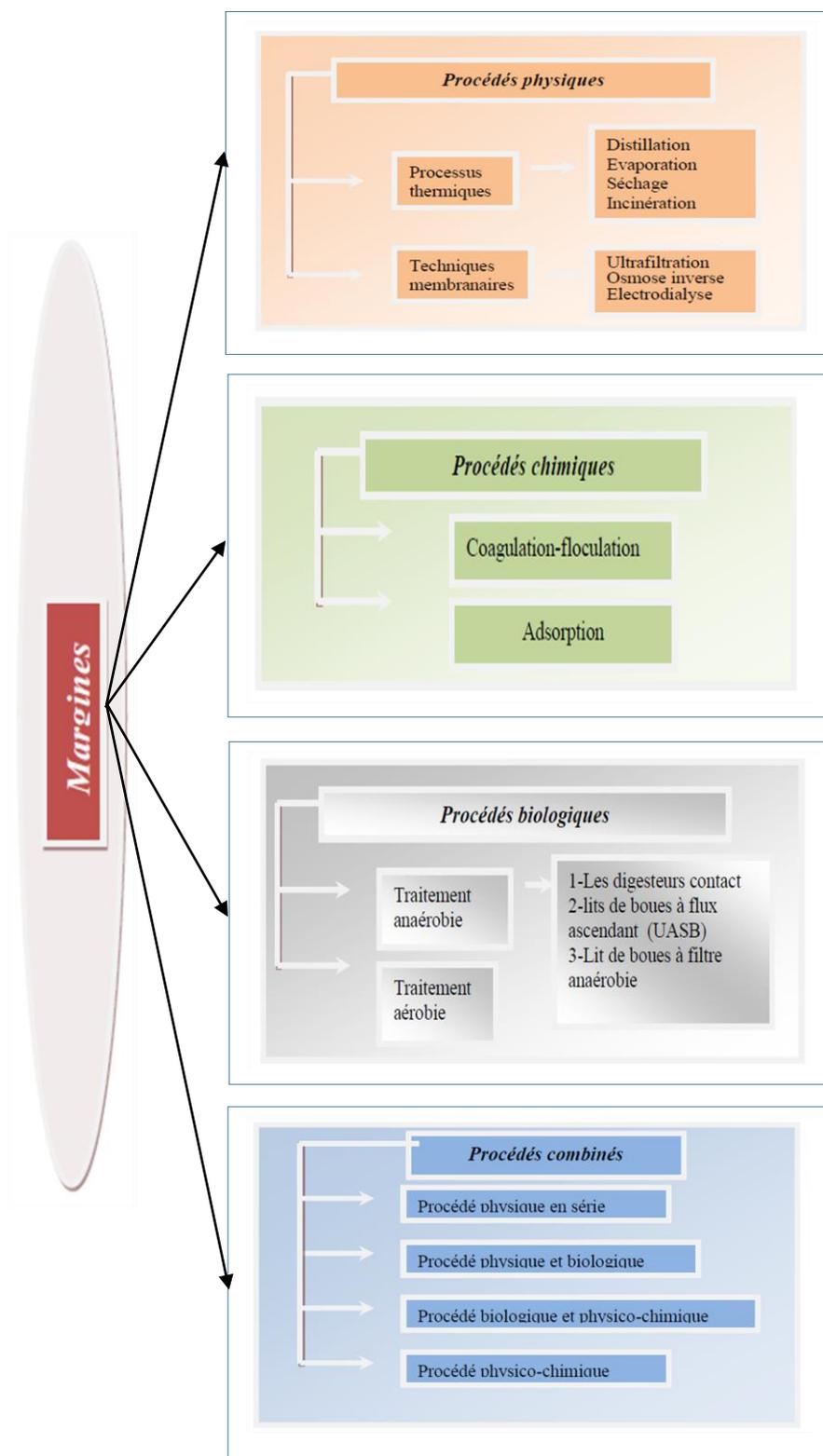


Figure 3.1 : Les principales procédés de traitement des margines [36].



2.1 Prétraitements physiques

Les procédés de traitement physique des margines sont des opérations de séparation de matières minérales et organiques solubles et insolubles de leur phase aqueuse [36]. Parmi les procédés existants, on peut citer les procédés suivants :

2.1.1 Processus thermiques

a) *Evaporation naturelle* : Elle est également dénommée évaporation naturelle en bassins. Elle consiste en une évaporation naturelle favorisée par l'action du soleil et du vent. Une série de phénomènes biologiques interviennent pour dégrader la matière organique, les agents de cette dégradation sont surtout des bactéries *Gram-négatif* et des *levures* qui se trouvent à l'origine dans les olives, il s'agit d'un phénomène d'autoépuration capable de réduire la DBO_5 à moitié en deux mois.

Les caractéristiques de ces réservoirs sont généralement les suivantes [36] :

- ✓ Profondeur de 60 – 70 cm et, en tout cas, non supérieure à 1,50 m, pour assurer une évaporation totale avant la campagne oléicole suivante.
- ✓ Leur capacité est fonction de la capacité de production des huileries qui s'en servent (300 à 70 000 m³).
- ✓ Imperméabilisation avec des lames en matière plastique (géomembrane) et avec un fond bétonné ou argileux.
- ✓ Emplacement éloigné des zones urbaines ou passantes.
- ✓ Clôture périmétrale pour des raisons de sécurité.

Après séchage, les effluents d'huileries d'olive sont, soit incinérés, soit utilisés comme engrais organique ou comme additifs dans un compostage ou tout simplement jetés à la décharge. Ce procédé a été traditionnellement appliqué dans beaucoup de pays producteurs d'huile d'olive.

b) *Evaporation forcée* : Les effluents d'huileries d'olive sont pompés à partir de bassins de stockage, puis projetés par des asperseurs sur des panneaux juxtaposés, ayant une importante surface d'échange avec l'air. [36]



Ce système est généralement applicable lorsque la température de l'air est supérieure à 10 C° et le taux d'humidité inférieur à 80%. En effet, plus la température est élevée, plus l'humidité relative est faible et plus les quantités d'eaux évaporées par l'air avant la saturation sont importantes.

2.1.2 Techniques membranaires

Les margines peuvent être aussi traitées par des techniques membranaires. Ces processus se basent sur l'utilisation de membranes de filtration qui permettent la séparation des substances dissoutes selon la taille des particules et la charge électrique.

Récemment, les auteurs de [37] ont utilisé un bioréacteur équipé d'une membrane d'ultrafiltration pour le traitement des margines diluées. Ils ont proposé d'utiliser ce type de traitement au stade de prétraitement pour éliminer les composés phénoliques. Ces procédés permettent d'éliminer 94% de la DCO initiale. En revanche, ils nécessitent une demande énergétique élevée et un renouvellement permanent des membranes utilisées d'où le coût élevé du processus [37].

Il y a d'autres procédés tel que : *l'incinération, la distillation, le séchage, et la cryo – concentration.*

2.2 Prétraitements chimiques

Le traitement chimique des margines est réalisé afin de réduire l'intensité de leur coloration. Il peut être utilisé en tant que prétraitement ou traitement de finition après épuration biologique. Ces techniques sont basées généralement sur les phénomènes de coagulation-floculation ou d'adsorption [38].

2.2.1 Coagulation-floculation

La coagulation est l'une des méthodes les plus efficaces pour éliminer les matières organiques en suspension. Elle consiste à traiter les margines avec des produits tensioactifs ou certains coagulants. Ce type de traitement reste le plus global et certainement le moins coûteux par rapport à la masse de matières éliminées. [38]



2.2.2 Electrocoagulation

Les auteurs de [39], ont étudié la faisabilité du traitement des margines par électrocoagulation en utilisant des électrodes en fer ou aluminium avec addition de H_2O_2 et de chlorure poly-aluminium (PAC) comme coagulant. Ils ont trouvé, en utilisant cette méthode comme prétraitement, que les composés phénoliques des margines ont été polymérisés puis sédimentés.

2.2.3 Adsorption

L'adsorbant le plus communément utilisé pour éliminer les polluants organiques des eaux résiduaires est le charbon actif. Les travaux de [40], effectuent une étude où le taux d'élimination des composés phénoliques par adsorption sur charbon actif était de l'ordre de 73% après 8^h de traitement. Le taux de réduction de la DCO ne dépassait pas 34% après 5 heures.

2.3 Prétraitements biologiques

La biodégradation pourrait être définie comme étant la décomposition de la matière par le biais d'un agent biologique en particulier les micro-organismes. Ces derniers jouent un rôle très important dans le processus de dépollution et permettent la réduction de la toxicité des éléments polluants engendrés par l'activité naturelle ou humaine. La dégradation biologique à l'opposé des procédés physico-chimiques est considérée comme une méthode plus saine, efficace et moins coûteuse pour la réduction des polluants [38].

2.3.1 Traitements aérobies

Très chargées en matière organique, les margines ne peuvent pas être traitées directement par voie aérobie. Plusieurs auteurs ont recommandé de leur dilution avant le traitement [41] car l'efficacité de ces procédés est notée pour des DCO de l'ordre de 1g/l [41]. Il existe des microorganismes aérobies (bactéries et champignons) qui peuvent dégrader la totalité des composés poly-aromatiques complexes de hauts poids moléculaires comme les lignines, les tanins et les polyphénols.



2.3.2 Traitement anaérobie

La fermentation anaérobie des margines a pour but la production du méthane. Cependant, les bactéries méthanogènes sont sensibles aux composés phénoliques existants dans les margines. Donc un prétraitement aérobie pour réduire le taux de ces composés aromatiques semble nécessaire.

Le prétraitement des margines par "*Aspergillus Niger*" a réduit sa toxicité, d'ailleurs la production de méthane était deux fois supérieure que celle obtenue avec les margines non traitée [41].

2.4 Prétraitements combinés

Les margines ne peuvent être traitées par un simple procédé biologique, physique ou chimique. Une série de traitements s'avère nécessaire pour réduire la forte concentration en DCO et la toxicité de ces effluents [41]. Le choix du système de traitement approprié est lié à plusieurs facteurs locaux, à savoir le système utilisé pour l'extraction d'huile, la possibilité de stockage et le rapport entre la charge produite par les huileries et la population locale.

Dans notre mémoire, nous nous concentrons sur le principe de traitement thermique des boues.

3. LE TRAITEMENT THERMIQUE DES BOUES

3.1 Principe

Le traitement thermique des boues est utilisé depuis de nombreuses années pour l'amélioration de la dés-hydratabilité des boues : il permet de réduire le contenu en eau libre et en eau liée dans les boues par déstructuration des floccs et lyse cellulaire [41].

Dans le contexte de l'utilisation de la température comme facteur d'amélioration des digestions aérobies ou anaérobies, différentes stratégies peuvent être envisagées :

- a) L'utilisation de basses températures (55 °C, 60 – 70 °C, 90 °C par apport au traitement thermique) : Ces traitements thermiques agissent en favorisant l'étape d'hydrolyse lors d'une phase assez longue de traitement aérobie ou anaérobie



notamment par le développement d'une flore thermotolérante du genre *Bacillus* connue pour sa capacité à sécréter des protéases [41].

- b) L'utilisation de hautes températures ($> 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) : Ces traitements thermiques permettent eux la désagrégation de la structure des floccs et le relargage de l'eau liée, ce qui conduit à une solubilisation importante de la boue et à une amélioration de sa dés-hydratabilité.

3.2 Modification des propriétés des boues

3.2.1 Modification des propriétés chimiques des boues

Les performances de solubilisation dépendent plus de la température de traitement que de sa durée [41] et sont liées à la fois à la désorption, à la déstructuration du flocc et à la lyse cellulaire dès les basses températures. Le traitement thermique agit particulièrement sur la solubilisation de la matière organique plus que sur la matière minérale [42]. Pour des températures inférieures à 75°C , l'ordre de solubilisation de la matière organique est le suivant : (substances \rightarrow humiques \rightarrow protéines \rightarrow polysaccharides), et au-delà de $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ ce sont les protéines qui sont les plus solubilisées [42]. Pour les plus faibles températures, la déstructuration des floccs induirait principalement la solubilisation des PEC (substances type humique principalement), pour des températures plus élevées la lyse cellulaire induirait le relargage de protéines.

