

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES DSA IPHC UMR CNRS 7178
Centre d'études doctorales: Sciences et techniques et sciences médicales

Institut pluridisciplinaire Hubert Curien (Strasbourg)

Laboratoire de Reconnaissance et Procédés de Séparation Moléculaire (RePSeM)

Laboratoire Eau, Biodiversité et Changement Climatique (EAU BIOD CC)

THÈSE présentée par :
Chaima SAF

Soutenue le **29 Septembre 2022**

Pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université de Strasbourg et de
l'Université Cadi AYYAD-Maroc**

Spécialité: Génie des Procédés (EDSC)/Biotechnologie et génie de l'environnement (CED)

**Valorisation des effluents liquides de l'industrie oléicole pour une
oléiculture durable et respectueuse de l'environnement**

THÈSE dirigée par:

M TRÉBOUET Dominique

Professeur, Université de Strasbourg

Mme OUAZZANI Naaila

Professeur, Université Cadi Ayyad, Maroc

RAPPORTEURS:

M ASSABBANE Ali

Professeur, Faculté des Sciences, Agadir, Maroc

M YAACOUBI Abdelrani

Professeur, Université Cadi Ayyad, Maroc

AUTRES MEMBRES DU JURY :

Mme VILLAIN GAMBIER Maud

Maître de conférences - HDR, Université de Strasbourg

Mme GONDET Laurence

Maître de conférences, Université de Strasbourg

À mes chers parents Lahoucine et Ouafaa

Aucune dédicace ne peut manifester mon grand amour, mon estime, ma profonde gratitude et ma profonde affection. Je ne serai jamais en mesure de vous remercier pour tout ce que vous faites pour moi et tout ce que vous faites à ce jour.

Que Dieu vous protège.

À mes chers frères Aboubakre, Mahmoud et Adnane et sœurs Hafsa et Imane

En témoignage de mon amour fraternel, de mon attachement éternel et les moments que nous avons passés ensemble, je vous dédie ce travail et je vous souhaite une vie pleine de santé et de bonheur.

À mes chères cousines Kaoutar, Amina, Fatima zahra, Hasna et Soukaina et mes amies Hasna, Fatima, Amina

Je ne peux trouver les mots justes et sincères pour vous exprimer mon affection et mes pensées, vous êtes pour moi des sœurs et des amies sur qui je peux compter.

À toute ma famille

Aucun langage ne saurait exprimer mon respect et ma considération pour votre soutien et encouragements. Je vous dédie ce travail en reconnaissance de l'amour que vous m'offrez quotidiennement et votre bonté exceptionnelle.

À tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Remerciements

Le présent travail n'aurait pu avoir lieu sans la contribution de plusieurs personnes. Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à tous ceux qui m'ont aidé pour mener à bien ce travail.

Ce doctorat a été réalisé en tant que thèse en cotutelle entre la Faculté des Sciences Semlalia, Université Cadi Ayyad, Marrakech, Maroc et l'Université de Strasbourg, France, dans le cadre du projet Partenariat Hubert Curien (PHC) Toubkal 19/77 (Campus France : 41474PK). Pour cette raison, je tiens à exprimer ma gratitude envers le CED Cadi Ayyad et l'EDSC Strasbourg pour avoir facilité les démarches administratives et m'avoir permis de rejoindre ce programme, me permettant ainsi de bénéficier de cette formidable collaboration.

Je remercie tout d'abord mes directeurs de thèse, les professeurs Mme Naaila OUAZZANI (université Cadi Ayyad) et Mr Dominique TREBOUET (Université de Strasbourg), qui ont encadré ce travail avec beaucoup d'intérêt et d'optimisme. À travers leurs qualités professionnelles, ils m'ont transmis de précieuses connaissances en la matière ainsi qu'une rigueur scientifique qui me seront très utiles dans mon avenir professionnel. Je ne saurais autant les remercier pour les innombrables heures passées à mes côtés au cours de ces années.

Je suis profondément reconnaissante à ma Co encadrante Mme Maud VILLAIN-GAMBIER (Université de Strasbourg). Je tiens à la remercier de croire en moi, de m'avoir donné des bons conseils et des encouragements quand j'ai commencé à douter de moi-même. Sans leur aide et leur implication dévouée à chaque étape du processus, cette thèse n'aurait jamais été accomplie. Je tiens à vous remercier pour votre soutien et votre compréhension au cours de ces années.

Mes sincères remerciements vont également à Mme Laurence GONDET (Université de Strasbourg), pour m'avoir accueilli dans son laboratoire de culture végétale. Je n'aurais jamais pu acquérir autant d'expérience si rapidement sans elle. Je vous remercie aussi du temps où

vous m'avez consacré, Laurence. J'ai apprécié tant vos bonnes idées ainsi que votre grande passion sans lesquelles je n'ai pu aller plus loin dans ce travail.

Je remercie les membres de jury en particulier Mr Ali ASSABBANE, Professeur à la faculté des Sciences Ibno Zohr à Agadir, Mr Abdelaziz BAÇAOUI, Professeur à la Faculté des Sciences Semlalia à Marrakech, pour le temps qu'ils ont bien voulu consacrer à lire et à juger ce travail en tant que rapporteurs. Enfin, je suis très reconnaissante envers Mr. Abdelrani Yaacoubi, Professeur à la Faculté des Sciences Semlalia à Marrakech d'avoir accepté de présider le jury de ma thèse, qu'il trouve ici l'expression de ma gratitude et mes sincères remerciements.

Egalement, je tiens à remercier Mme Majdouline BELAQZIZ pour son aide et ses conseils théoriques et pratiques, qui m'ont permis d'avancer durant toutes ces années de préparation de thèse.

Je souhaite associer à ces remerciements tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail, et tous mes collègues du laboratoire Eau, Biodiversité et Changement Climatique (EAU BIOD CC) et du laboratoire de Reconnaissance et Procédés de Séparation Moléculaire (RePSeM).

Enfin, je remercie chaleureusement mes chers parents, mes merveilleux frères et sœurs, toute ma grande famille et mes amies pour leurs encouragements et leur soutien inconditionnel tout au long de ces dernières années.

AVANT-PROPOS

Nom et Prénom de l'auteur : SAF Chaima

Intitulé du travail : Valorisation des effluents liquides de l'industrie oléicole pour une oléiculture durable et respectueuse de l'environnement.

Encadrant :

- ✓ Nom, prénom et grade : Ouazzani Naaila, PES.
- ✓ Laboratoire et institution : laboratoire EAUBIODCC Université Cadi Ayyad, Maroc

Coencadrant :

- ✓ Nom, prénom et grade : Trebouet Dominique, PES.
- ✓ Laboratoire et institution : laboratoire RePSeM, Université de Strasbourg

Lieux de réalisation des travaux :

- ✓ Laboratoire Eau Biodiversité et changement climatique, Université Cadi Ayyad, Maroc
- ✓ Laboratoire Reconnaissance et procédés de séparation moléculaire, Université de Strasbourg, France.

Période de réalisation du travail de thèse : Octobre 2018/Septembre 2022.

Rapporteurs autres que l'encadrant :

- | | | |
|----------------------|-----|-----------------------|
| ✓ Ali ASSABBANE | PES | Université Ibno Zohr |
| ✓ Abdelaziz BAÇAOU | PES | Université Cadi Ayyad |
| ✓ Abdelrani YAACOUBI | PES | Université Cadi Ayyad |

Cadres de coopération: PHC Toubkal/19/77: 41474PK.

Liste des publications

- C. Saf, M. Villain-Gambier, M. Belaqqiz, I. Ziegler-Devin, D. Trebouet, N. Ouazzani. Fouling control investigation by pH optimization during olive mill wastewater ultrafiltration, *Process Safety and Environmental Protection*, Volume 164, 2022, Pages 119-128.[https:// doi.org/10.1016/j.psep.2022.06.010](https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.06.010).
- C. Saf, L. Gondet, M. Villain-Gambier, M. Belaqqiz, D. Trebouet, N. Ouazzani. Investigation of the agroecological application of Olive mill Wastewater fractions from the Ultrafiltration-Nanofiltration process submitted to *science of the total environment*, August 2022

Liste des communications

Conférences

- C. Saf, M.Villain-Gambier, M.Belaqqiz, D.Trebouet, N.Ouazzani, Recovery and valorization strategies of polyphenols from olive mill wastewater, 9th International Virtual Conference Water Resources in the Mediterranean Basin (WATMED9) 26-28 May 2021-Marrakech, Morocco.
- C. Saf, M.Villain-Gambier, M.Belaqqiz, D.Trebouet, N.Ouazzani, Development of Ultrafiltration-Nanofiltration processes for OMWW fractions valorization, ICEEES XV. International Conference on Engineering, Environmental and Ecological Sciences (best presentation award) on June 28-29, 2021 at London, United Kingdom.
- C. Saf, M.Villain-Gambier, M.Belaqqiz, D.Trebouet, N.Ouazzani, Valorisation des effluents liquides de l'industrie oléicole pour une oléiculture durable et respectueuse de

l'environnement, spring session 07 Juin 2021 Programme Doctoral International de l'Université de Strasbourg.

Posters scientifiques

- C. Saf, L.Gondet, M.Villain-Gambier, M.Belaqziz, D.Trebouet, N.Ouazzani, Bioherbicide effects of phenolic compounds from olive mill wastewater isolated by membrane processes, 1st International congress on Sustainable Agriculture: Tools and Innovations (AgriNOV2021) on October 27- 30, 2021, Beni Mellal Morocco.

Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre 1 : Etude bibliographique.....	7
1. Généralités sur les margines.....	7
1.1. Origine des margines	7
1.2. Procédés d'extractions de l'huile d'olive	8
1.3. Caractéristique des margines.....	11
1.3.1 Composition générale.....	12
1.3.2 Glucides.....	12
1.3.3 Acides aminés et les acides gras	13
1.3.4 Les composés phénoliques	14
1.3.5 Matière minérale	14
1.1. Les composés phénoliques dans les margines.....	15
1.2. Dégâts environnementaux.....	22
1.3. Procédés de traitement des margines	23
1.6.1 Procédés physico-chimiques pour le traitement des margines.....	23
1.6.2 Procédés biologiques.....	27
2. Procédés membranaires :	31
2.6.1. Notion de base sur le phénomène de colmatage.....	47
2.6.2. Colmatage réversible et irréversible.....	48
2.6.3. Colmatage durant l'ultrafiltration.....	49
2.6.4. L'effet du colmatage sur la productivité membranaire.....	50
2.6.5. Caractérisation du colmatage durant l'ultrafiltration des margines	51
2.6.6. Prétraitement et conditions opératoires.....	52
3. Valorisation agro-écologique des margines.....	55
3.1. Le secteur agricole à l'échelle nationale.....	55
3.2. L'agriculture et l'économie circulaire (EC)	56
3.1. L'application des margines dans les pratiques agricoles	58
3.3.1. Fertirrigation	63
3.3.1. Irrigation	64
3.3.2. Management des adventices.....	64
3.3.3. Biochar	65
Références	67
Chapitre 2 : Prétraitement des margines par ultrafiltration : couplage d'outils pour une caractérisation approfondie du colmatage permettant la sélection de paramètres opératoires appropriés.....	75
1. Contexte et objectif du chapitre 2 :	75
2. Choix d'unité de trituration des olives appropriée pour la valorisation des margines	77

3.	Choix du prétraitement.....	80
4.	Operations de filtration membranaire.....	80
5.	Etude et caractérisation du colmatage durant l'ultrafiltration des margines	82
6.	Résultats.....	83
7.	Conclusion.....	95
8.	Références	97
Chapitre 3: Valorisations agro-écologiques des margines fractionnées par ultra et nanofiltration		100
1.	Contexte et objectif du chapitre 3	100
2.	Etude des performances de filtration de la NF 200 Da.....	101
3.	Valorisation des fractions générées par UF-NF des margines	105
4.	Résultats.....	107
5.	Conclusion.....	140
6.	Références	141
Conclusion générale et perspectives		144

Liste des figures

Figure 1 : Procédé d'ultrafiltration-nanofiltration développé pour la valorisation agricole des margines. Pilote de filtration : 1) module céramique, 2) module organique, 3) réservoir d'alimentation, 4) unité de contrôle, 5) rétentat et 6) perméat.....	4
Figure 2: Schéma des différents procédés de production d'huile d'olive : (1) Procédé à presses, (2) Procédé à trois phases, (3) procédé à deux phases	9
Figure 3: exemple de chaine continue d'extraction de l'huile d'olive (Ministère de l'agriculture. 2006	10
Figure 4: répartition des polysaccharides dans les sous-produits de l'extraction de l'huile d'olive (Dermeche et al., 2013b)	13
Figure 5: (a) Stockage des margines dans des bassins (b) Effets nuisibles des margines sur les plantes et la qualité du sol.....	22
Figure 6 : Chronologie de la valorisation des margines obtenue par l'analyse des articles de recherche publiés (source : http://www.sciencedirect.com) de 2000 à 2022.	29
Figure 7: opportunités de valorisations pour les effluents des huileries.....	30
Figure 8 : Chronologie de la valorisation des margines par les procédés membranaires obtenue par l'analyse des articles de recherche publiés (source : http://www.sciencedirect.com) de 2000 à 2022. .	31
Figure 9 : Schéma de microfiltration, ultrafiltration et nanofiltration (Castro-Muñoz et al., 2016).....	32
Figure 10 : membrane céramique module tubulaire multicanaux 'Orelis'	36
Figure 12 : les différents mécanismes de colmatage des membranes	47
Figure 13 : Tendance de la recherche (2009-2018) sur le colmatage des membranes d'ultrafiltration selon Science Direct.....	49
Figure 14 : Thèmes de recherche abordés dans les études portant sur la filtration des eaux usées (2009-2018), selon ScienceDirect	50
Figure 15 : les pratiques conçues pour le contrôle du colmatage et la productivité membranaire	53
Figure 16: schéma de la filière de séparation des margines mise en place.....	55
Figure 17:concept de l'économie circulaire	57
Figure 18 : Schéma de pratique durable pour la réutilisation agricole des margines	60
Figure 19: schéma de la valorisation des margines mise en place	66
Figure 20 : schéma récapitulatif du chapitre 2	76
Figure 21 : images (a) d'unité traditionnelle et (b) semi-moderne de trituration des olives	78

Figure 22: filière de filtration utilisée pour le fractionnement des margines; UF : ultrafiltration ; NF : nanofiltration.	81
Figure 23 : Évolution du flux de perméat J de la 200 Da en fonction a) du temps et b) du flux relatif J/J_0 en fonction de la réduction volumique (RV) (température = 30 °C; pression transmembranaire = 25 bars; vitesse de circulation = 1 m.s ⁻¹).	103
Figure 24 : essais préliminaires des fractions générées après UF-NF des margines sur la germination de cresson in vitro (a) Alimentation, (b) Rétentat UF, (c) Rétentat NF, (d) Perméat NF.	106
Figure 25 : schéma de valorisation générale des margines : problématiques soulevés et solutions apportés durant les travaux de thèse.	147

Liste des tableaux

Tableau 1 : Influence du système d'extraction de l'huile d'olive sur les caractéristiques des sous-produits (Rahmani et al .2010).	11
Tableau 2 : Composition globale de margines provenant de différents types d'unités de la région de Marrakech.....	16
Tableau 3 : les principaux composés phénoliques retrouvés dans les margines(Galanakis et al., 2013)	19
Tableau 4 : principaux procédés physicochimiques utilisés pour le traitement des margines	26
Tableau 5 : procédés biologiques utilisés pour le traitement des margines.....	28
Tableau 6: Matériaux membranaires (Adapté de (Desclaux et Remigy., 2013)).	35
Tableau 7: voies de valorisation des polyphénols par le biais des procédés membranaires et l'adsorption	38
Tableau 8 : synthèse bibliographique des travaux sur les membranes de microfiltration traitant les margines	42
Tableau 9 : synthèse bibliographique des travaux sur les membranes d'ultrafiltration traitant les margines	43
Tableau 10 : synthèse bibliographique des travaux sur les membranes de nano filtration traitant les margines	44
Tableau 11 : synthèse bibliographique des travaux sur les membranes d'osmose inverse traitant les margines	45
.....	45
Tableau 12 : Application des margines dans les pratiques agricoles.....	61
Tableau 13 : caractérisation physico-chimique des margines traditionnelles et semi-modernes	79
Tableau 14 : caractéristiques de la membrane et les conditions opératoires utilisées lors de la filtration des margines.....	101
Tableau 15 : Composition chimique des fractions de margines générées par UF-NF.	104

Liste des abréviations

AS	Activated sludge
BRM	Bioréacteur à membrane
DCO	Demande Chimique en Oxygène
DO	Distillation osmotique
GAC	Granulated activated carbon
HPLC	Chromatographie en phase liquide à haute performance
J	Flux de perméation
J₀	Flux de perméation initiale
MES	Matière en suspension
MS	Matière sèche
MM	Matière minérale
MF	Microfiltration
NF	Nanofiltration
OI	Osmose inverse
OMW	Olive mill wastewater
PES	Polyethersulfone
PS	Polysulfone
PTM	Pression transmembranaire
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
PVDF	Polyfluorure de vinylidène
Rad	Résistance de l'adsorption
R_{firr}	Résistance du colmatage irréversible
R_{frév}	Résistance du colmatage réversible
R_m	Résistance de la membrane
R_t	Résistance totale
RTP	Retention des polyphénols totaux
RV	Réduction volumique
SBR	Réacteur séquentiel discontinu
SC	Seuil de coupure

SEC	Chromatographie d'exclusion stérique ou « Size Exclusion Chromatography » en anglais
SM	Surface membranaire
TF	Temps de filtration
TPP	Polyphénols totaux en anglais «Total polyphenols »
TR	Taux de Rétention
UF	Ultrafiltration
UV	UltraViolet
VF	Volume filtré
VMD	Distillation à membrane sous vide

Introduction générale

Introduction générale

Les procédés d'extraction d'huile d'olive génèrent d'énormes quantités de déchets liquides (margines) dans de courts intervalles de temps (Annab et al., 2019; Ioannou-Ttofa et al., 2017a). Les margines représentent ainsi une source de pollution importante. La toxicité des margines (100-200 fois plus élevée que celle des eaux usées urbaines) est principalement due à leur forte concentration en composés bioactifs, spécifiquement en composés phénoliques, responsables des actions antimicrobiennes et phytotoxiques (Jahangiri et al., 2016.). Les composés phénoliques sont les principaux contributeurs de la pollution organique des margines. Il s'agit principalement du tyrosol, de l'hydroxytyrosol, de l'acide gallique, de l'acide p-coumarique et de l'acide caféique (Dermeche et al., 2013a). En outre, ces composés phénoliques présentent des propriétés antioxydantes, anti-inflammatoires et antimicrobiennes, et plusieurs effets positifs sur la santé ont été attribués à la consommation d'aliments riches en polyphénols (Annab et al., 2019), d'où l'intérêt de récupérer les composés phénoliques présents dans les margines. La valorisation des composés phénoliques des margines constitue l'une des clés permettant de résoudre la problématique de gestion de ces effluents (Cifuentes-Cabezas et al., 2021; Sánchez-Arévalo et al., 2021). Aussi il est plus judicieux de les traiter non pas comme un effluent toxique de l'industrie oléicole mais comme un sous-produit nécessitant l'installation d'une filière de valorisation structurée et écoresponsable. Dans ce contexte, l'objectif principal de cette thèse est d'explorer et de proposer un cycle complet de valorisation de cet effluent aqueux issu de l'extraction de l'huile d'olives. Cette démarche s'inscrit dans le cadre d'une approche zéro rejet liquide et déchets qui promeut le concept d'économie circulaire. Une approche innovante et durable intégrant un processus complet est mise en place, comportant un prétraitement, une concentration ou/et un fractionnement des composés phénoliques par des technologies éco-