3.2.2 Modification des propriétés physiques de la boue

À basse température ($< 45\text{ }^{\circ}\text{C}$), le traitement thermique induit une défloculation et une moindre stabilité des floccs du fait de leur déstructuration et de la désorption des PEC [42]. Les propriétés de surface sont modifiées, les floccs sont plus électronégatifs et moins hydrophobes. Cependant, la taille des floccs n'est pas significativement affectée [42].

Au-delà de $45\text{ }^{\circ}\text{C}$, on observe une diminution drastique de la taille des floccs de 653 à $178\text{ }\mu\text{m}^2$, diminution qui évolue avec la température de manière plus modérée. Le traitement thermique ne provoquerait pas réellement une désintégration de la structure du flocc mais seulement une défloculation des grosses particules [42].

3.3 Effet de prétraitement thermique sur la biodégradabilité des boues



L'hydrolyse thermique cause la destruction des floccs et la perturbation des cellules ainsi que la dépolymérisation des biopolymères. Elle conduit à un niveau élevé de solubilisation et d'hydrolyse des composants. Pour ces raisons, ce prétraitement a été appliqué afin d'accroître leur biodégradabilité lors de leur traitement aérobie et anaérobie.

En ce qui concerne la culture de microorganismes industriels pour l'obtention de produits à valeur ajoutée à partir des boues, l'hydrolyse thermique a certains avantages sur d'autres méthodes :

1. Élimination des agents pathogènes et des odeurs des boues.
2. Possibilité de réaliser le traitement thermique dans la cuve stérilisable où la culture de microorganismes peut être faite. Quoiqu'il y ait une formation potentielle de composés réfractaires, cela peut être évité si les températures sont inférieures à 160°C.[42]

3. CONCLUSION

L'amélioration de l'étape d'hydrolyse doit inévitablement conduire à la réduction de la production de boues. Cependant, au cours de cette étude, nous avons montré que ces traitements étaient susceptibles de modifier les propriétés physiques, chimiques et biologiques de la boue. Notamment, les activités enzymatiques, les populations microbiennes, la rétention des métaux, se trouvent impactées de manière non négligeable.

Chapitre 4

Matériels & méthodes



1. INTRODUCTION

L'ensemble des différents paramètres et matériels utilisés sont présentés dans ce chapitre. Ainsi, l'origine des boues, de substrat, les réacteurs et les appareils de prétraitement utilisés au sein de laboratoire de la faculté de génie des procédés de Constantine. Toutes les méthodes d'analyse classiques des boues secondaires et de margine utilisées sont exposés à savoir les paramètres suivants : MES, MVS, TS, TVS, pH, TA, TAC, AGV, DCO_S et DCO_T.

2. PROTOCOLE DE MESURE DE LA BIODEGRADATION ANAEROBIE

2.1 L'origine des boues utilisées

Les boues utilisées dans les travaux de ce mémoire sont issues de la STEP d'oued el Athmania de la périphérie de Mila dont ses propres caractéristiques sont présentées dans le Tableau 4.1. Une quantité de 40 l d'échantillons de boues d'épuration ont été prélevés du bassin secondaire de la STEP.

L'épaississement est la première étape de traitement des boues. Elle vise à séparer les phases solide et liquide des boues. La déshydratation permet ensuite de diminuer la teneur en eau des boues et augmenté ainsi les charges microbiens. Nous avons opté pour une adaptation de notre inoculum en l'incubant en phase mésophile (37°C) avant l'ajout de substrat pendant 8 jours dans des flacons à sérum, fermés hermétiquement.

Caractéristiques des boues

Tableau 4.1 : Caractéristiques de la boue utilisée.

Paramètres	TS	TVS	AGV	TA	TAC	DCO _T	DCO _S
Unité	g/l	g/l	g/l	mg CaCO ₃ /l	mg CaCO ₃ /l	gO ₂ /l	gO ₂ /l
Boue	30.39	18.07	400	266	666	76.92	74.36



2.3 L'origine du substrat

Les essais de prétraitement sont effectués sur un déchet d'olive (margine de Mila) se trouvant à l'état pâteux, elles sont obtenues à partir d'olive de couleur mi-noire, prélevée d'un moulin d'olive automatique en mois de décembre 2018.

2.4 Caractéristiques du substrat

Tableau 4.2 : Caractéristiques du substrat.

Paramètres	TS	TVS	MES	MVS	TA	TAC	DCO _T	DCO _S
Unité	g/l	g/l	g/l	g/l	mg CaCO ₃ /l	mg CaCO ₃ /l	gO ₂ /l	gO ₂ /l
Substrat	143.19	137.19	133.69	133.25	0.00	68	33.33	23,08

3. PROTOCOLE OPERATOIRE DE PRETRAITEMENT

3.1 Préparation du substrat au prétraitement thermique

Pour cela, et pour une meilleure dégradation de notre substrat, et pour moins de risques d'acidification du milieu, ainsi que pour un meilleur rendement en méthane, l'échantillon à subir un broyage mécanique, L'appareil utilisé est un broyeur traditionnel de cuisine « CONDORE » MODEL : MX-D1552S de puissance 500W de capacité 1.5 litre (Voir Figure 4.1).



Figure 4.1 : Un broyeur traditionnel. **Figure 4.2 :** La margine après broyage.

3.2 Prétraitement du substrat (la margine)

Pour une meilleure dégradation favorisant ainsi l'étape de l'hydrolyse, un volume de 3000 ml de margine broyée a subi prétraitement thermique, dans un bloc chauffant munit d'une agitation continue. Les essais ont été réalisés dans une série de cristalliseur de 900 ml (voir Figure 4.3) avec trois arrangements de la température, $T = 100^{\circ}\text{C}$, $T = 120^{\circ}\text{C}$, $T = 170^{\circ}\text{C}$. En considérant la température égale à 20°C pour le substrat non traité.

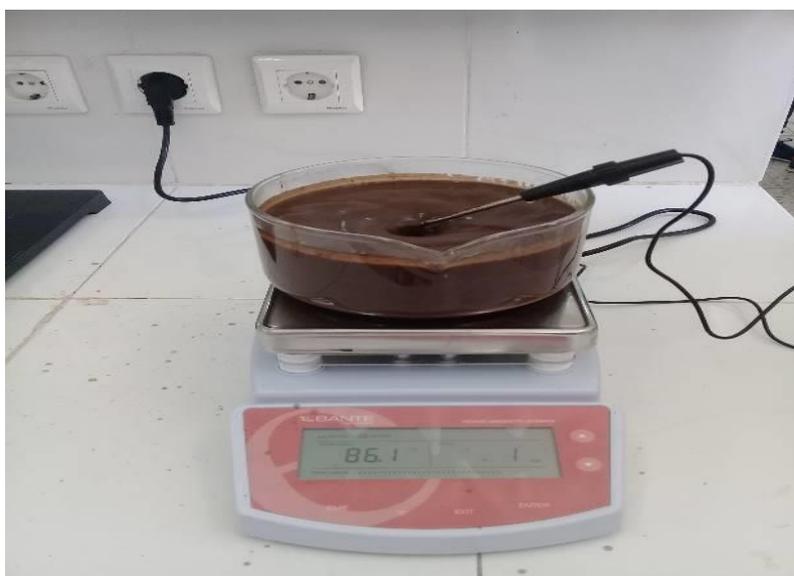


Figure 4.3 : Prétraitement thermiques.



3.3 Protocoles de mesure de la biodégradation anaérobie



Figure 4.4 : Réacteur batch utilisé.

Les tests de mesure du potentiel méthane biochimique (BMP) permettent de comparer les productions de biogaz et du méthane pour les quatre températures choisies. Ils sont réalisés dans des bouteilles de 250 ml en phase mésophile et 150 ml en phase thermophile en mode batch. Les réacteurs batch sont répartis entre des témoins contenant l'inoculum seulement (le blanc) et des essais qui contiennent le mélange de l'inoculum et du substrat avec un rapport inoculum /substrat (I/S) égale à 1, avec un ajout de 10 ml de solution nutritives sa composition est présentée dans Tableau 4.3. Ces réacteurs sont fermés hermétiquement à l'aide d'un bouchon en caoutchouc puis des bouchons percés en aluminium, et ils sont doublés et leurs résultats sont moyennés sur les deux mesures expérimentales.

La mesure du volume de biogaz produit au cours du temps s'effectue par une colonne d'eau acidifiée ($pH = 2$) afin de réduire au maximum la dissolution du CO_2 . L'expérience se poursuit jusqu'à observer une production de biogaz nulle.

3.4 Composition de la solution nutritive

Dans le but d'éviter le déficit en nutriments et en élément trace durant le déroulement du test de la biodégradabilité, une solution contenant des concentrations variables de ces derniers a été ajoutée à chaque réacteur. Les concentrations sont représentées dans le tableau ci-dessous :



Tableau 4.3 : Composition de la solution en nutriments [43].

Nutriments et éléments traces	Concentration (g/l)
H_2PO_4	0.27
K_2HPO_4	1.12
NH_4Cl	0.53
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	0.100
$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	0.075
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	0.020

Tous les flacons sont maintenus dans un autoclave en condition mésophile (37°C) et thermophile (55°C).



Figure 4.5 : Enceinte thermique.



3.5 Nomenclature des réacteurs des boues prétraités

Tableau 4.4 : Nomenclature de réacteurs des boues prétraitées en phase mésophile.

	Prétraitement thermique				
La température de prétraitement	Boue seul	20°C	100°C	120°C	170°C
Nomenclatures	S0	S1	S2	S3	S4

Tableau 4.5 : Nomenclature de réacteurs des boues prétraitées en phase thermophile :

	Prétraitement thermique				
La température de prétraitement	Boue seul	20°C	100°C	120°C	170°C
Nomenclatures	D0	D1	D2	D3	D4

4. LES METHODES ANALYTIQUES

4.1 Dosage des matières sèches (TS) et des matières volatiles (TVS)



Figure 4.6 : Différentes étapes pour la détermination des TS.

La détermination des différentes fractions de la matière est réalisée par pesées et séchages des boues secondaires et du substrat, selon la méthode normalisée [43]. Les



matières sèches (TS) correspondent à la matière résiduelle obtenue après une étape de séchage à 105°C. Après homogénéisation, une quantité de boue ou de substrat est introduite dans une capsule en porcelaine propre préalablement séchée. Ensuite, sont mise dans une étuve à 105°C pendant 24^h, puis refroidi dans un dessiccateur et pesé pour obtenir les TS.

Le calcul des TS, en g.kg⁻¹ ou g/L, s'obtient selon la relation :

$$TS \left(\frac{g(TS)}{l} \right) = \frac{M_2 - M_0}{M_1 - M_0} \times 1000$$

Avec :

- ♦ M₀ : La masse en gramme, de la capsule vide.
- ♦ M₁ : La masse en gramme, de la capsule remplie de l'échantillon.
- ♦ M₂ : La masse en gramme, de la capsule et du résidu sec après séchages.

Après avoir pesé et mesuré les TS, la capsule est mise au four à 550°C pendant 2 heures.



Figure 4.7 : Fourne.



Figure 4.8 : Dessiccateur.

Puis, il est refroidi et pesé pour obtenir les matières minérales (MM). Ainsi, la différence entre les TS et les MM correspond aux matières volatiles (TVS). Les TVS sont assimilés à la matière organique.

Le calcul des TVS, s'obtient selon la relation suivante, est alors possible d'exprimer le contenu de MVS en g/L.



$$TVS \left(\frac{g(TVS)}{l} \right) = \frac{(M_2 - M_0) - (M_3 - M_0)}{(M_1 - M_0)} \times 1000$$

Avec :

- ♦ M_0 : la masse en gramme, de la capsule vide.
- ♦ M_1 : la masse en gramme, de la capsule remplie de l'échantillon.
- ♦ M_2 : la masse en gramme, de la capsule et du résidu sec après séchage.
- ♦ M_3 : la masse en gramme, de la capsule et du résidu de calcination.

4.2 Matières en suspension MES

On obtient les matières en suspension par une méthode de filtration.



Figure 4.9 : Différentes étapes pour la déterminer des MES.

Un volume d'échantillon de 100ml est filtré à travers un papier filtre rincée et séchée à $105^{\circ}C$. Les matières retenues sur le filtre m_0 sont séchées à $105^{\circ}C$ puis pesées avec le filtre soit m_1 . La masse de matières en suspension est obtenue en faisant la différence entre la masse du filtre incluant les résidus séchés (m_1) et la masse initiale du filtre (m_0). On calcule la concentration de MES en utilisant la formule ci-dessous :

$$MES \left(\frac{mg}{l} \right) = \frac{(m_1 - m_0)}{V} \times 1000$$

Après avoir pesé et mesuré les MES, le papier filtre contenant les MES est mis au four à $550^{\circ}C$ pendant 2 heures. Après refroidissement le résidu est pesé et nous donne la concentration de la matière minérale MM.

On calcule ainsi la concentration des MVS en utilisant la formule ci-dessous :



$$MVS \left(\frac{mg}{l} \right) = MES - MM$$

4.3 Dosage du TA et TAC

L'alcalinité partielle (TA) et l'alcalinité totale (TAC) sont mesurées manuellement par ajout d'une solution titrée acide en présence d'un pH-mètre. Le pH d'un échantillon de Volume V_e est relevé. Le volume V_1 correspond au volume d'acide (de l'acide Chlorhydrique à 0,01 mol/l) nécessaire pour atteindre une valeur de pH = 6. On ajoute Ensuite un volume supplémentaire d'acide V_2 jusqu'à atteindre une valeur pH = 4. Le TA et le TAC sont calculés à partir de ces mesures. Les résultats sont exprimés en $mgCaCO_3/l$.

$$Alcalinité = \frac{\text{volume de HCl(ml)} \times \text{normalité de HCl(0.01N)} \times 50000}{\text{Volume de l'échantillon(25ml)}}$$



Figure 4.10 : Appareillage de mesure de TA et TAC.

4.4 La détermination des acides gras volatils (AGV)

Le contrôle des acides gras volatiles, stade intermédiaire obligatoire de la digestion anaérobie, est indispensable. Leur accumulation traduit un ralentissement de l'activité des bactéries méthanogènes et peut provoquer le blocage de processus fermentaire, raison pour laquelle le suivi de la concentration des AGV lors de la digestion devient très important.

La mesure des AGV est déterminée par la méthode potentiométrique : Prise une échantillon de 25 ml, le pH est ajusté à 3.5 avec HCl (0.1N). Après chauffé pendant 3 minutes pour dégager le CO_2 .la solution ensuite est refroidie à température ambiante et le



pH est ajusté à 4 avec NaOH (0.1N) (volume V_1) puis à 7 (volume V_2). L'acidité volatile est déterminée par la différence de ces volumes.

4.5 Détermination de la DCO

Les mesures de demande chimique en oxygène (DCO) sont réalisées sur les boues totales de station d'épuration et sur les rejets d'une unité de production du margine une dilution au 1/1000ème, selon une méthode normalisée.

La matière organique contenue dans l'échantillon est oxydée, en milieu acide (H_2SO_4), en Présence d'un catalyseur (Ag_2SO_4) et de ($HgSO_4$) pour éviter l'interférence des chlorures, Par le bichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$), introduit en excès.

La DCO a été déterminée par une oxydation d'un échantillon de 2 ml pendant 2 heures à $148^\circ C$ dans 3ml d'une solution d'acide composée de 0,66 g de Ag_2SO_4 . Dans 100 ml de H_2SO_4 de 1 ml de $K_2Cr_2O_7$ à 8.33 mol/l et 0.04g de $HgSO_4$. L'absorbance de la solution oxydée a ensuite été comparée à une courbe d'étalonnage obtenue à partir d'une solution mère de bichromate de potassium entre 100 à 1000 mg/L de DCO . L'échantillon de 2ml était dilué suffisamment pour atteindre une concentration finale dans cette plage de DCO . La lecture de l'absorbance a été effectuée avec un spectrophotomètre à une longueur d'Andes égale à 600 nm (voir Figure 4.11). Deux types de DCO ont été mesurés : la DCO totale, qui correspond au surnageant de l'échantillon et la DCO soluble, pour laquelle un échantillon, était centrifuger et filtré avec papier filtre millipore 0.45, la DCO totale inclut donc les matières solides et la biomasse (voir Figure 4.12).



Figure 4.11 : spectrophotomètre



&Figure 4.12 : bloc chauffant.



4.6 Détermination de la composition du biogaz



Figure 4.13: Les étapes de détermination de la composition de biogaz.

Le biogaz produit par chaque bouteille est mesuré quotidiennement à l'aide du dispositif qui sert à mesurer la quantité de biogaz (Figure 4.13). La composition du CH_4 dans le biogaz est déterminée ainsi [44]:

- ♦ À l'aide d'une seringue, on prend un certain volume du biogaz produit par l'une des bouteilles on le note (V_1) qu'on injecte dans une autre bouteille qui contient 20 g/l de la solution de KOH.
- ♦ Puis on agite cette dernière manuellement de 3 à 4 minutes pour que tout le CO_2 soit absorbé par la solution de KOH.
- ♦ Ensuite on mesure le CH_4 contenant dans la bouteille de KOH et on note le volume (V_2). Le rapport V_2/V_1 nous donne la composition du CH_4 dans le biogaz.

La relation qui permet le calcul de la composition du CH_4 s'écrit comme suit :

$$\text{La composition \%} = \frac{V_2}{V_1} \times 100$$



Figure 4.14 : Dispositif pour mesurer le biogaz.

Chapitre 5

Résultats
&
Discussion



1. INTRODUCTION

L'objectif principal de cette étude est de quantifier, et de mesurer les effets du prétraitement thermique sur la biodégradabilité anaérobie du substrat (Margine) afin d'obtenir un volume maximum de biogaz et en méthane.

2. RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE

Les résultats bibliographiques de traitement prétraitement thermique sont Rassemblés dans le Tableau 5.1:

Tableau 5.1 : Performances du traitement thermique [24].

Référence Bibliographique	Substrat utilisé	Conditions de traitement	Résultats
[45]	Boues activées	175°C, 30 min	<ul style="list-style-type: none"> Solubilisation de la DCO de 40%. Augmentation de l'abattement de matière organique de 26% à 48%. Augmentation de la production de méthane de 115 à 186 ml.g⁻¹ DCO.
	Boues primaires	175°C, 30 min	<ul style="list-style-type: none"> Solubilisation de la DCO de 20%. Pas d'influence sur la production de biogaz ni sur la réduction de matière.
	Boues mixtes 50% primaires et 50% secondaires	175°C, 30 min	<ul style="list-style-type: none"> Augmentation de l'abattement de la matière organique de 46% à 54,5%. Augmentation de la production de méthane de 205 à 234 ml.g⁻¹ DCO.
[46]	Boues activées 15g DCO.l ⁻¹	170°C, 1 h TSH = 5 j	<ul style="list-style-type: none"> Augmentation d'abattement de la DCO de 30% à 60%. Augmentation d'abattement de la matière organique de 30 à 60%. Augmentation de la production de biogaz de 100%.
[47]	Boues activées 8,4 g.l ⁻¹	180°C, 60 min	<ul style="list-style-type: none"> Solubilisation de la matière organique de 30 %.



	Composante industrielle		<ul style="list-style-type: none"> ♦ Augmentation de la production de biogaz de 90%.
[48]	Boues activées	160°C TSH = 15 j	<ul style="list-style-type: none"> ♦ Abattement de la matière de 20%. ♦ Augmentation de la production de biogaz de 60%.
[49]	Boues mixtes 70% primaires 30% secondaires	130°C, 60 min TSH = 20 j	<ul style="list-style-type: none"> ♦ Solubilisation de la DCO de 60%. ♦ Augmentation de l'abattement de la matière de 58% à 66%.
[50]	Boues activées 17 g.l ⁻¹	170°C, 60 min	<ul style="list-style-type: none"> ♦ Solubilisation de la DCO de 57%. ♦ Augmentation de la production de biogaz de 45% (digestion batch). ♦ Augmentation de la production de biogaz de 54% (digestion continue). ♦ Augmentation de l'abattement en matière de 27% à 59%.

3. METHODOLOGIE

Le volume du substrat à traiter par traitement thermique est de 900 ml. Trois températures de prétraitement thermique ont été testés, $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 30 min, en considérant le substrat non prétraité correspond à $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pour un même test de prétraitement, on a effectué deux flacons de 250 ml contenant 40 ml de boue et [3 à 4 ml] de rejet de margine qui correspondent à un ratio *inoculum/substrat* (*I/S*) égale à 1 en phase mésophile, et deux flacons de 150 ml contenant 27 ml de boue et [2 à 3 ml] de rejet margine en phase thermophile.

Durant toute la période de la digestion, la quantité du biogaz et la composition en méthane produites ont été déterminées tous les jours. L'expérience se poursuit jusqu'à observation d'une production de biogaz nul (44 Jours).

4. EFFET DU PRETRAITEMENT THERMIQUE SUR LES PARAMETRES PHYSICOCHIMIQUES DU REJET MARGINE AVANT INCUBATION

Les résultats des paramètres physicochimiques après prétraitement thermique sont rassemblés dans le Tableau 5.2.



Tableau 5.2 : Effet du prétraitement thermique sur les paramètres physicochimiques de la margine.

Paramètres	T = 20°C	T = 100°C	T = 120°C	T = 170°C
	Pondant 30 min			
pH	4.70	4,52	4,63	4,37
TS (g/l)	143.91	165.74	186.81	140.07
TVS (g/l)	137.39	158.70	177.75	133.02
MES (g/l)	133.69	146,04	110,72	94,6
MVS (g/l)	133.25	145,55	110,37	94,34
TA (mgCaCO ₃ /l)	0	0	0	0
TAC (mgCaCO ₃ /l)	68.00	450	456	418
AGV	68.00	450	456	418
DCO _t (gO ₂ /l)	33,33	41,03	48,72	53,85
DCO _s (gO ₂ /l)	23,08	38,46	46,15	51,28

4.1 Effet du prétraitement sur le pH

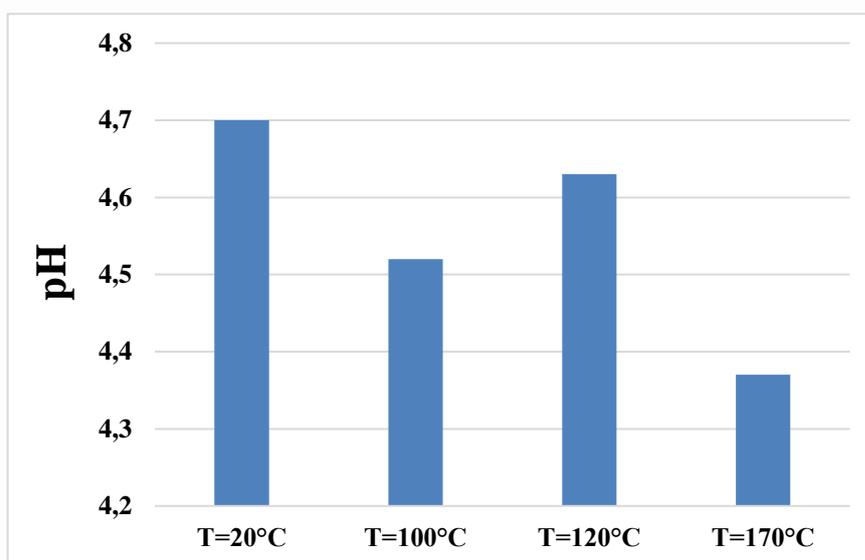


Figure 5.1 : Evaluation de pH en fonction de la T° de prétraitement



On remarqué que le pH obtenu est compris entre 4.70 et 4.37 c'est un pH très acide pour les quatre températures de prétraitement testées cela est dues à la richesse des margines en acide organique (acide phénolique, acide gras).

4.2 Effet du prétraitement sur le TA et TAC et AGV

Tableau 5.3 : Effet du prétraitement sur le TA et TAC et AGV.