compatibles d'ultra et nanofiltration (UF et NF), tout en optimisant les conditions opératoires et en étudiant le transfert de matière et les phénomènes de colmatage impliqués lors de la filtration. Cette dernière étape d'étude du colmatage constitue l'une des originalités de ce projet. En effet la rareté des données concernant les phénomènes de colmatage se mettant en place lors de la filtration de margines nous a poussés à développer une méthodologie couplant différents outils (analytiques, résistances hydrauliques au colmatage) de caractérisation permettant de relier les conditions opératoires appliquées à l'établissement du colmatage associé. Une connaissance approfondie de ces phénomènes de colmatage permet d'assurer la rentabilité et la durabilité de système membranaire développé. La majorité des pays méditerranéens sont exposés au problème de la pénurie d'eau accentuée par le changement climatique (El Hajjouji et al., 2007). La réutilisation agricole des margines traitées pourrait être considérée comme un moyen rentable permettant de résoudre les problèmes liés à la pollution de cet effluent, y compris le remplacement de la fertilisation chimique, une source d'eau à faible coût pour l'irrigation et une bio-source de contrôle des adventices (Enaïme et al., 2020a; Mekki et al., 2013; Tubeileh and Souikane, 2020). Dans cette perspective, la présente étude propose la valorisation intégrale des fractions générées par le procédé d'UF-NF développé (rétentats UF et NF et perméat NF). L'objectif sera d'étudier la phytotoxicité du rétentat de NF sur deux cultures : le maïs (*Zea mays*) et le lin (*Linum usitatissimum*). D'autre part, les propriétés bioherbicides de la fraction de rétentat NF (NFR) sur la germination des graines de moutarde des champs (*Sinapis arvensis*) ont été évaluées. Cette adventice est considérée parmi les espèces les plus abondantes du bassin méditerranéen qui peut coloniser tous les agrosystèmes (Luzuriaga and Escudero, 2005). Enfin, le potentiel fertilisant des fractions de rétentat d'UF et de perméat de NF appauvries en composés phénoliques et en sels a été étudié sur la croissance du maïs.

Ainsi afin de i) développer une chaîne pérenne de fractionnement membranaire permettant la récupération de composés phénoliques et ii) étudier la valorisation des fractions générées en agro-écologie, ce manuscrit sera organisé de la manière suivante :

- Une bibliographie regroupera dans le chapitre 1, les caractéristiques physico-chimiques des margines, leurs différentes voies de traitement ainsi que la valorisation des composés phénoliques par procédés membranaires en prenant en compte le frein majeur limitant la productivité et la sélectivité de tels procédés : le colmatage. Enfin une dernière partie de ce chapitre 1 présentera l'état de l'art des voies de valorisation agro-écologiques des margines.
- Un chapitre 2 visera la mise en œuvre d'une étape de prétraitement par UF en prenant en compte l'établissement du colmatage membranaire. Ce dernier sera étudié en couplant divers outils afin de comprendre sa mise en œuvre en fonction des conditions opératoires sélectionnées.
- Un chapitre 3 détaillera l'étape de NF employée pour récupérer sélectivement dans le rétentat les composés phénoliques des margines. Les fractions générées (rétentat riche en polyphénols et perméat appauvri en polyphénols et également rétentat de l'UF) seront caractérisées chimiquement avant d'évaluer leur potentiel de valorisation en agro-écologie (irrigation, fertirrigation ou bioherbicide) sur différentes espèces végétales.

Enfin les principales conclusions et perspectives à ce travail seront présentées en fin de manuscrit.

La figure 1 ci-après résume ce travail de thèse :

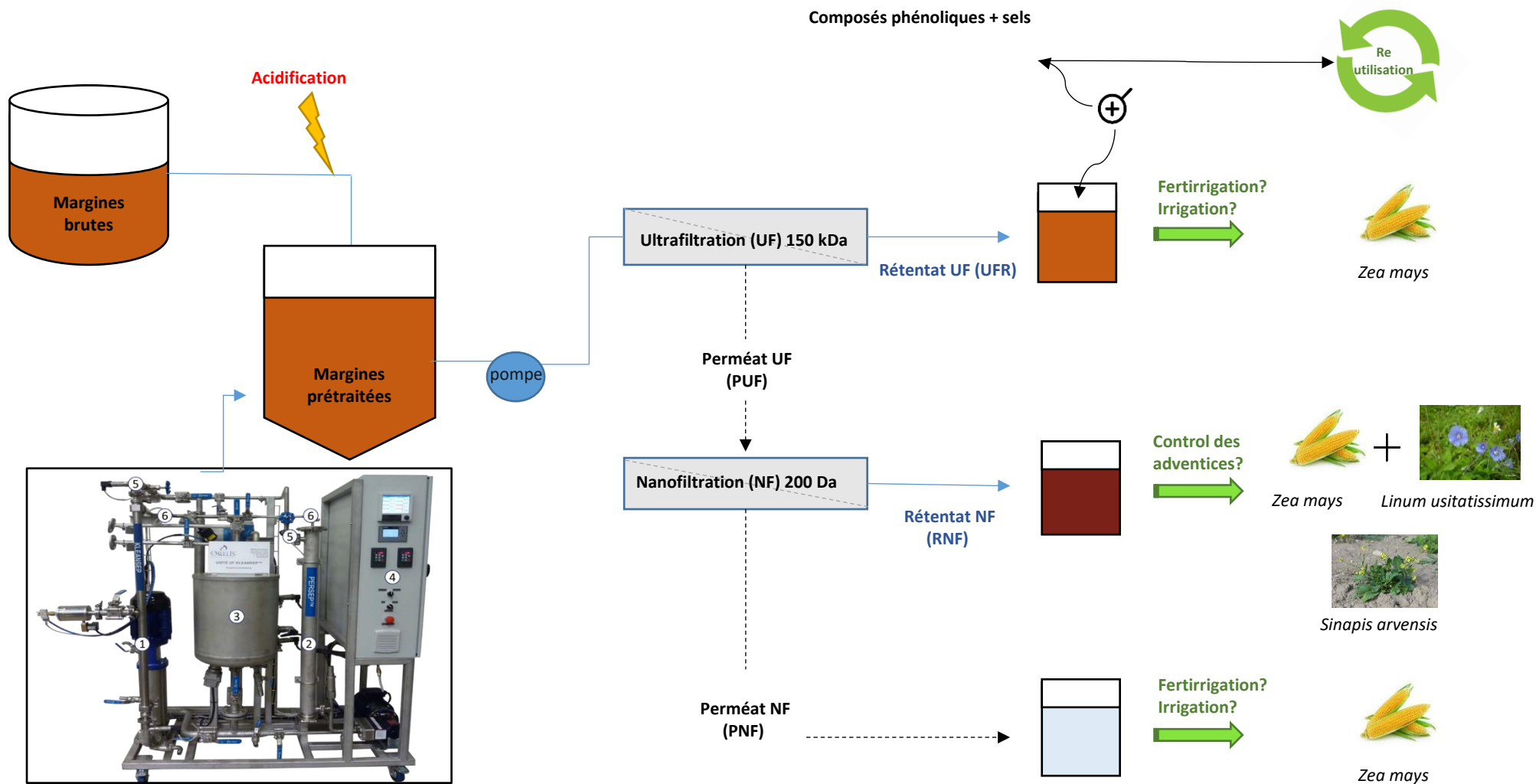


Figure 1 : Procédé d'ultrafiltration-nanofiltration développé pour la valorisation agricole des margines. Pilote de filtration: 1) module céramique, 2) module organique, 3) réservoir d'alimentation, 4) unité de contrôle, 5) rétentat et 6) perméat

Chapitre 1 :

Etude bibliographique

Chapitre 1 : Etude bibliographique

Ce chapitre d'introduction est consacré à une étude de la littérature récente sur la caractérisation des margines, des procédés membranaires pour le fractionnement et la récupération des composés phénoliques et leur valorisation. Chaque thème est abordé dans une partie indépendante et l'ensemble des parties constitue la base des connaissances sur laquelle s'appuie ce projet de thèse.

1. Généralités sur les margines

1.1. Origine des margines

L'huile d'olive est largement consommée dans le monde entier, les volumes augmentant régulièrement depuis 2005 (Aggoun et al., 2016). L'oléiculture et l'industrie de l'huile d'olive jouent un rôle économique et social très important, en particulier dans les pays méditerranéens où environ 98% de l'huile d'olive mondiale est produite, avec une production estimée supérieure à 15 millions de m³ / an (Ntougias et al., 2015). Le principal pays producteur d'huile d'olive est l'Espagne, suivi de l'Italie, de la Grèce, de la Turquie, de la Tunisie, du Portugal, du Maroc et de l'Algérie (Dourou et al., 2016). En dehors de la région méditerranéenne, les olives sont cultivées au Moyen-Orient, aux États-Unis, en Argentine et en Australie (Aparicio et al., 2013).

Les effluents de margine résultent de la production de l'huile d'olive par les industries oléicoles. Elles sont produites de façon saisonnière par un grand nombre d'unités huilières dans les pays producteurs de l'huile d'olive (Paraskeva et al., 2007). La quantité des margines produites dépend essentiellement du procédé d'extraction utilisé. La production annuelle des margines dans les pays méditerranéens s'élève à plus de 30 millions m³ (Chiavola et al., 2014).

Au Maroc, la production annuelle des margines est estimée à partir de la production moyenne d'olives à 246 000 m³. Cette estimation est basée sur le fait que seul 65% de la production moyenne d'olives est triturée, dont une moitié par les Maâsra (se concentrent dans la province Fès-Taounate, Taza, Marrakech, Chefchaoun et Agadir) avec un taux de production de margines de 0,5 m³ par tonne d'olives et l'autre moitié par les unités industrielles (se concentrent plus dans les provinces Fès, Marrakech et Meknès) avec un taux de production des margines de 1 m³ par tonne d'olives (El Mouhtadi et al., 2014).

1.2.Procédés d'extractions de l'huile d'olive

Le type, la qualité et la quantité de résidus provenant de l'extraction d'huile ou du traitement des olives dépendent non seulement de la variété, de la maturité des olives et de la région d'origine des oliviers, mais également de la méthode d'extraction utilisée (Roig et al., 2006). Les méthodes utilisées pour l'extraction de l'huile d'olive comprennent des procédés discontinus (pressage) ou continus (centrifugation) sont représentées dans la figure 2.