Température de prétraitement	T = 20°C	T = 100°C	T = 120°C	T = 170°C
TA $pH=6$ (mgCaCO ₃ /l)	0	0	0	0
TAC $pH=4$ (mgCaCO ₃ /l)	68	450	456	418
AGV	68	450	456	418

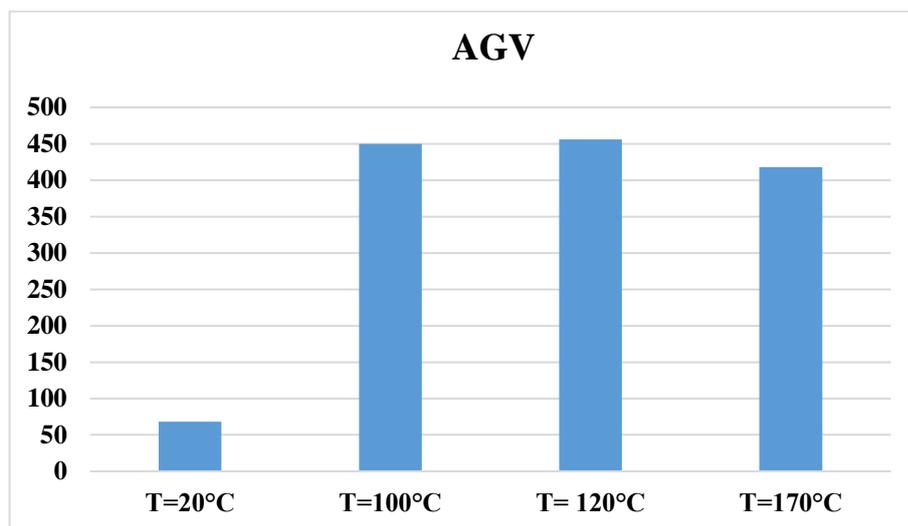


Figure 5.2 : Évaluation des AGV en fonction de la T° de prétraitement.

Comme présente sur la Tableau 5.3 l'alcalinité à pH = 4 varie entre 68 à 456 mgCaCO₃/l et celle à pH = 6 qui égale 0 mgCaCO₃/l. L'accumulation des AGV ce situ entre 68 et 456 ce sont des valeurs plus ou moins négligeable. Le système et donc stable.

4.3 Effet du prétraitement sur les TS et TVS

Tableau 5.4 : Effet du prétraitement sur les TS et TVS.

Température de prétraitement	T=20°C	T=100°C	T= 120°C	T=170°C
TS (g/l)	143,91	165,74	186,81	140,07



TVS (g/l)	137.39	158,70	177,75	133,02
TVS (%)	95.46	95,75	95,15	94,96

Pour chaque série de teste de température, la concentration en matière sèche et en matière organique appartient au même ordre de grandeur pour les trois températures testés avec une légère différence qui ne peut être due qu'à des erreurs dans le prélèvement de l'échantillon. Le taux de la matière organique est très élevé (95%) pour les quatre teste de prétraitement (Tableau 5.4).

4.4 Effet du prétraitement sur la Solubilisation de la matière MES/MS et MVS/MES

Tableau 5.5 : Effet du prétraitement sur la solubilisation de la matière MES/MS et MVS/MES.

<i>Température de prétraitement</i>	<i>T=20°C</i>	<i>T=100°C</i>	<i>T= 120°C</i>	<i>T=170°C</i>
<i>MS (g/l)</i>	143.91	165,74	186,81	140,07
<i>MVS (g/l)</i>	133.253	145,55	110,37	94,34
<i>MVS (%)</i>	92.59	87,82	59,08	67,35
<i>MES (g/l)</i>	133.69	146,04	110,72	94,6
<i>MES/MS (%)</i>	92.89	88,12	59,27	67,54
<i>MVS/MES (%)</i>	99.67	99,66	99,68	99,73

Les matières en suspension, représentent l'ensemble des particules minérale et organique contenus le substrat. Leurs effets sur les caractéristiques physico-chimiques de l'eau sont très néfastes par exemple elles modifient la turbidité des eaux.

Le prétraitement thermique entraîne une solubilisation de la matière : la concentration en matière soluble augmente, tandis que celle en matière particulaire diminue.

Le Tableau 5.5 montre que les MES de la margine pour les trois tests de prétraitement diminuent par rapport au MES de la margine sans prétraitement. Un phénomène de solubilisation apparaît de plus en plus qu'on augmente la température de prétraitement, ceci s'applique à la matière organique et minérale.

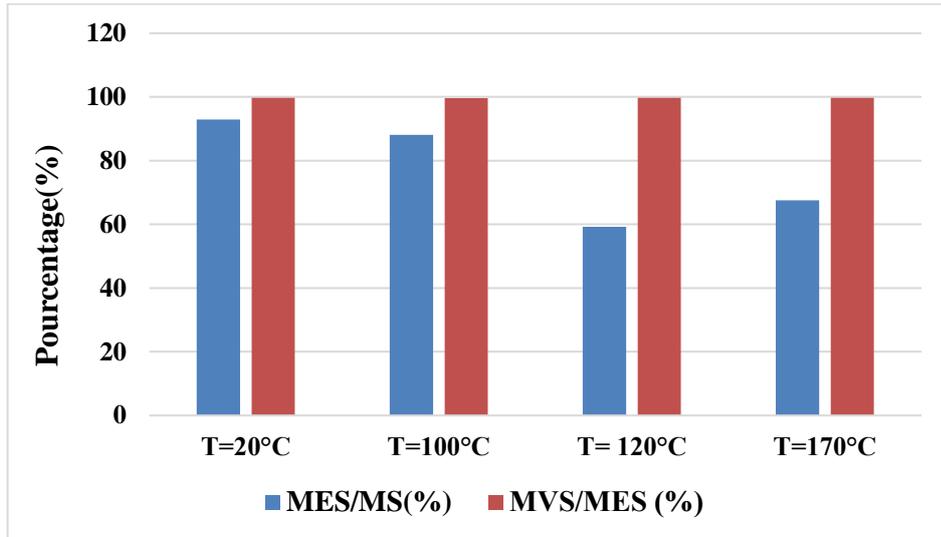


Figure 5.3 : Effet du prétraitement sur la solubilisation de la matière MES/MS et MVS/MES.

La diminution du rapport MES/MS nous révélera clairement le phénomène de la solubilité de la matière. (Voir Figure 5.3)

4.5 Effet du traitement sur la DCO soluble et totale

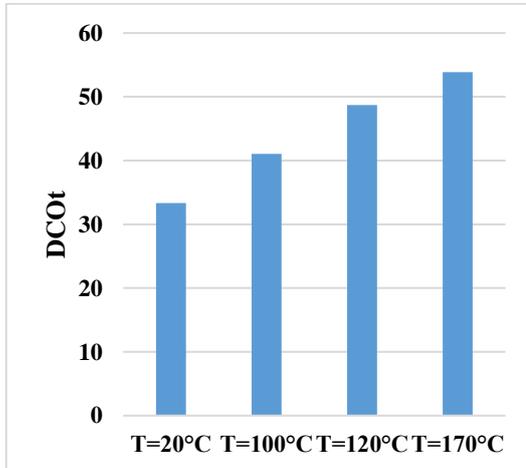


Figure 5.4 : Evolution de La DCOT.

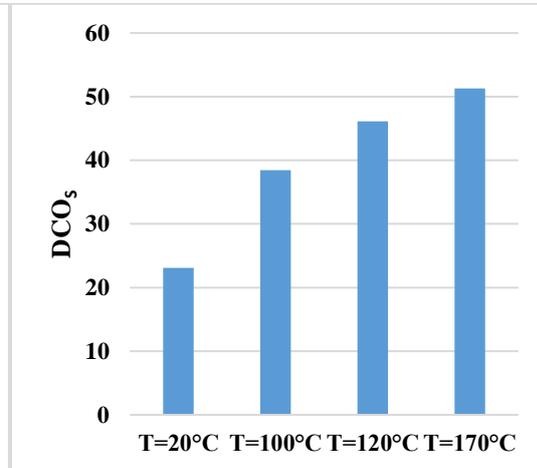


Figure 5.5 : Evolution de la DCOs.

Le prétraitement thermique entraîne une solubilisation de la DCO. La Figure 5.5 montre que la DCO soluble augmente en fonction de la température de prétraitement. Cependant, il semblerait que, la DCO soluble continuera à augmenter si on avait augmenté la durée (qui était de 30 minutes) de prétraitement.



La DCO total reste pratiquement inchangé pour les trois températures testées (Figure 5.4).

Afin de confirmer les résultats, il est aussi possible d'utiliser le taux de solubilisation ou le ratio DCO_s/DCO_T qui reflète le transfert de la phase particulaire vers la phase soluble.

$$\text{Ratio} = \frac{DCO_s}{DCO_t} * 100 \quad (1)$$

➤ **Le degré de solubilité [24]**

$$SDCO = \frac{(DCO_s - DCOS_0)}{DCO_{p0}} * 100 \quad (2)$$

Avec :

- ♦ **DCOs** : DCO soluble de l'échantillon traité (g O₂/l).
- ♦ **DCOs₀** : DCO soluble de l'échantillon non traité (g O₂/l).
- ♦ **DCOp₀** : DCO particulaire de l'échantillon non traité (g O₂/l).

$$(DCO_{p0} = DCO_T - DCO_s) \quad (3)$$

Tableau 5.6 : Effet du prétraitement sur le ratio et degré de solubilisation.

<i>Température de prétraitement</i>	T=20°C	T=100°C	T= 120°C	T=170°C
DCO _t gO ₂ /l	33,33	41,02	48,72	53,85
DCO _s gO ₂ /l	23,08	38,46	46,15	51,28
Ratio=DCO _s /DCO _t	69,25	93,75	94,74	95,24
SDCO (degré de solubilité)	0	46,00	19,00	10,00

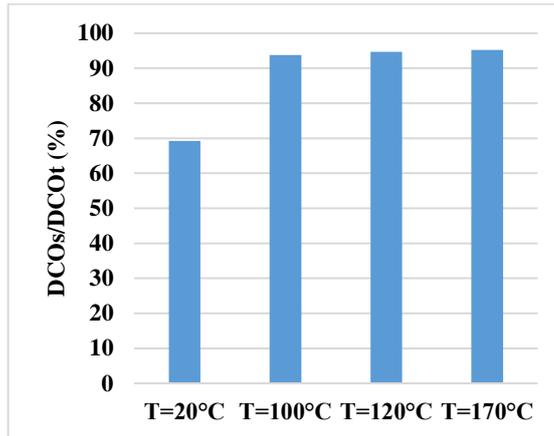


Figure 5.6 : Evaluation du ratio DCO_s/DCO_t .

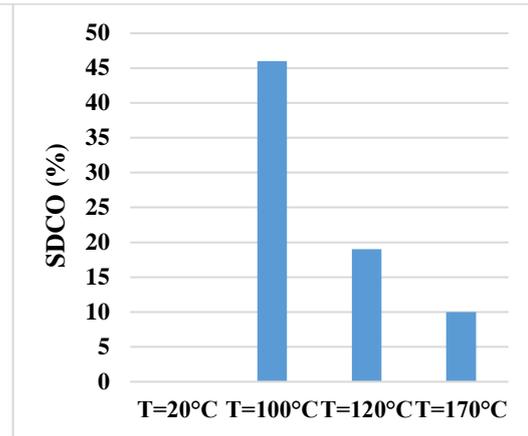


Figure 5.7 : Evaluation du degré de la solubilisation.

La Figure 5.6 Représente l'évolution du ratio DCO_s/DCO_t . Elle montre que la majorité de la fraction totale de la DCO c'est converti en DCO soluble pour les trois températures de prétraitement testées, cette conversion atteint une valeur plus de 95% contre une valeur de 69.25 % de la marge témoin (20°C).

La Figure 5.7 Représente l'évolution de la solubilisation en fonction de la température de prétraitement. Le rapport de la solubilisation varie entre 10% et 46%. Une meilleure solubilisation correspond à la 100°C entrainant ainsi un rapport de la solubilisation de 46%.

4.6 Conclusion de la solubilité

D'après les résultats obtenus, on remarque que la solubilisation apparaît pour les trois températures testées avec des pourcentages du ratio DCO_s/DCO_t très proche.

5. EFFET DU PRETRAITEMENT SUR LA BIODEGRADATION ANAEROBIE DE LA MARGINE APRES INCUBATION

5.1 Phase mésophile

5.1.1 Variation du volume cumulé en biogaz

La Figure 5.8 représente la variation du volume spécifique cumulé total en biogaz produit en phase mésophile, lors de la biodégradation de la marge d'olives en présence de l'inoculum (bout de bassin secondaire de la station d'épuration), après avoir effectué un prétraitement thermique de 100°C, 120°C, 170°C. Ont considéré comme référence le substrat



non traitée (20°C), l'incubation a été réalisée avec un ratio inoculum /substrat égale 1. La cinétique de production est subdivisée en trois phases pendant une durée de 44 jours.

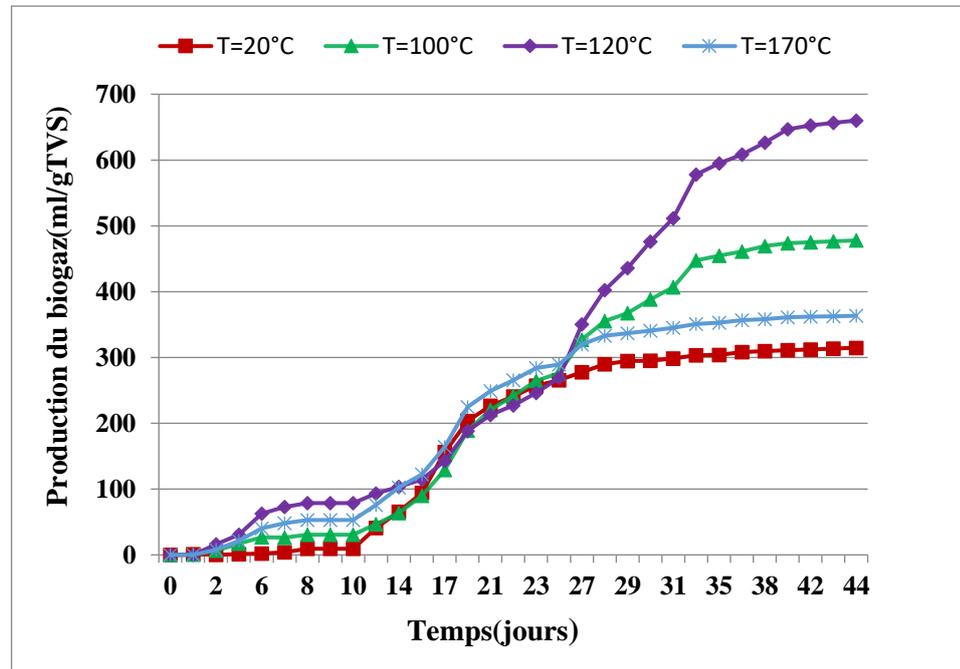


Figure 5.8 : Volume spécifique cumulé en biogaz produit pour différente T° de prétraitement.

- 1. Phase de latence :** Celle-ci comptabilise une durée de 0 à 10 jours pour toutes les températures testées même pour celui du test de référence (20°C) avec une production légèrement supérieure pour le test de 120°C et 170°C. Une très faible production a été cependant enregistrée, est égale à 98 ml/gTVS. Cette période correspond à la phase de liquéfaction durant laquelle se déroulent l'hydrolyse, l'acidogène et l'cétogène.
- 2. Phase exponentielle :** Commence à partir du 10^{ème} jours, au 27^{ème} jours pour les tests S1(T = 20°C) et S4(T = 170°C) mais pour les tests S3(T=120°C), et S2(T=100°C), cette phases peut aller jusqu'à 38 jours ou les productions maximum sont atteintes, ce qui permet de comptabiliser les quantités de biogaz les plus importantes 626 ml/gTVS, 469 ml/gTVS, 358 ml/gTVS et 309.7 ml/gTVS respectivement pour les test de température S3(T=120°C), S2(T=100°C), S4(T=170°C), S1(T=20°C). Il parait que l'influence de la température n'a aucun effet sur le rendement en biogaz entre la période du 14^{ème} et 27^{ème} jour.



3. Phase de palier : C'est à partir desquelles le substrat commence à être épuisé. A ce stade la production est lente sous l'effet de l'épuisement du substrat qui ion constitue la source nutritive et énergétique de la flore microbiologique et particulièrement la flore méthanogène qui est directement responsable de la production du biogaz.

Notons que le meilleur rendement en biogaz est en faveur du teste de température égale à 120°C.

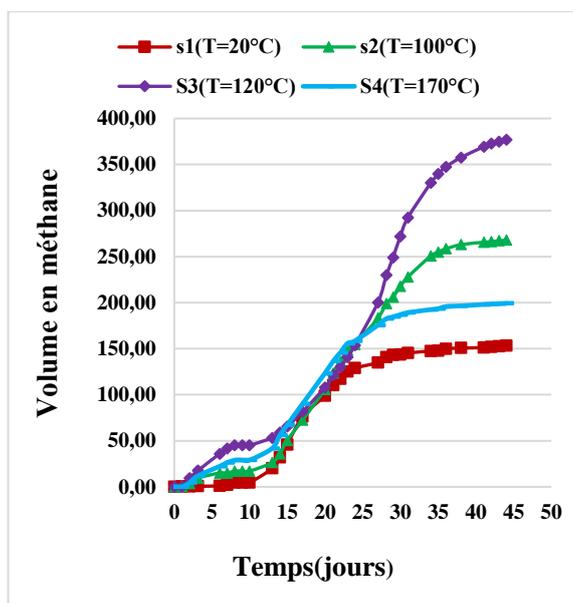


Figure 5.9 : Volume cumulé spécifique en méthane

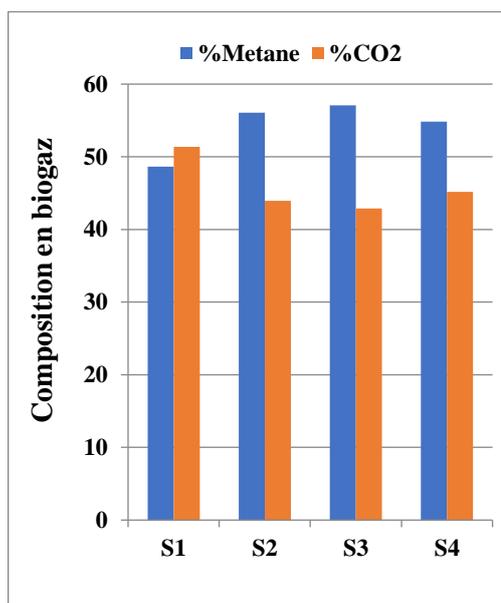


Figure 5.10 : Composition en méthane.

La Figure 5.9 montre clairement que le prétraitement thermique est efficace pour la température au-delà de 20°C sans pour autant atteindre 170°C. La température égale à 120°C permet d'accélérer la dégradation des margines à son rendement maximum par rapport aux autres températures ainsi, la production en méthane atteint 380 ml/gTVS au bout de 38 jours.

Le pourcentage en méthane dans le biogaz produit a été déterminé durant toute la phase exponentielle. La Figure 5.10 montre que la moyenne des pourcentages en méthane des tests de prétraitement est successivement 48.64% (S1), 56.05% (S2), 57.10% (S3) et 54.85%(S4).

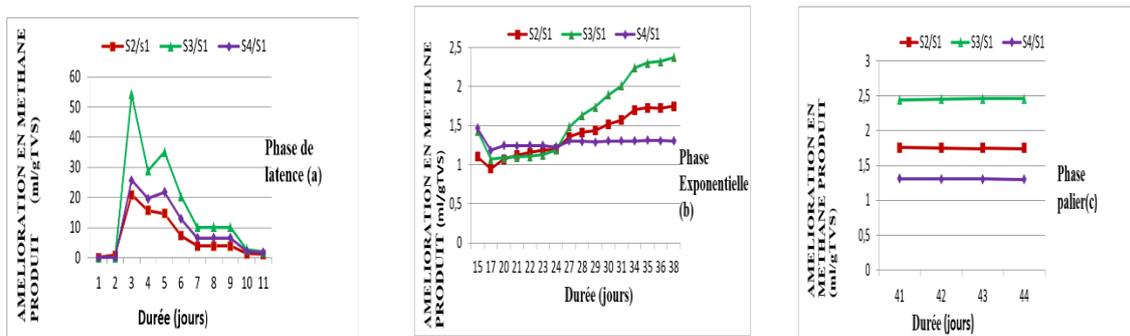
Nous remarquons que le pourcentage le plus élevé en méthane est obtenue pour le test S3(T=120°C) en sachant que le bon fonctionnement d'un processus de digestion est caractérisé par un pourcentage de méthane produit supérieur à 50 %.



5.1.4 Amélioration de la production en méthane pour chaque test de prétraitement

En termes d'amélioration du rapport entre les volumes de biogaz produit par la marge prétraitées et la marge non prétraitées [51]:

$$\text{Amélioration} = \frac{\text{volumedebiogazproduitparlamargine prétraitées}}{\text{volumedebiogazproduitparlamarginenon prétraitées}} \quad (4)$$



Figures 5. 11 (a, b, c) : Amélioration de la production en méthane.

- **En phase de latence** : Une production en méthane est de 20 à 50 fois supérieure à celui d'échantillon non prétraitées. Le teste de température égale à 120°C correspond à la meilleure amélioration (Figure 5. 11 (a)).
- **En phase exponentielle** : Entre les 15^{èmes} jours et 24^{ème} jours l'effet de la température est sans particularité par contre à partir du 25^{ème} jours on remarque une amélioration de plus de 1.5 à 2.5 fois celui de l'échantillon non prétraitées toujours la meilleure amélioration correspond au teste de température égale à 120°C (Figure 5. 11 (b)).
- **En phase palier** : A partir des 41^{ème} jours on remarque une amélioration de 2.5 fois celui de l'échantillon non prétraitées pour le teste de température égale à 120°C (Figure 5.11 (c)).

5.2 Caractéristiques de la phase liquide après incubation

La caractérisation de la phase liquide du résidu obtenu dans les différents réacteurs après la durée d'incubation est obtenue à travers la détermination des différents paramètres tels quelle pH, TS, TVS, DCOs, DCO_t.



Table 5.7 : Caractérisation de la phase liquide des différents réacteurs après l’incubation de phase mésophile.

	Paramètres par prétraitement thermique	pH	TA	TAC	TS	TVS	DCOt	DCOs	TVS
			mg CaCO ₃ /l	mg CaCO ₃ /l	g/l	g/l	gO ₂ /l	gO ₂ /l	%
Avant incubation	S1 (T=20°C)	7.10	0	8.03	11.46	11.31	23.23	4,97	98,69
	S2 (T=100°C)	7.09	0	16.09	11.42	7.95	22.73	5,04	98,27
	S3 (T=120°C)	7.13	0	16.21	8.10	8.37	22.53	5,66	97,88
	S4 (T=170°C)	7.07	0	18.24	11.84	8.36	22.49	6,29	97,8
Après incubation	S1 (T=20°C)	8.00	60	946	7.01	3.91	13.07	1.15	55,82
	S2 (T=100°C)	8.22	182	820	7.29	4.12	11.54	1.92	56,54
	S3 (T=120°C)	8.52	1000	1000	7.73	5.12	10	4.53	66,23
	S4 (T=170°C)	8.75	70	836	7.52	4.21	7.31	5.46	55,99

5.2.1 Variation du pH

Le pH évolue de la même manière pour toutes les températures testées et variant ainsi entre 8.20 et 8.75 après incubation (voir Tableau 5.7), c’est un pH dépassant la neutralité. On considère habituellement que la gamme optimale de pH pour la digestion anaérobie se situe entre 6,7 et 7,3. [52] .

5.2.2 Variation TA et TAC

Selon nos résultats du Tableau 5.8, l’alcalinité à pH=6 (TA) dans tous les réacteurs varie en moyenne entre 60 mgCaCO₃/l et 180 mgCaCO₃/l et celle à pH=4 (TAC) varie entre 820 mgCaCO₃/l et 1000 mgCaCO₃/l. La concentration en acide gras volatiles se situe entre 638 et 886 mgCaCO₃/l. Ces concentrations indiquent une présence des acides gras (intermédiaires essentiels du processus de digestion) donc le système était plus ou moins instable.