Le premier procédé est considéré comme le système le plus ancien et le plus fréquent dans les moulins traditionnels et les industries modernes. Bien que cette méthode génère un petit volume de margines (jusqu'à 600 L / tonne d'olives) (table 1), les eaux usées ont une DCO plus élevée par rapport aux margines produites par d'autres processus (Giovacchino et al., 2002). La méthode d'extraction continue de l'huile d'olive s'effectue industriellement par centrifugation pour séparer les phases. Il existe deux systèmes de centrifugation, les systèmes triphasés et biphasés qui diffèrent par le nombre de fractions finales générées (Roig et al., 2006).

Le système continu en trois phases produit un déchet solide appelé grignons d'olive et deux phases liquide, à savoir l'huile et les margines, tandis que la technologie en deux phases sépare

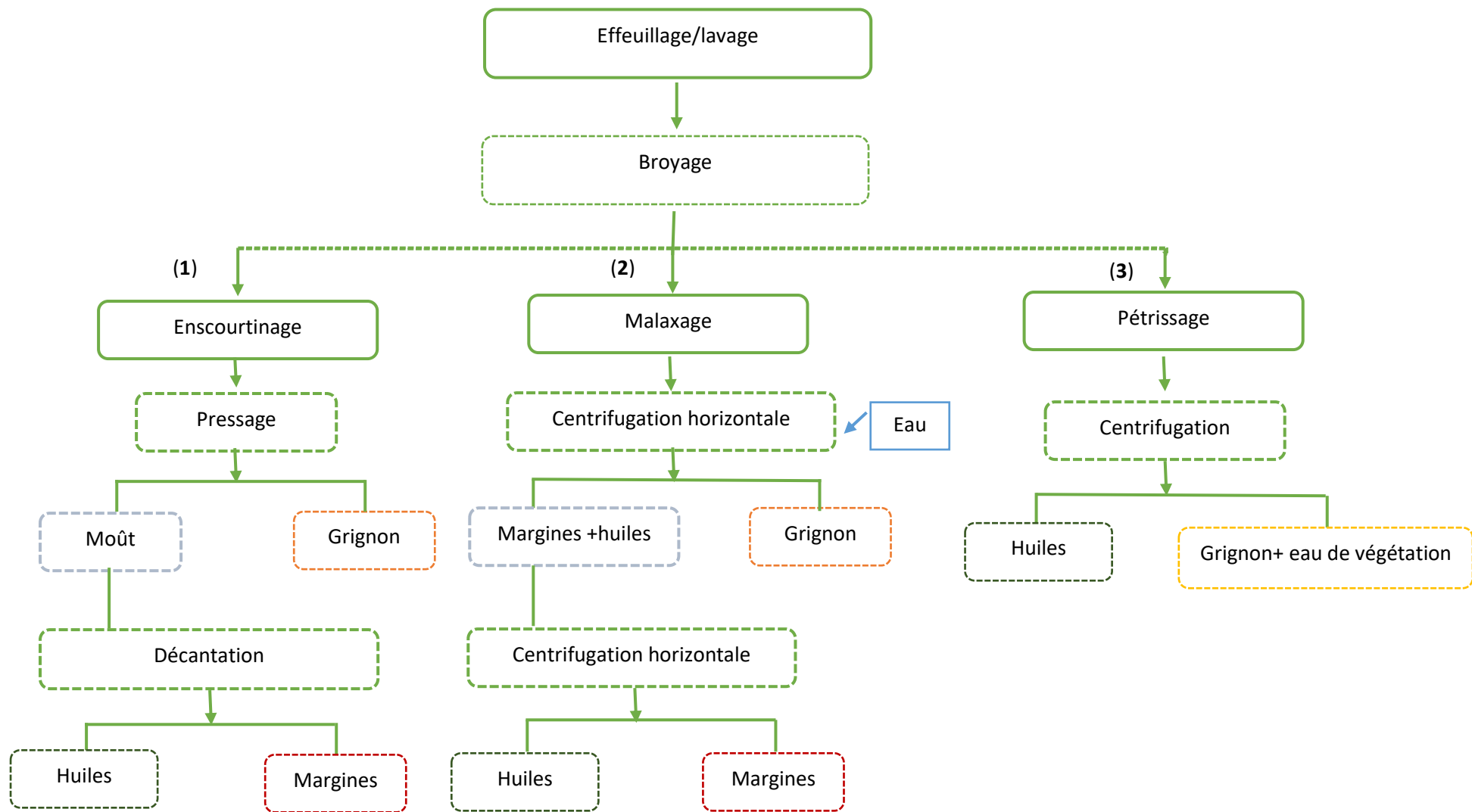


Figure 2: Schéma des différents procédés de production d'huile d'olive : (1) Procédé à presses, (2) Procédé à trois phases, (3) procédé à deux phases

Le système continu en trois phases produit un déchet solide appelé grignons d'olive et deux phases liquide, à savoir l'huile et les margines, tandis que la technologie en deux phases sépare la pâte d'olive en deux fractions (figure 3) : l'huile d'olive et un résidu semi-solide connu sous forme de grignons humides, (un mélange des grignons et des margines).

Le décanteur triphasé continu présente certains avantages comme une automatisation complète et une meilleure qualité d'huile. Mais, il s'agit d'une installation coûteuse avec une consommation d'énergie plus élevée et un ajout d'eau chaude, produisant une plus grande quantité des margines (jusqu'à 1200 L / tonne d'olives). Au contraire, le processus d'extraction en deux phases a été qualifié d'écologique en raison de la réduction de la consommation d'eau (Dermeche et al., 2013b).

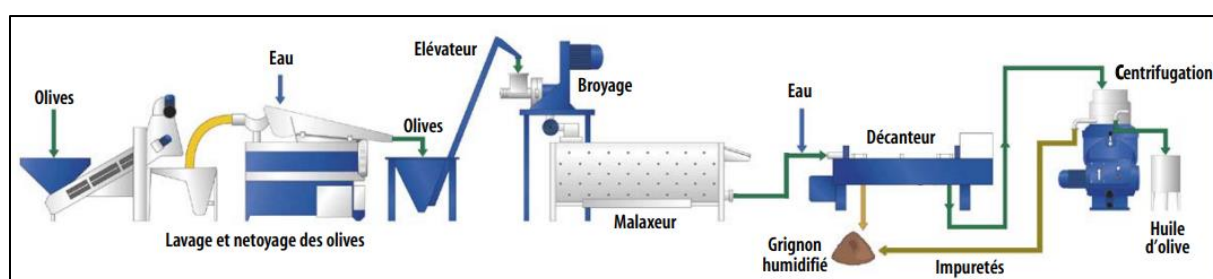


Figure 3: exemple de chaine continue d'extraction de l'huile d'olive (Ministère de l'agriculture. 2006)

Tableau 1 : Influence du système d'extraction de l'huile d'olive sur les caractéristiques des sous-produits (Rahmani et al .2010).

Caractéristique	Système à presse	Centrifugation à trois phases	Centrifugation à deux phases
Eau introduites (litres/tonne d'olives)			
-Lavage des olives	100-120	100-120	100-120
- Alimentation du décanteur horizontal	----	500-1000	----
- Huile produite (kg/tonne)	190-195	200	200
Marges obtenues			
- Volume (litres/tonnes d'olives)	400-600	1000-1200	85-110
- Huiles résiduelles (g/litre)	2-3	0,5-1,5	0,5-1,0
Grignons produits			
- Quantité (kg/tonnes d'olives)	400	500-600	700-800
- Humidité (%)	25-30	40-55	55-65
- Huile résiduelle (% matière fraîche)	6-8	4-5	3-4
- Huile résiduelle (% matière sèche)	8-10	6-8	5-6

Néanmoins, l'effluent résultant de ce système est généré en quantité moins considérable (jusqu'à 110 L / tonne d'olives) par rapport aux autres systèmes, mais il reste très concentré et difficile à gérer (Dermeche et al., 2013b).

1.3.Caractéristique des margines

La composition des margines est très variable, en fonction de divers facteurs, tels que les caractéristiques régionales, la maturité des olives et le processus d'extraction de l'huile d'olive (systèmes traditionnels ou continus) et l'utilisation de pesticides et d'engrais, etc (Ioannou-Ttofa et al., 2017a).

Le tableau 2 présente une illustration de la différence existante entre les effluents des unités modernes, semi- modernes ainsi que les traditionnelles. Dans les systèmes traditionnels,

l'extraction se fait sans addition significative d'eau. Ainsi, les margines de ces unités sont plus chargées et plus concentrées que celles des unités modernes.

1.3.1 Composition générale

Les margines contiennent 83 à 94% d'eau, 4 à 16% de matière organique et 0,4 à 2,5% de sels minéraux (Ramos-Cormenzana.1986). La matière organique des margines comprend l'huile (1 à 14%), les polysaccharides (13 à 53%), les protéines (8 à 16%), les acides organiques (3 à 10%), les polyalcools (3 à 10%) et les polyphénols qui représentent 2 à 15% ce qui correspond à une concentration de 10 g L⁻¹ (Ben Sassi et al., 2006).

La matière organique quantifiée en DCO peut atteindre 463g d'O₂L⁻¹ dans le cas des unités traditionnelles (Neffa, 2014). Dans le cas de des unités modernes ou semi modernes, les auteurs ont montré des valeurs de DCO assez faibles par rapport au premier cas avec 25 g O₂ L⁻¹ et 156 g O₂ L⁻¹ pour une unité moderne et semi moderne respectivement (Ait-Hmane.2018).