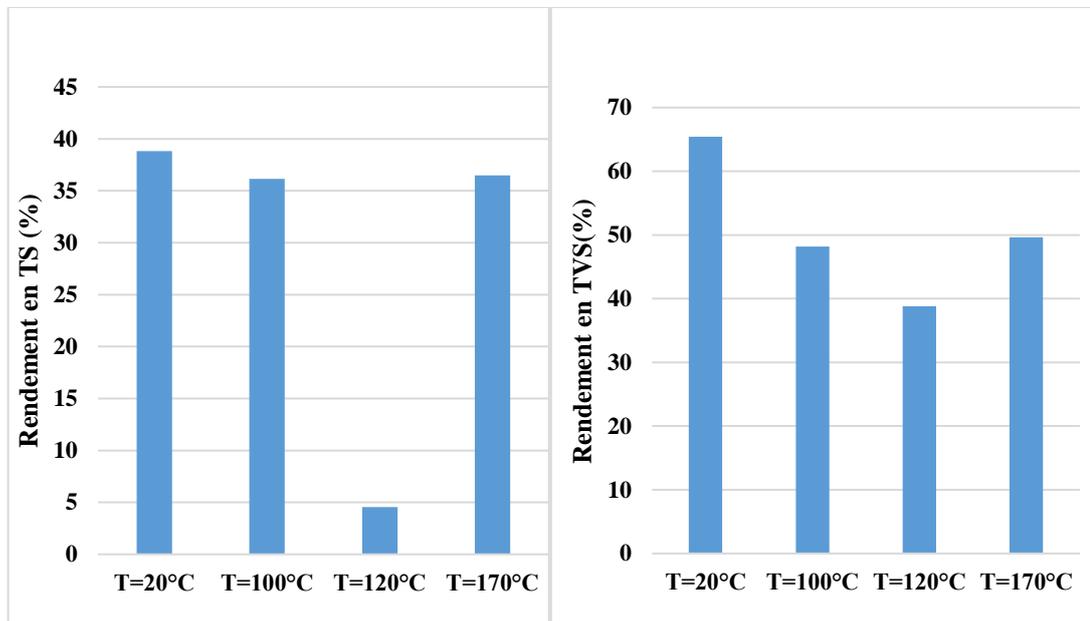


Figure 5.12 : Rendement d'élimination en TS. **Figure 5.13 :** Rendement d'élimination en TVS.

On remarque selon la Figure 5.12 que les rendements d'élimination en solides totaux sont de l'ordre de 4,56 % et 38,83 % ce qui confirme la dégradation de la matière existante initialement. Le rendement d'élimination du prétraitement qui correspond au test de température T=120°C est très faible ce résultat ne reflète pas sa valeur réelle car les TS trouvé après incubation représente les TS résiduels et les TS issu de la conversion des micro-organismes en phase endogène.

Pour les TVS le rendement d'éliminations dépasse les 65,43% pour le test de température égale à 20°C. Il semble que ses résultats ne reflètent pas sa valeur réelle attendu. Cette valeur bien que non cohérente est le résultat de plusieurs répétitions concordantes.

5.2.3 Rendement d'élimination de la DCO soluble et de la DCO totale

D'après les valeurs présentées dans les Tableau 5.7 on constate qu'il y a eu un abattement considérable en DCO soluble et totale par rapport à celles obtenues avant la digestion. Les rendements d'élimination se situent entre 13.19% et 76.86 pour la DCO soluble et entre 43.73% et 67.49% pour la DCO totale.

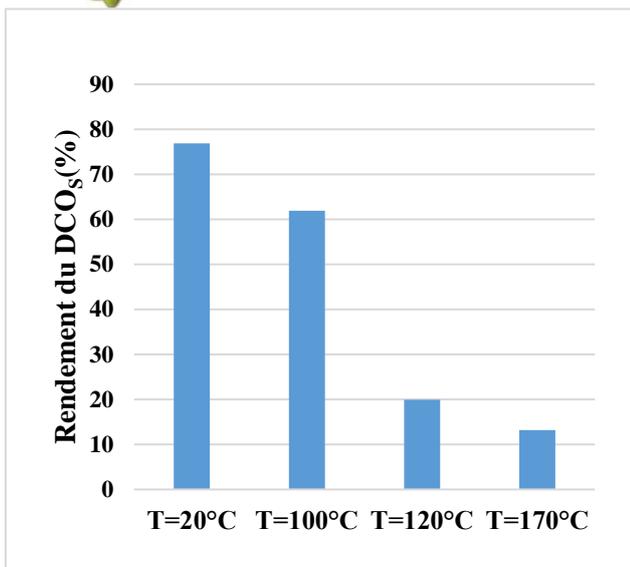


Figure 5.14 : Rendement d'élimination de la DCO_s

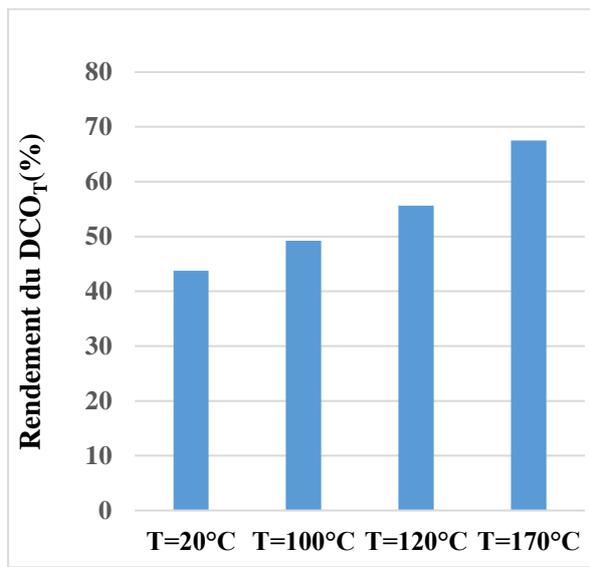


Figure 5.15 : Rendement d'élimination de la DCO_t

6. PHASE THERMOPHILE

6.1 Influence de prétraitement sur la biodégradation anaérobie de la margine après incubation

6.1.1 Variation du volume cumulé en biogaz

Les courbes de la production spécifique en biogaz débutent par une phase de latence de 10 à 12 jours, et à partir du 12^{ème} jour une phase exponentielle s'installe avec une même production pour les quatre températures testées, l'effet de la température apparait à partir du 20^{ème} jour en faveur du teste T=120°C avec une production en biogaz égale à 340 ml/gTVS.

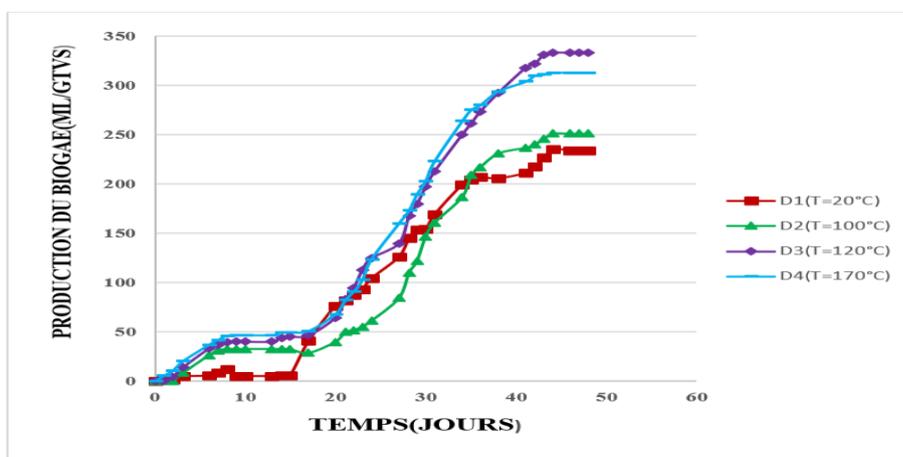


Figure 5.16 : Production de biogaz par la margine après le prétraitement thermique.



6.1.2 Variation du volume cumulé en CH₄

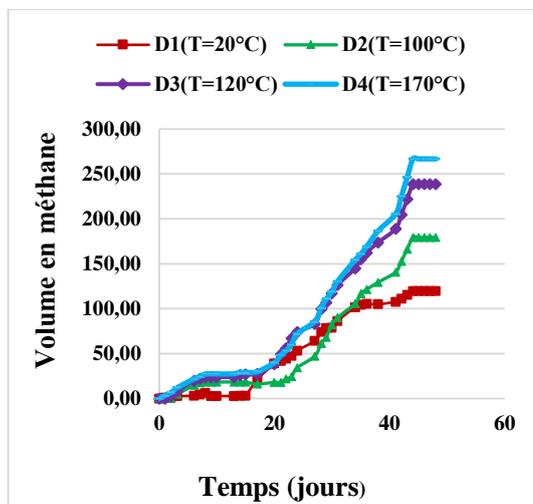


Figure 5.17 : Volume cumulé spécifique en méthane.

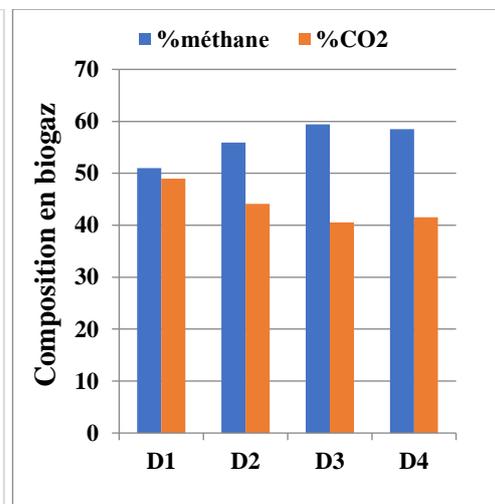


Figure 5.18 : Composition en méthane.

La Figure 5.17 illustre la production spécifique en méthane durant la durée d'incubation en phase thermophile. Ce paramètre est très important pour le contrôle et la surveillance du digesteur. En effet, une production conséquente en méthane reflète le bon fonctionnement de ce dernier. Nous remarquons que pour le teste de température $T=120^{\circ}\text{C}$ et $T=170^{\circ}\text{C}$ sont importantes et ont conduit à des productions en méthane, 238,85 ml/gTVS et 266,82 ml/gTVS ce qui signifie qu'au-delà de la température égale à 120°C est sans effet.

6.1.3 Amélioration production en méthane pour chaque test de prétraitement

En termes d'amélioration du rapport entre les volumes de biogaz produit par le substrat prétraité et le substrat non prétraité, on remarque que les meilleurs prétraitements thermique conduisent à une production de biogaz 5.5 à 6.7 fois supérieure à celle des du substrat non prétraité pour la phase de latence (temps de séjours égale à 10 jours) correspondant à la température de prétraitement égale à 120°C , en ce qui concerne la phase exponentielle (temps de séjours de 10 à 15 jours), le prétraitement thermique conduit à une production 6 à 8.7 fois supérieur celle des du substrat non prétraité. la meilleur amélioration correspond à la température égale à 120°C .

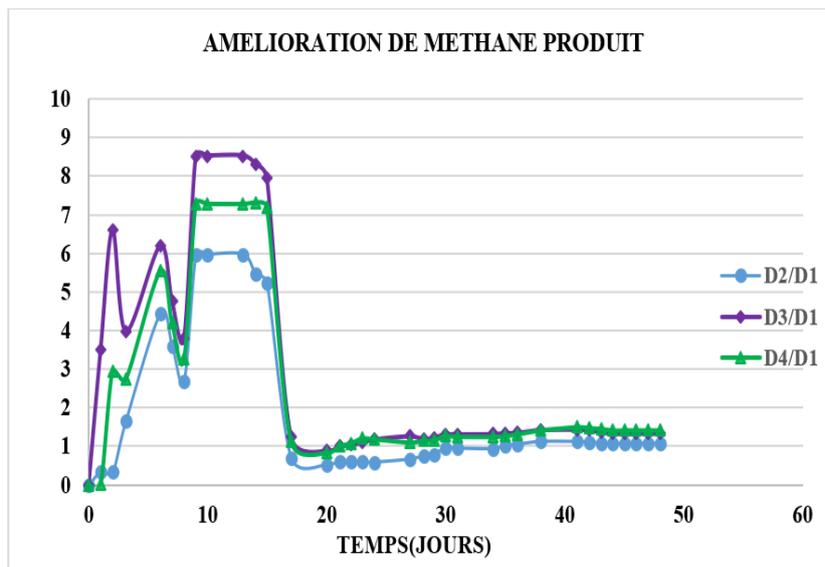


Figure 5.19 : Amélioration de la production en méthane.

Table 5.8 Caractéristiques de la phase liquide après incubation en phase thermophile.