1.3.2 Glucides

La cellulose (30 %), la pectine (39 %) et les hémicelluloses (15%) sont les principaux glucides décrits dans les sous-produits de l'olive (figure 4). Les polysaccharides solubles (pectines) sont principalement identifiés dans la pulpe et les margines, tandis que les polysaccharides insolubles (cellulose, hémicellulose) ont été décrits dans les sous-produits solides (Dermeche et al., 2013b; Galanakis, 2011). Les hémicelluloses d'olive sont composés de xylane, d'un arabinoxylane (>400 kDa) et d'un xyloglucane (260 kDa) .Plusieurs autres monosaccharides sont présents dans les margines: raffinose, fructose, mannose, saccharose, glucose, arabinose et xylose (Jiménez et al., 1998). La pectine est majoritairement composée de trois polysaccharides : arabinanes, homogalacturonanes et rhamnogalacturonanes (Dermeche et al., 2013b).

1.3.3 Acides aminés et les acides gras

La fraction azotée est principalement représentée par l'acide aspartique, l'acide glutamique, la proline et la glycine. La concentration d'huile dans les margines est très variable selon le procédé d'extraction utilisé. L'acide oléique est l'acide gras le plus abondant, soit environ 65% (Ranalli.1991). Les principaux acides organiques rencontrés dans les margines sont l'acide fumarique, glycérique, lactique, malique et malonique (Ranalli. 1991).

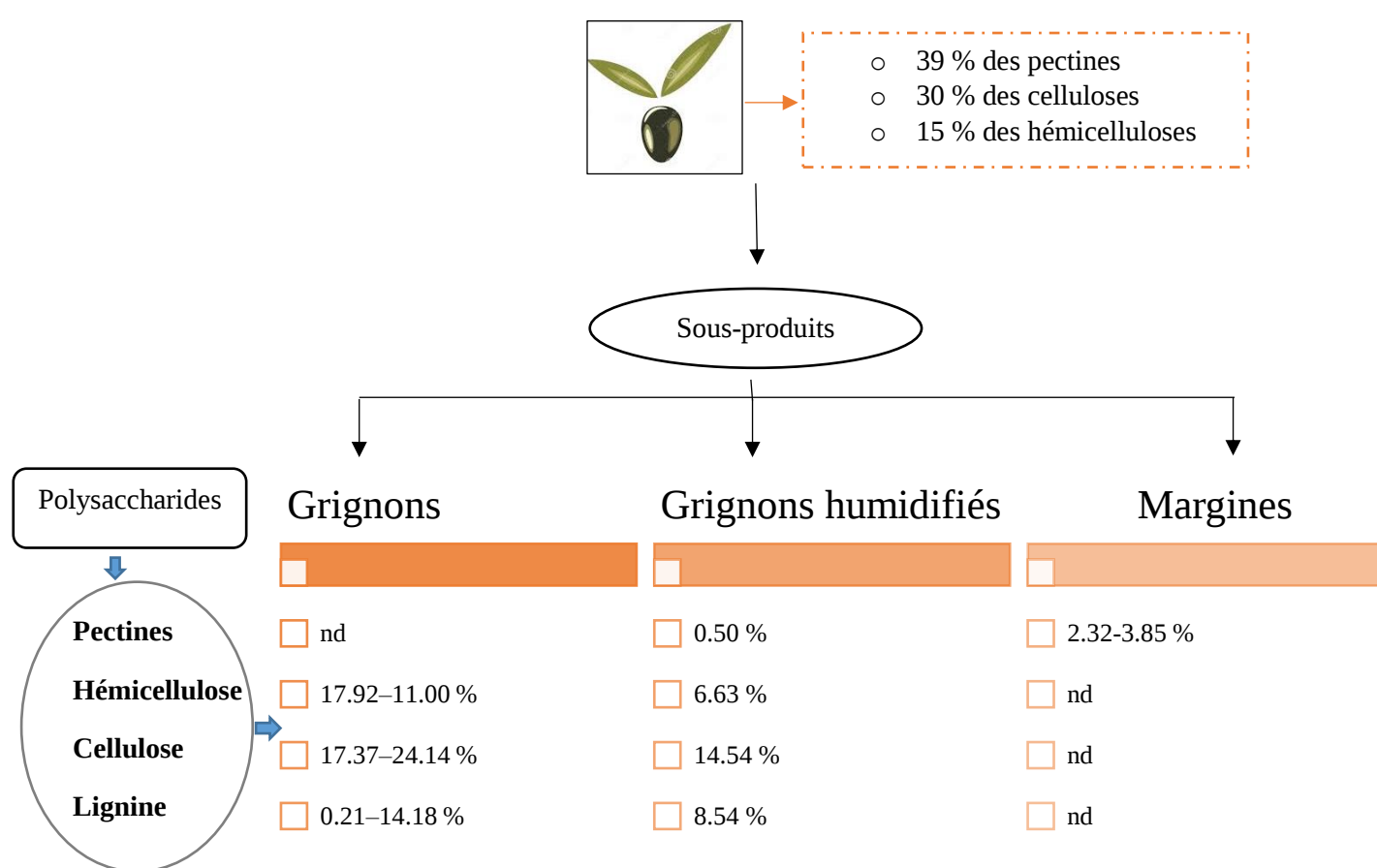


Figure 4: répartition des polysaccharides dans les sous-produits de l'extraction de l'huile d'olive (Dermeche et al., 2013b)

1.3.4 Les composés phénoliques

La quantité de polyphénols varie d'une unité à l'autre, les margines des unités modernes sont diluées par rapport à celles des unités traditionnelles. Cette dilution explique la plus faible quantité de composés phénoliques dans les margines d'unités modernes. C'est le cas pour Achak et al. (2013) qui ont mesuré $1,42 \text{ g L}^{-1}$ de composés phénoliques alors que $9,37 \text{ g L}^{-1}$ ont été obtenus pour le cas d'une unité traditionnelle (Belaqziz et al., 2008).

La couleur noire brunâtre typique des margines est attribuée à la présence des polymères phénoliques. Ces substances constituent la fraction la plus résistante pendant la biodégradation de cet effluent. En plus de son pouvoir polluant élevé, les margines présente généralement un niveau élevé d'activité phytotoxique et antibactérienne en raison de la présence de divers composés phénoliques, ce qui rend son traitement difficile à l'aide des technologies biologiques et des communautés microbiennes du sol (Ahmed et al., 2019). La caractérisation des composés phénoliques sera bien détaillée dans la partie 1.4.

1.3.5 Matière minérale

En plus de la charge organique concentrée, les effluents issus des unités traditionnelles sont également très riches en sels minéraux. La valeur de la conductivité pour un tel effluent peut dépasser 45 ms/cm (Belaqziz et al., 2008) en raison de l'ajout anarchique de sels pour conserver les olives durant la durée de trituration. Ces sels minéraux sont solubles à 80 % (phosphates, sulfates et chlorures) alors que le reste est insoluble (carbonates, silicates). Les éléments les plus représentatifs sont le potassium (47%), les carbonates (21%), les phosphates (14%) et le sodium (7%) (Obied et al., 2005).

Le tableau 2 permet clairement d'observer la diversité de la composition des margines produites par les différents unités d'extraction. D'une façon générale, les valeurs les plus élevées correspondent aux eaux résiduelles provenant des installations utilisant la pression. Les valeurs les plus basses correspondent à celles provenant des installations d'extraction par centrifugation à trois phases, en raison de leur forte dilution lors du broyage.

1.1. Les composés phénoliques dans les margines

Les substances phénoliques ont suscité une grande attention en raison de leur potentiel à réduire quelques maladies chroniques fortement répandues. Il a été démontré qu'une concentration de 5 mg par jour de l'hydroxytyrosol réduit le risque des maladies cardiovasculaires selon l'Autorité européenne de sécurité des aliments (Vilaplana-Pérez et al., 2014). De plus, il a été signalé que les polyphénols sont dotés d'intéressantes activités biologiques telles que les activités anti-inflammatoire, antioxydante, antiallergique, hépatoprotective, antithrombique, antivirale, et anticarcinogénie (Obied et al., 2005). Ces polyphénols sont des métabolites secondaires synthétisés par l'ensemble des végétaux. Sur le plan cellulaire, ils sont synthétisés dans les chloroplastes puis migrent et se dissolvent dans les vacuoles.

La répartition de ces composés montre des accumulations très localisées, généralement en relation avec une fonction physiologique ou avec l'interaction de la plante avec son environnement. Ainsi, ils participent aux réactions de défense face à différents stress biotiques ou abiotiques (pathogènes, rayonnements UV...) et contribuent à la qualité organoleptique des aliments issus des végétaux (couleur, astringence, arôme, amertume).

Tableau 2 : Composition globale de margines provenant de différents types d'unités de la région de Marrakech

Unité de trituration	Paramètres				Références
	pH	Conductivité mS/cm	DCO g/l	Polyphénols g/l	
Traditionnelle	4,81± 0,01	39,91 ± 0,04	nd*	3,3 ± 0,4	Hanifi et Hadrami., 2007
Semi-Moderne	4,62 ± 0,03	11,2 ± 0,2	nd	2,91 ± 05	
Moderne	4,81 ± 0,04	12,9 ± 0,1	168 ± 2,6	2,9 ± 0,4	Fakhrddine .(2010)
Traditionnelle	4,7 ± 0,2	45,5 ± 1,2	356,1 ± 94,4	9,3 ± 1,1	Belaqziz et al., 2008
Moderne	4,3 ± 0,1	19,3 ± 2,4	nd	2,7± 0,1	
Moderne	4,5	8,4	71,5±2,3	1,4±0,1	Achak et al., 2013
Semi-Moderne	5,3 ±0,3	24± 8	156±27	4,1±0,6	El Abassi et al., 2011
Semi-Moderne	4,8 ± 0,1	3,2 ± 0,2	294 ± 6	8,2± 0,5	Neffa .(2014)
Traditionnelle	5,1	15,6	463±13	9,02±0,3	
Semi-Moderne	5,01±0,03	9,3±0,5	96± 2	3,21±0,01	Jaouad.(2016)
Semi-Moderne	4,31± 0,06	15,2± 0,1	156,3 ± 2,5	6,1 ± 1,7	Ait-Hmane.(2018)
Moderne	4,44 ± 0,03	4,8 ± 7,1	25,15 ± 0,16	1,41 ± 0,04	
Traditionnelle	5,01	28,23	264,05±11,49	8,73 ±0,01	El Ghadraoui et al., 2021
Synthèse	4, 3 à 5,3	3,2 à 45,5	25,1 à 463	1,4 à 9.3	

*non déterminé.

Ils se caractérisent par la présence de groupements phénoliques (présence d'une ou plusieurs fonctions hydroxyles sur un cycle benzénique) dans leur structure (Kühnau.1976).

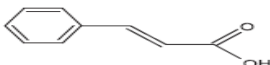
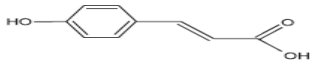
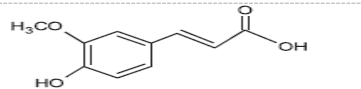
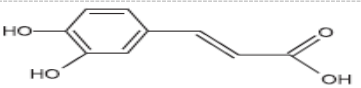
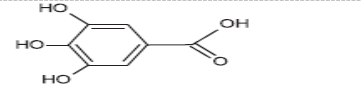
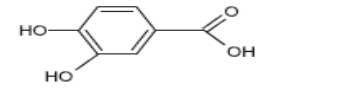
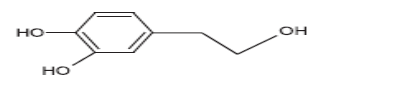
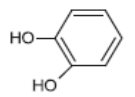
Le tableau 3 montre les structures chimiques des molécules phénoliques, leurs caractéristiques en termes de masse moléculaire (MM) et le nombre correspondant de cycles aromatiques, hydroxyle, carboxylique et groupement méthyle. Les composés phénoliques peuvent être divisés en deux familles principales : (a) les non-flavonoïdes et (b) les flavonoïdes (Galanakis et al., 2013).

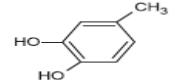
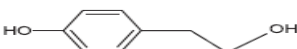
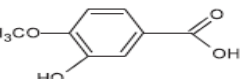
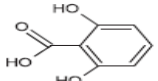
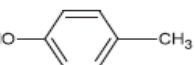
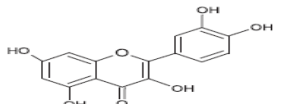
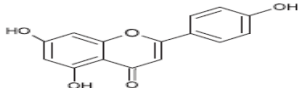
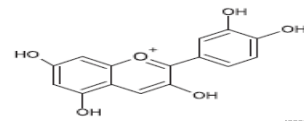
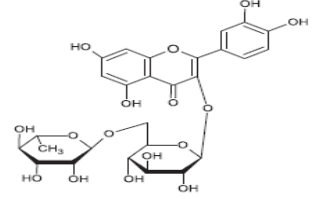
- ✓ Les non-flavonoïdes comprennent les dérivés de l'acide hydroxycinnamique (l'acide cinnamique, p-coumarique et férulique) et les odiphénols comme l'hydroxytyrosol, les acides galliques et protocatéchique. Tous ces composés possèdent une faible MM (148-194 Da) en raison de la présence d'un seul cycle aromatique. En effet, les o-diphénols (l'acide gallique et caféique) sont généralement des molécules plus petites et plus polaires que les autres dérivés de l'acide hydroxycinnamique (Galanakis et al., 2013).
- ✓ Les flavonoïdes comprennent les alcools (flavan-3-ols), les flavonols, les flavones, les anthocyanes et les sécoiridoïdes (Niaounakis and Halvadakis., 2006).
 - Les alcools phénoliques (Le tyrosol) et les aldéhydes (L'acide isovanillique) présents dans les dérivés de raisin et les margines ont également une faible MM (110-228 Da) en tant que non-flavonoïdes. Les flavonols, tels que la procyanidine B2, la quercétine et le kaempférol, sont des molécules plus grosses (286-579 Da) en raison de l'existence d'au moins 3 cycles aromatiques entourés de multiples groupes hydroxyles.
- ✓ Les flavones (l'apigénine) ont des caractéristiques similaires aux flavonols. D'autre part, les caractéristiques structurales des anthocyanes (Malvidine, cyanidine-3-glucoside, rutine) varient considérablement en fonction de leur polymérisation partielle, autres phénoliques glycosylés (Oleuropéine, déméthyleuropéine ou verbascoside), qui se trouvent

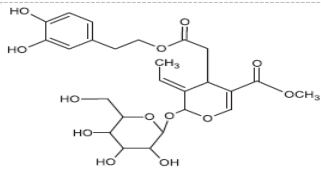
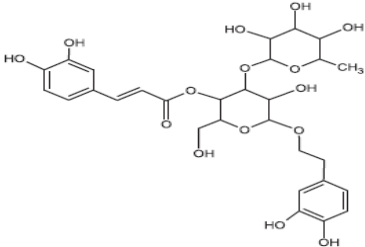
généralement dans les margines, ont une MM (526-625 Da) assez élevée semblable aux anthocyanes.

Les polymères phénoliques identifiés dans les margines sont essentiellement, les anthocyanes (Tanchev et al., 1980) et les tannins d'une structure très complexe, leur concentration peut atteindre 12 g.l⁻¹ (Balice et al., 1988). Ils sont classés conventionnellement en tanins hydrolysables (Gallotanins) et tanins condensés (proanthocyanidines) ou même flavotanin (Monties .1980). Ces derniers sont formés par la polymérisation de la catéchine à différents degrés. Leur MM est comprise entre 500 et 3000 Da. Le catécholmélaninique est le flavotanin le plus présent et en quantité élevée dans les margines. Les flavotanins sont souvent associés aux anthocyanes. En milieu alcoolique et en présence de HCl (5 M), ils sont dégradés avec formation de pigments anthocyaniques de coloration rouge (cyanidine). Hamdi. 1991, a identifié un autre polymère phénolique dans les margines qu'il a étudié, la lignine. Ce dernier est un hétéropolymère formé par la polymérisation oxydative de trois types de monomères dérivés de l'alcool hydroxycinnamique: le 4-hydroxycinnamate, le 4-hydroxy 3-méthoxycinnamate (coniférylate) et le 3,5-diméthoxy-4-hydroxycinnamate (sinapylate).

Tableau 3 : les principaux composés phénoliques retrouvés dans les margines(Galanakis et al., 2013)

Famille des composés phénoliques	Composés phénoliques	MM		Groupement chimique			Type moléculaire
		(Da)	Cycle aromatique	-OH	-COOH	-CH ₃	
Acides hydro-cinnamiques et ces dérivés	Acide cinnamique	148	1	0	1	0	
	Acide p coumarique	164	1	1	1	0	
	Acide Férulique	194	1	1	1	1	
Acides hydro-cinnamiques et ces dérivés	Acide caféique	180	1	2	1	0	
O-Diphénols	Acide gallique	170	1	3	1	0	
	acide protocatéchique	154	1	2	1	0	
O-Diphénols/Alcools phénoliques	Hydroxytyrosol	154	1	2	0	0	
	Catéchol	110	1	2	0	0	

	4-Methyl catechol	124	1	2	0	1	
Alcools phénoliques	Tyrosol	138	1	1	0	0	
	Acides Iso-vanillique	152	1	1	1	1	
	Acide résorcylique	154	1	1	1	0	
	Crésol	108	1	1	0	1	
Flavonols	Quercétine	302	3	5	0	0	
Flavones	Apigénine	270	3	3	0	0	
Anthocyanines	Cyanidine	287	3	5	0	0	
	Rutine	610	5	10	0	1	

Secoiridoids	Oleuropéine	540	3	6	0	2	
	Verbascoside	625	4	8	0	1	

1.2.Dégâts environnementaux.

Les margines sont produites en grandes quantités chaque année dans le monde. Leur rejet entraîne une pollution de l'eau, de l'air et des sols (figure 5). Les volumes importants générés et la courte période de production d'huile d'olive, aggravent les dommages environnementaux. Le déversement des margines non traitées entraîne de graves atteintes à l'environnement allant de la modification de la couleur des sources d'eau naturelles et de la toxicité pour la vie aquatique à la contamination des eaux de surface et souterraines, la falsification de la qualité du sol, la cytotoxicité et la phytotoxicité (Dermeche et al., 2013b).

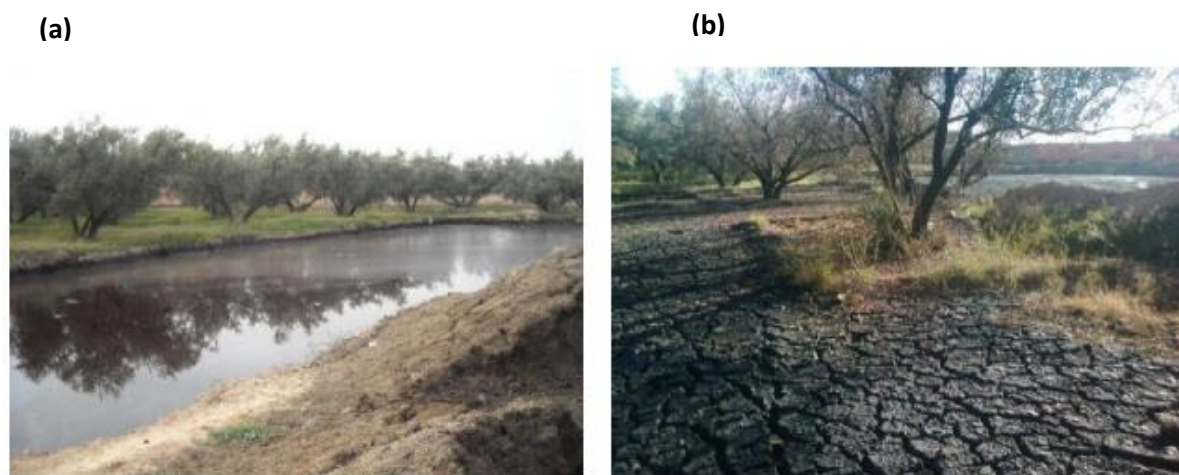


Figure 5: (a) Stockage des margines dans des bassins (b) Effets nuisibles des margines sur les plantes et la qualité du sol

Les caractéristiques complexes des margines constituent un grand défi pour l'efficacité des différents types de traitements envisagés. Cette difficulté de traitement des margines est double : elle est due à la fois à la forte concentration en charge polluante ainsi qu'à la grande toxicité pour la microflore. Une grande variété de processus pour le traitement des margines a déjà été proposée et développée. Toutefois, la plupart des solutions testées n'ont pas dépassé le stade du laboratoire ou elles présentent des coûts élevés ou leur impact sur l'environnement n'est pas encore maîtrisé.