	Paramètre par prétraitement thermique	PH	TA	TAC	TS	TVS	DCOt	DCOs	TVS
		/	mg CaCO ₃ /l	mg CaCO ₃ /l	g/l	g/l	gO ₂ /l	gO ₂ /l	%
Avant incubation	D1 (T=20°C)	7.01	0	9.22	6.78	9,27	25.31	8.24	34.62
	D2 (T=100°C)	7.04	0	16.18	11.52	8,05	24.60	7.92	69.88
	D3 (T=120°C)	7.03	0	16.30	1.94	8,43	23.40	8.85	70.60
	D4 (T=170°C)	7.08	0	19.72	12.4	8,87	26.98	8.85	71.53
Après incubation	D1 (T=20°C)	8.42	1020	244	8.23	4.67	8.46	1.79	56.74
	D2 (T=100°C)	8.52	1040	240	9.08	5.61	7.43	1.02	61.79
	D3 (T=120°C)	8.17	1000	250	9.01	5.27	7.43	4.10	58.49
	D4 (T=170°C)	8.03	1100	260	8.44	4.78	11.54	3.08	56.63



6.1.4 Effet du prétraitement sur le pH

Le pH évolue de la même manière pour toutes les températures testées et variant ainsi entre 8.10 et 8.50 après incubation (voir Tableau 5.8), c'est un pH dépassant la neutralité.

6.1.5 Variation TA et TAC

Selon nos résultats du Tableau 5.8 l'alcalinité ne dépasse pas les valeurs optimales de la digestion anaérobie (1000 à 3000 mgCaCO₃/l). La concentration en acide gras volatiles se situe entre 750 et 840 mgCaCO₃/l.

6.1.6 Le rendement d'élimination de la matière solide (TS) et la matière solide volatile (TVS)

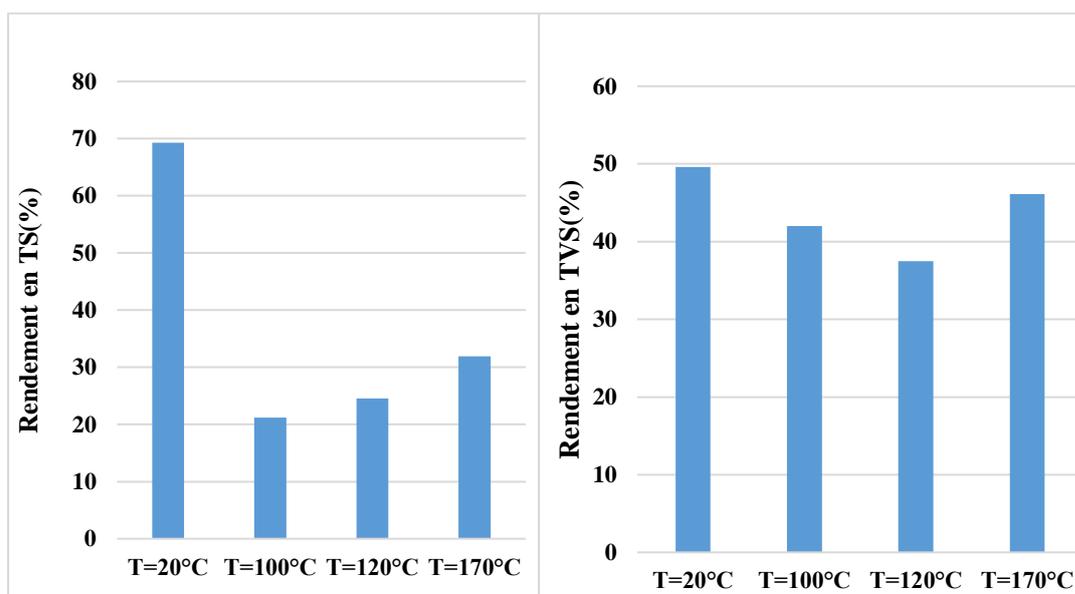


Figure 5.20 : Rendement d'élimination en TS.

Figure 5.21 : rendement d'élimination en TVS.

On remarque selon La Figure 5.20 que le rendement d'élimination en TS est de l'ordre de 21.18%, 24.53% et 31.94% pour les tests T=100°C, T=120°C et T=170°C avec un pourcentage des matières volatiles de 41.99% ,37.48% et 46.11% ce qui confirme la dégradation d'une masse importante de la matière organique existante initialement.



6.1.7 Le rendement d'élimination de la DCO_t et la DCO_s

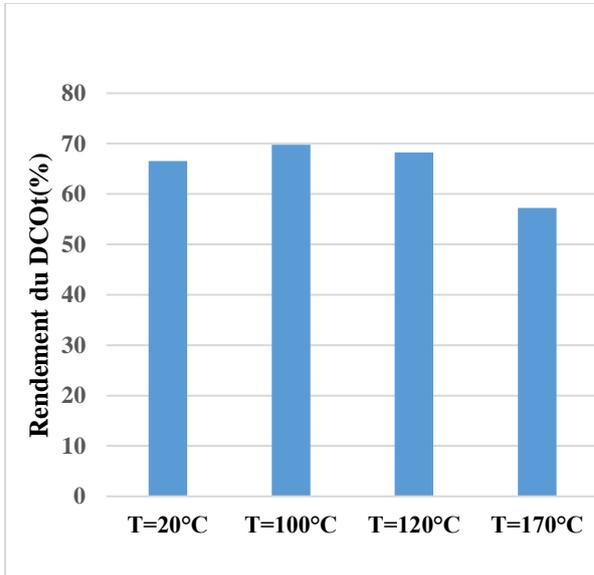


Figure 5.22 : Rendement d'élimination en DCO_t.

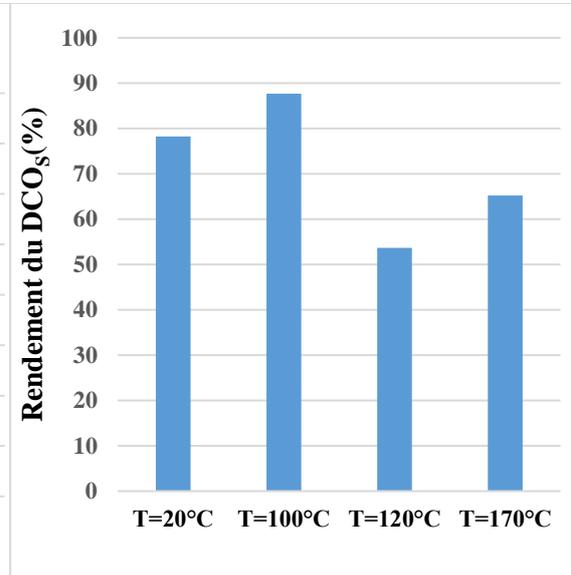


Figure 5.23 : Rendement d'élimination en DCO_s.

D'après la Figure 5.22 on constate que toutes les valeurs initiales de la DCO totale diminuent entre le début et la fin d'incubation. En effet, des rendements élevés pour les tests de T=100°C et celui T=120°C qui sont respectivement 68.25% et 69,79%.

La Figure 5.23 montre que la DCO soluble diminue entre le début et la fin de l'incubation avec un rendement d'élimination le plus élevé correspond à la température égale à 120°C.

7. CONCLUSION

D'après les résultats obtenus, on constate que le prétraitement thermique favorise l'étape de l'hydrolyse donc une augmentation de la DCO_s, ce qui conduit à un taux de solubilisation très élevé 94% pour la température T=120°C. Cette solubilité a favorisé le rendement en biogaz et en méthane en phase mésophile et thermophile. La production spécifique en méthane elle est en faveur du prétraitement qui correspond à la température égale à 120°C aussi bien en phase mésophile qu'en phase thermophile et atteint la valeur maximale égale à 400 ml/gTVS en phase mésophile.

Conclusion

Générale



1. CONCLUSION

L'objectif principal de ce travail est de faire une étude de la solubilité et la biodégradabilité en mode anaérobie discontinue de la margine d'olives en effectuant un prétraitement thermique. La margine est d'olives de couleur mi-noire est pressées dans une huilerie automatique selon un processus d'extraction à trois phases. Cette huilerie est située dans la région De Grarem Gouga de la Wilaya de Mila, Algérie.

Trois températures ont été retenues $T = 20^{\circ}\text{C}$ (température témoin), $T = 100^{\circ}\text{C}$, $T = 120^{\circ}\text{C}$ et $T = 170^{\circ}\text{C}$. L'étude a été initiée par une caractérisation de la margine d'olive ainsi que celle de la boue prélevée du bassin secondaire de la station d'épuration d'oued el Athmania de la wilaya de Mila. Elle montre que la margine était très riche en matière organique de l'ordre de 23.07 g/l en termes de DCO soluble, cette solubilité augmente toute en augmentant la température de prétraitement jusqu'à la température égale à 120°C . Elle atteint la valeur 46 g/l et un ratio $\text{DCO}_s/\text{DCO}_T$ égale à 94%.

Du point de vue biodégradabilité, la production spécifique en méthane est en faveur du prétraitement qui correspond à la température égale à 120°C aussi bien en phase mésophile qu'en phase thermophile et atteint la valeur maximale égale à 400 ml/gTVS en phase mésophile.

En termes d'amélioration du rapport entre les volumes spécifique de biogaz produit par la margine traitée et la margine non traitée, une grande amélioration apparait pour les trois phases d'incubation.

1. *En mésophile* : Une production en méthane est de 20 à 50 fois supérieures à celle de l'échantillons non traités. Le teste de température égale à 120°C Correspond à la meilleure amélioration.
2. *En phase de latence* : Elle est de 1.5 à 2.5 fois supérieures à celui des échantillons non traités, toujours la meilleure amélioration correspond au teste de température égale à 120°C .
3. *En phase exponentielle* : Une amélioration de 2.5 fois supérieures à celui des échantillons non traités pour le teste de température égale à 120°C en *phase palier*.



Conclusion Générale

4. *En thermophile* : Les meilleurs prétraitements thermique conduisent à une production de biogaz de 5.5 à 6.7 fois supérieure à celle du substrat non prétraité dans la phase de latence correspondant à la température de prétraitement égale à 120°C. En ce qui concerne la phase exponentielle, le prétraitement thermique conduit à une production de 6 à 8.7 fois supérieure à celle du substrat non prétraité, la meilleure amélioration correspond à la température égale à 120°C.

2. PERSPECTIVES :

Les résultats acquis au cours de ces travaux expérimentaux montrent l'intérêt de traitement thermique dans la digestion anaérobie. Les perspectives des travaux à venir visent à poursuivre l'effet de ce prétraitement dans un digesteur en continu, et d'aborder certaines hypothèses déduites de ces résultats :

1. L'influence du traitement thermique sur d'autres paramètres physico-chimiques, entre autres, la turbidité, la taille des particules, rhéologie des boues et la dilatabilité.
2. Une étude comparative avec les autres prétraitements, par exemple : Ozonation et thermique.
3. Elargir la caractérisation du substrat par d'autres paramètres qui permettent mieux d'interpréter les résultats, comme par exemple l'effet de phosphore, de l'azote ammoniacale et l'azote kjindhal.

Bibliographie



Bibliographie

- [1] “International Olive Council [Consulté le 12 Mars 2019]. Accessible sur : <https://www.internationaloliveoil.org/>.” .
- [2] Bensemmane A, “Le trait d’union des opérateurs économiques pour le Renouveau du Monde Agricole et Rural. 1er forum méditerranéen de l’oléicultureNo Title,” in *1er forum méditerranéen de l’oléiculture.*, 2009, pp. 1111–4762.
- [3] S. C. Q. W. D. R. D. abrizio Adanib, “Anaerobic digestion of straw and corn stover: The effect of biological process optimization and pre-treatment on total bio-methane yield and energy performance Biotechnology,” vol. 34, pp. 1289–1304, 2016.
- [4] A. Chouchene, “Etude expérimentale et théorique de procédés de valorisation de sous-produits oléicoles par voies thermique et physico-chimique,” HAUTE-ALSACE, 2012.
- [5] P. Suh, Y. J. et Roussaux, “An LCA of alternative wastewater sludge treatment scenarios, Resources, Conservation and Recycling,” vol. 35, pp. 191-200., 2002.
- [6] T. Li, Y. Y. et Noike, “Upgrading of anaerobic digestion of waste activated sludge by thermal pretreatment, Water Science and Technology,” vol. 26, (3-4), pp. 857–866, 1992.
- [7] W. Van Lier, J. B., Tilche, A., Ahring, B. K., Macarie, H., Moletta, R., Dohanyos, M., Hulshoff Pol, L. W., Lens, P. et Verstraete, “New perspectives in anaerobic digestion, Water Science and Technology, 43, (1), pp. 1-18.No Title,” vol. 43, no. (1), pp. 1–18.
- [8] W. Weemaes, M. et Verstraete, “Evaluation of current wet sludge disintegration techniques, Journal Chemistry Technology Biotechnology,” vol. 73, no. 8, pp. 83–92, 1998.
- [9] A. Wellinger, “Process design of agricultural digesters,” Enttenhausen: Nova Energie GmbH, 1999.
- [10] P. J. Meynell, “Methane : Planning a digester. Dorchester, Dorset,” 1976.
- [11] J. V. Brakel, “The ignis fatuus of biogas. Delft,” Press., 1980.
- [12] A. Wellinger, A. et Lindberg, “Biogas upgrading and utilisation. IEA Bioenergy Task 24,” 1999.
- [13] R. Moletta, “La méthanisation. Édité par Lavoissier. TEC et DOC,” 2008.
- [14] R. Moletta, “Le traitement des déchets, TEC&DOC,” p. 685p., 2009.
- [15] L. ANDRE, “Étude de verrous scientifiques et technologiques pour la compréhension et l’optimisation du procédé de méthanisation voie sèche discontinu de sous-produits d’origine agricole,” Technologie Compiègne, 2016.
- [16] J. B. ZHANG, “PROCEDE DE TRAITEMENT ANAEROBIE DES BOUES ET DE VALORISATION DU BIOGAZ,” l’Institut National Polytechnique de Lorraine, 2011.