Ainsi, il est indispensable d'intégrer le facteur environnemental dans le choix des techniques de traitement et ceci dans le but non seulement d'éliminer les polluants mais aussi du point de vue gestion de l'aspect énergétique, économique et production de déchets.

1.3.Procédés de traitement des margines

Les procédés de traitement élaborés pour le cas des margines peuvent être subdivisés en deux catégories. Ces procédés peuvent être utilisés individuellement ou combinés : les procédés physico-chimiques et les procédés biologiques.

1.6.1 Procédés physico-chimiques pour le traitement des margines

Le tableau 4 rassemble les procédés physico-chimiques les plus utilisés pour le traitement des effluents des huileries. L'application de procédés physico-chimiques simples tels que la dilution, l'évaporation, la sédimentation, la filtration, la coagulation /floculation ou encore la centrifugation a été largement citée dans la littérature, mais aucun de ces processus ne peut à lui seul réduire la charge organique et la toxicité des margines à des limites acceptables (Paraskeva et al., 2007).

La majorité de ces procédés gagnent en efficacité lorsqu'ils sont combinés avec d'autres traitements. Le traitement par infiltration-percolation en utilisant le sol comme substrat est appliqué à des eaux usées urbaines par plusieurs chercheurs, mais peu de travaux ont été consacrés au traitement par cette technique des effluents de l'industrie oléicole qui sont un déchet très concentré en polyphénols et en matières organiques (Galanakis et al., 2013). Sebbah et al., (2004) ont utilisé du sable comme prétraitement avant les procédés biologiques.

L'acidité et la conductivité de l'effluent diminuent à la sortie du système. Des taux d'abattement pour la DCO et les polyphénols de 65 et 87% ont été respectivement mesurés. Pour le procédé d'adsorption, les molécules sont adsorbées à la surface d'un solide par l'intermédiaire de liaisons de type Van Der Waals. Le processus d'adsorption se poursuit jusqu'à l'obtention d'un équilibre entre la concentration du soluté dans la phase solide et celle dans la phase liquide. La quantité du soluté adsorbée est donc liée à la concentration résiduelle du soluté (Edeline et al., 1992).

L'adsorbant le plus communément utilisé pour éliminer les polluants organiques des eaux résiduaires est le charbon actif. Cependant, le charbon actif est non seulement une matière relativement chère, mais après saturation, les coûts de régénération sont élevés pour sa réutilisation. Ainsi, des adsorbants organiques et inorganiques de substitution ont été étudiés ces dernières années. Padovani et al. 2013 ont étudié une gamme d'adsorbants (charbon actif, résine, zéolite) dans le but de choisir le plus efficace en terme de réduction de la DCO et des polyphénols. Le charbon actif a donné un taux de réduction de 85% de la coloration, 91% des polyphénols et 70 % de la DCO. L'adsorption /désorption des polyphénols par l'intermédiaire de solvants adéquats, constitue l'une des stratégies de récupération des sous-produits des effluents des huileries. Selon (Zagklis and Paraskeva, 2018), la désorption des polyphénols peuvent être assurée par l'utilisation de l'éthanol en raison de la sélectivité de ce solvant pour les composés phénoliques.

La coagulation est l'une des techniques 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 matière éliminée (Roig et al., 2006). Le prétraitement des margines par coagulation / floculation combinant divers matériaux inorganiques et des polyélectrolytes organiques (la chaux, le fer, le magnésium et l'aluminium ainsi que quatre polyélectrolytes commerciaux cationiques et deux anioniques) a été étudié par Ginos et al. 2006. La combinaison de la chaux ou du sulfate ferreux avec des polyélectrolytes cationiques a entraîné une élimination importante des

colloïdes, tandis que l'élimination de la DCO et des composés phénoliques totaux variait entre 10-40% et 30-80%, respectivement.

Les processus d'oxydation avancés sont basés sur la création d'espèces très réactives, telles que les radicaux hydroxyles (OH), et sont bien connus pour leur capacité à décomposer rapidement et de manière non sélective une large gamme de composés organiques. L'ozone est un puissant agent oxydant qui attaque sélectivement les composés contenant des cycles aromatiques et des doubles liaisons (Pariskiva et al .2006). Les processus d'oxydation avancés ont été largement étudiés pour le traitement des margines, avec par exemple l'ozonation, l'oxydation photo-Fenton, la photocatalyse au TiO₂, l'oxydation électrochimique et l'oxydation à l'air humide. Leur efficacité s'est avérée dans l'ensemble élevée. Ttofa et al. 2017 ont intégré la coagulation comme prétraitement en amont d'une oxydation photo-Fenton, le fer ferreux (Fe²⁺) a été utilisé comme coagulant et une élimination maximale de la DCO a été observée à 0,08 g.L⁻¹ de Fe²⁺ pendant 240 minutes d'irradiation. A la fin du procédé d'oxydation, des réductions de 95% de DCO et de 100% des polyphénols ont été révélées.

En outre d'autres procédés physico-chimiques ayant un certain nombre d'avantages, tels qu'un rendement élevé, un équipement simple, un fonctionnement pratique, comme les procédés membranaires sont devenus l'une des techniques de séparation industrielle les plus importantes. Elle a été largement appliquée à divers domaines, y compris la récupération de produits à haute valeur ajoutée des effluents des industries agroalimentaires dont les margines. Ces procédés sont détaillés dans la partie (1.7).

Tableau 4 : principaux procédés physicochimiques utilisés pour le traitement des margines

Procédé	Conditions du traitement	Résultats	Références
Infiltration-percolation	3 Couches de filtration : gravier (3–5 mm), sable (1–2 mm) et sable fin (0.5–1 mm).	Réduction de 65 % de la DCO et 87 % des polyphénols.	Sabbah et al., 2004
	10 cm de gravier et 60 cm de sable	Réduction de 75 % de la DCO et 90 des polyphénols	Achak et al., 2009
Adsorption	Charbon active 100 g L ⁻¹ Agitation pendant 2, température 24 °C	Réduction de 85 % de la coloration ,91 % des polyphénols et 70 % de la DCO	Padovani et al., 2013
Coagulation flocculation	-Combinaison de deux coagulants 7,5 g L ⁻¹ de chaux et 10 g L ⁻¹ de sulfate d'aluminium.	Taux d'abattement de la DCO, la MES et les polyphénols est de 50 %, 95 % et 81 % respectivement.	Stoller et al., 2017
Oxydation Fenton/Ozonation	-O ₃ /UV and H ₂ O ₂ /UV -pH optimal 7 et 2 -H ₂ O ₂ :750 et 1000 mg L ⁻¹ -O ₃ :535 mg L ⁻¹ -Temps optimal d'ozonation 5 h	Réduction de 99 % de la DCO et des polyphénols	Kestioglou et al., 2005
	Photo solaire-Fenton oxydation Fe ²⁺ 0,08 g L ⁻¹ et 1,0 g L ⁻¹ H ₂ O ₂ , pendant 240 min. pH 5	Réduction de 95 % de DCO et 100 % des polyphénols	
			Ioannou-Ttofa et al., 2017a

1.6.2 Procédés biologiques

La biodégradation pourrait être définie comme étant la décomposition de la matière par le biais d'un agent biologique en particulier par les micro-organismes. Ces derniers, jouent un rôle très important dans le processus de dépollution et permettent la réduction de la toxicité des éléments polluant 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 des margines (Iboukhoullef .2014).

Les procédés biologiques seuls ou combinés ont montré des résultats satisfaisants en termes d'élimination du contenu organique biodégradable des margines (tableau 5). Des valeurs d'élimination de la DCO comprises entre 40 et 95 % ont été obtenues. A titre d'exemple, Stoller et al. 2016 ont utilisé un système de biofiltres comme post traitement en aval de l'osmose inverse, le perméat de ce dernier est passé à travers des lits contenant des microorganismes capables de réduire 63 % de la DCO. De même, Farabegoli et al. 2012 ont évalué les performances d'un réacteur séquentiel discontinu (SBR) alimenté par des margines prétraitées. Le prétraitement utilisé est un processus combinant l'adsorption par des granulats de charbon actif et l'acidification. Le système a permis une réduction de 90 et 76 % de la DCO et des polyphénols respectivement. Certaines études reportent également une élimination significative des polyphénols aux environs de 80 % après une acclimatation de la biomasse aux margines (Jaouad et al., 2020).

Tableau 5 : procédés biologiques utilisés pour le traitement des margines

Processus	Type de traitement (seul or combiné)	DCO (g/L)	DCO* (%)	Phénol * (%)	Références
AS	seul	1.1	86	82	Jaouad et al., 2020
MBR	Combiné (AS/microfiltration)	1.6	95	80	
AS	Combined (UASB/AS)	0.6	60	-	Gizsis et al., 2006
UASB	single	2.8	93	-	Erguder et al., 2000
SBR	Combined (GAC/ SBR)	1.3	90	76	Farabegoli et al., 2012
Biofiltres	Combined (UF/NF/RO/Biofiltration)	1.2	63	-	Stoller et al., 2016

*(%) élimination

*BRM Bioréacteur à membrane, * GAC granulated activated carbon, *AS activated sludge*SBR: sequencing batch reactors, *UASB Upflow Anaerobic Sludge Blanket.

En matière de traitement, de nombreux procédés ou technologies sont proposées pour le traitement des margines, en revanche, les margines peuvent se transformer en un effluent d'intérêt si des procédés appropriés sont mis en place afin de récupérer les composés phénoliques qu'ils contiennent. La valorisation des margines est une voie qui propose des solutions et des technologies propres pour la récupération des biomolécules ou la production de produits de valeur de ces effluents (Dermeche et al., 2013b; El-Abbassi et al., 2017). Compte tenu de leur composition assez hétérogène, la valorisation des margines est souvent difficile et ne peut constituer seule un produit de valeur ajoutée intéressante. Enrichies, mélangées à d'autres résidus, concentrées, séchées et /ou purifiées, les margines peuvent être valorisées et employées pour la production de certains composants plus utiles.