Bibliographie

- [17] A. S. A. Faiza, “Effet des margines et du grignon d’olive sur la croissance des rhizobiums,” A.MIRA-BEJAIA Faculté, 2017.
- [18] D. M. El Amine, “Recherche des conditions optimales de la production du biogaz à partir des boues de la station de lagunage de la ville d’Adrar Présentée,” KASDI MERBAH - OUARGLA, 2018.
- [19] AOUADI ABDELHAFID and Soutene, “impact du contenu phénolique extrait de[1] “International Olive Council [Consulté le 12 Mars 2019]. Accessible sur : [https://www. http://www.internationaloliveoil.org/.](https://www.internationaloliveoil.org/)” .
- [2] Bensemmane A, “Le trait d’union des opérateurs économiques pour le Renouveau du Monde Agricole et Rural. 1er forum méditerranéen de l’oléicultureNo Title,” in *1er forum méditerranéen de l’oléiculture.*, 2009, pp. 1111–4762.
- [3] S. C. Q. W. D. R. D. abrizio Adanib, “Anaerobic digestion of straw and corn stover: The effect of biological process optimization and pre-treatment on total bio-methane yield and energy performance Biotechnology,” vol. 34, pp. 1289–1304, 2016.
- [4] A. Chouchene, “Etude expérimentale et théorique de procédés de valorisation de sous-produits oléicoles par voies thermique et physico-chimique,” HAUTE-ALSACE, 2012.
- [5] P. Suh, Y. J. et Roussaux, “An LCA of alternative wastewater sludge treatment scenarios, Resources, Conservation and Recycling,” vol. 35, pp. 191-200., 2002.
- [6] T. Li, Y. Y. et Noike, “Upgrading of anaerobic digestion of waste activated sludge by thermal pretreatment, Water Science and Technology,” vol. 26, (3-4), pp. 857–866, 1992.
- [7] W. Van Lier, J. B., Tilche, A., Ahring, B. K., Macarie, H., Moletta, R., Dohanyos, M., Hulshoff Pol, L. W., Lens, P. et Verstraete, “New perspectives in anaerobic digestion, Water Science and Technology, 43, (1), pp. 1-18.No Title,” vol. 43, no. (1), pp. 1–18.
- [8] W. Weemaes, M. et Verstraete, “Evaluation of current wet sludge disintegration techniques, Journal Chemistry Technology Biotechnology,” vol. 73, no. 8, pp. 83–92, 1998.
- [9] A. Welling, “Process design of agricultural digesters,” Enttenhausen: Nova Energie GmbH, 1999.
- [10] P. J. Meynell, “Methane : Planning a digester. Dorchester, Dorset,” 1976.
- [11] J. V. Brakel, “The ignis fatuus of biogas. Delft,” Press., 1980.
- [12] A. Wellinger, A. et Lindberg, “Biogas upgrading and utilisation. IEA Bioenergy Task 24,” 1999.
- [13] R. Moletta, “La méthanisation. Édité par Lavoissier. TEC et DOC,” 2008.
- [14] R. Moletta, “Le traitement des déchets, TEC&DOC,” p. 685p., 2009.
- [15] L. ANDRE, “Étude de verrous scientifiques et technologiques pour la compréhension et l’optimisation du procédé de méthanisation voie sèche discontinu



Bibliographie

- de sous-produits d'origine agricole," Technologie Compiègne, 2016.
- [16] J. B. ZHANG, "PROCEDE DE TRAITEMENT ANAEROBIE DES BOUES ET DE VALORISATION DU BIOGAZ," l'Institut National Polytechnique de Lorraine, 2011.
- [17] A. S. A. Faiza, "Effet des margines et du grignon d'olive sur la croissance des rhizobiums," A.MIRA-BEJAIA Faculté, 2017.
- [18] D. M. El Amine, "Recherche des conditions optimales de la production du biogaz à partir des boues de la station de lagunage de la ville d'Adrar Présentée," KASDI MERBAH - OUARGLA, 2018.
- [19] AOUADI ABDELHAFID and Soutenue, "impact du contenu phénolique extrait de margines issue de deux modes de trituration sur la méthanogenèse ruminale invito," TEBESSA, 2012.
- [20] M. Choo-kun and N. Bernet, "Intégration de la méthanisation des boues dans une filière alternative de traitement des eaux usées basée sur le procédé A / B : Vers la station d'épuration à énergie positive,"
- [21] D. K. & E. A. Imane, "Optimisation du fonctionnement de la station d'épuration des eaux usées de Marrakech," CADI AYYAD, 2013.
- [22] L. Nabila, "Dépollution des déchets riches en matière organique (boues de station d'épuration et déchets d'abattoir) Par digestion anaérobie : Valorisation énergétique et production du méthane," BADJI MOKHTAR-ANNABA, 2016.
- [23] E. Cazier, "ROLE DES GAZ DISSOUS DANS LA DIGESTION ANAEROBIE PAR VOIE SECHE DE DECHETS LIGNO-CELLULOSIQUES Soutenance," MONTPELLIER Préparée, 2015.
- [24] C. Bougrier, "Optimisation du procédé de méthanisation par mise en place d'un traitement physico-chimique : Application au gisement de biogaz représenté par les boues d'épuration des eaux usées," Toulouse, 2005.
- [25] S. P. Fabiel, "Etude de la biodégradabilité de boues secondaires soumises à un traitement thermique à 65°C et du couplage digestion anaérobie et digestion thermophile aérobie pour la réduction de boues," TOULOUSE.
- [26] U. D. E. Limoges, "Impact de la mise en œuvre de prétraitements thermique, chimique (ozone) et physique (ultrasons) sur la sensibilité au cadmium de boues secondaires lors de l'étape de stabilisation biologique," Limoges, 2012.
- [27] O. M. Z. Redha, "Thème," A. MIRA - Bejaia, 2017.
- [28] F. Souad, "Caractérisation des variétés d'olives dans la zone de Hassi Ben Abdellah « cas de l'exploitation de BENSACI »,» Ouargla, Merbah, 2018.
- [29] B. BRAHIM, "Contribution à l'étude de l'oléiculture dans les zones arides : Cas de l'exploitation de Dhaouia (Wilaya d'El -Oued)," KASDI MERBAH-OUARGLA FACULTE, 2008.
- [30] S. Mejri, "Traitement d'olives par des radiations gamma : effets sur certaines activités enzymatiques et sur la qualité de l'huile extraite Réalisé," 2007.
- [31] B. HOCINE, "IMPACTS DES MARGINES SUR LES EAUX DE OUED BOUCHTATA (Wilaya de Skikda).," 20 Août 1955 SKIKDA, 2008.
- [32] M. M. et M. Lamia, "Comparaison entre les huiles d'olives commerciales Algériennes et Espagnoles," A. MIRA-Bejaia Faculté, 2017.



Bibliographie

- [33] E. H. Houda, "Evolution des caractéristiques physico-chimiques, d'olive au cours de traitements biologique et chimique," TOULOUSE, 2007.
- [34] M. Soumaya, "extraction des polyphénols à partir des margines et valorisation en tant qu'antioxydant naturel dans les huiles végétales," HARRACH-ALGER.
- [35] G. Sbai and M. Loukili, "TRAITEMENT DES MARGINES PAR UN PROCÉDE COUPLANT LA COAGULATION ELECTROCHIMIQUE," vol. 11, no. 9, pp. 158–169, 2015.
- [36] L. Nassima, "Thème La valorisation nutritionnelle des margines et de leur impact sur la réduction de la méthanogénèse ruminale chez l'ovine," Mentouri Constantine, 2011.
- [37] W. Laperrière, "Évaluation des limites d'un digesteur biogaz pour une utilisation flexible dans un réseau local de production d'énergie To cite this version : HAL Id : tel-01704573 DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER En Génie des Procédés Unité de recherche UR0050 LBE," MONTPELLIER, 2018.
- [38] H. AISSAM, "Etude de la biodégradation des effluents des huileries (margines) et leur valorisation par production de l'enzyme tannase," SIDI MOHAMED BEN ABDELLAH, 2003.
- [39] S. Naïma, "Traitement des effluents des huileries d'olive par oxydation au H₂O₂," boumardase, 2008.
- [40] B. Nasma, "Etude de l'élimination du Plomb, du Zinc et du cadmium par adsorption sur un charbon actif préparé à base des noyaux de jujube. S," A.MIRA-BEJAIA, 2015
- [41] Kaïs JAZIRI, "Impact de la mise en œuvre de prétraitements thermique, chimique (ozone) et physique (ultrasons) sur la sensibilité au cadmium de boues secondaires lors de l'étape de stabilisation biologique," Limoges, 2012.
- [42] J. HESS, "MODÉLISATION DE LA QUALITÉ DU BIOGAZ PRODUIT PAR UN FERMENTEUR MÉTHANOGENÈ ET STRATÉGIE DE RÉGULATION EN VUE DE SA VALORISATION," Nice - Sophia Antipolis Discipline, 2007.
- [43] W. Apha, Awwa, "Standard methods for the examination of water and wastewater," Twent. Ed. American public Heal. Assos. water Work. Assos., 1998.
- [44] G. N. D. Erguder, E. Guven, "Anaérobic Treatment of olive mill wastes in batch reactors," Inonubulvari,06531ankara,turkey, 2000.
- [45] P. L. Haug, R. T., Stuckey, D. C., Gossett, J. M. et Mac Carty, "Effect of thermal pretreatment on digestibility and dewaterability of organic sludge7s, Journal of the Water Pollution Control Federation, (January), pp. 73-85," pp. 73–85.
- [46] T. Li, Y. Y. et Noike, "Upgrading of anaerobic digestion of waste activated sludge by thermal pretreatment, Water Science and Technology.," pp. 857–866.
- [47] L. N. S. Tanaka, S., Kobayashi, T., Kamiyama, K. I. et Bildan, "Effects of thermochemical pretreatment on the anaerobic digestion of waste activated sludge, Water Science and Technology," pp. 209–215.
- [48] C. Fjordside, "An operating tale from Næstved Sewage Treatment Plant, Municipal Wastewater Treatment Nordic Conference Copenhagen.,"
- [49] J. M. Carballa, M., Omil, F. et Lema, "Improvement of anaerobic digestion operation and digested sludge characteridtics using a chemical and a thermal pretreatment, 10th World Congress. Anaerobic digestion, Montreal (Canada).,"
- [50] J. P. Valo, A., Carrère, H. et Delgenès, "Thermal, chemical and thermo-chemical pretreatment of waste activated sludge for anaerobic digestion, Journal of Chemical Technology and Biotechnology," pp. 1197–1203.



Bibliographie

- [51] A. Ramdani, “biodégradation du résidu endogène de boues activées,” Département des génie civil Géologique mines, 2011.
- [52] H. . M. El Amine, “Etude De Bio-Méthanisation Des Déchets D’abattoir Et Contribution Expérimentale, Université Kasdi Merbah Ouargla.”