Les articles de recherche publiés au cours des 20 dernières années ont été évalués pour comprendre les progrès réalisés dans la valorisation des margines. La Figure 6 présente le nombre d'articles de journaux publiés entre 2000 à 2022 (source : [http:// www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)). Les données ont également été classées en 2 catégories principales en fonction de l'objectif de valorisation et de récupération des biophénols.

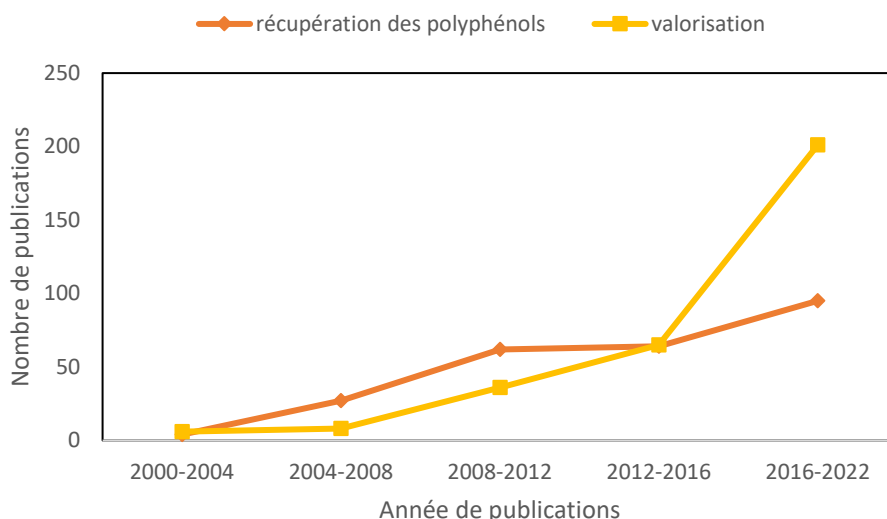


Figure 6 : Chronologie de la valorisation des margines obtenue par l'analyse des articles de recherche publiés (source : <http://www.sciencedirect.com>) de 2000 à 2022.

L'intérêt croissant pour la valorisation des margines a donc donné lieu à la publication de plusieurs revues traitant divers aspects de ce domaine. Les revues de (Dermeche et al., 2013b; Roig et al., 2006) ont retracé la recherche sur la bio-remédiation et la bio-valorisation des margines en termes d'extraction d'huile secondaire, de gazéification, de digestion anaérobie et de compostage pour produire des engrais, des antioxydants, des enzymes et des biopolymères. Leurs applications directe sont également référencées dans différents secteurs industriels tels que dans le textile, la cosmétique, la pharmacie, la nutraceutique, et l'agroalimentaire (Dermeche et al., 2013b; Zagklis et al., 2015). Les voies de valorisation proposées par ces études sont représentées dans la figure 7.

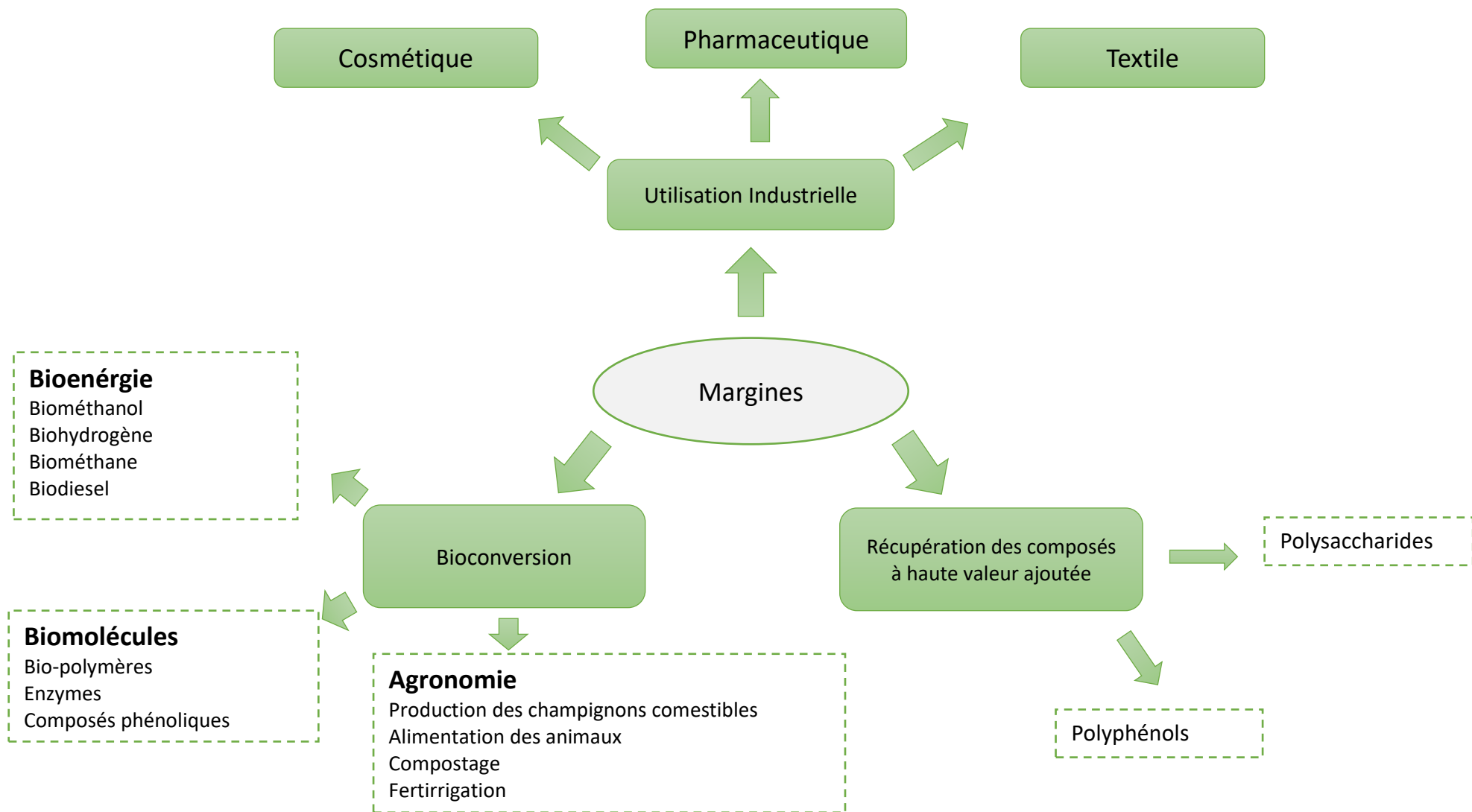


Figure 7: opportunités de valorisations pour les effluents des huileries

La tendance générale des articles de journaux publiés et des brevets a également montré que les chercheurs intègrent désormais la technologie des membranes dans leur programme et accordent une attention constante à ce domaine. En particulier Au cours des 4 à 6 dernières années en particulier (figure 8), on a assisté à une augmentation significative de l'intégration successive de différents procédés membranaires pour la récupération, la purification, le fractionnement et la concentration sélectifs des polyphénols (186 articles ont été recensés depuis 2016 jusqu'à aujourd'hui).

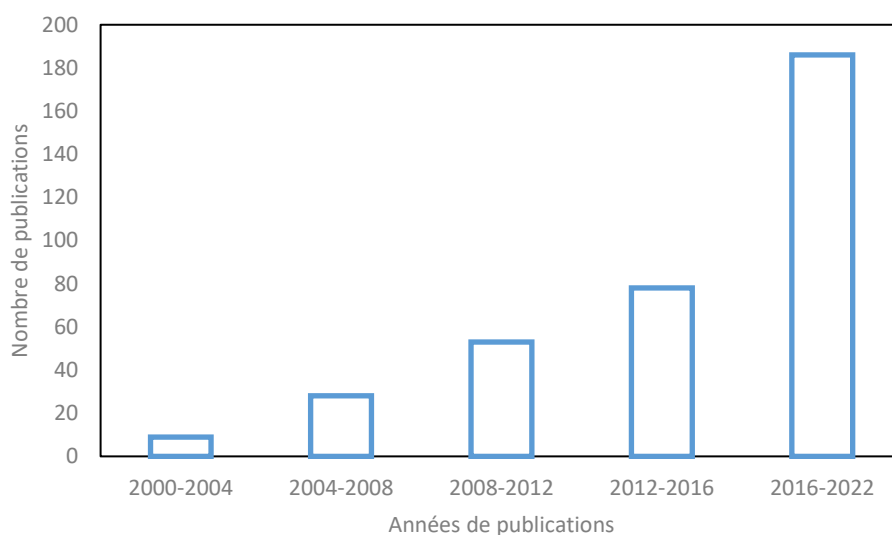


Figure 8 : Chronologie de la valorisation des margines par les procédés membranaires obtenue par l'analyse des articles de recherche publiés (source : <http://www.sciencedirect.com>) de 2000 à 2022.

2. Procédés membranaires :

2.2.Généralités

La filtration sur membrane est une technique de séparation qui fait intervenir une membrane semi-perméable et sélective sous l'effet d'une force motrice. Cette force motrice peut être soit un gradient de pression (cas de l'osmose inverse (OI), de la nanofiltration (NF), de l'ultrafiltration (UF) et de

la microfiltration (MF)), un gradient de concentration (cas de la dialyse) ou un gradient de potentiel électrique (cas de l'électrodialyse).

Comme le montre la figure 9, ces processus membranaires peuvent séparer une solution (alimentation) en deux nouveaux flux à l'aide d'une barrière (membrane).

Lors de l'opération de filtration, une pression, appelée pression transmembranaire (PTM), est appliquée à l'effluent pour forcer les molécules possédant une masse molaire inférieure au seuil de coupure à passer au travers de la membrane.

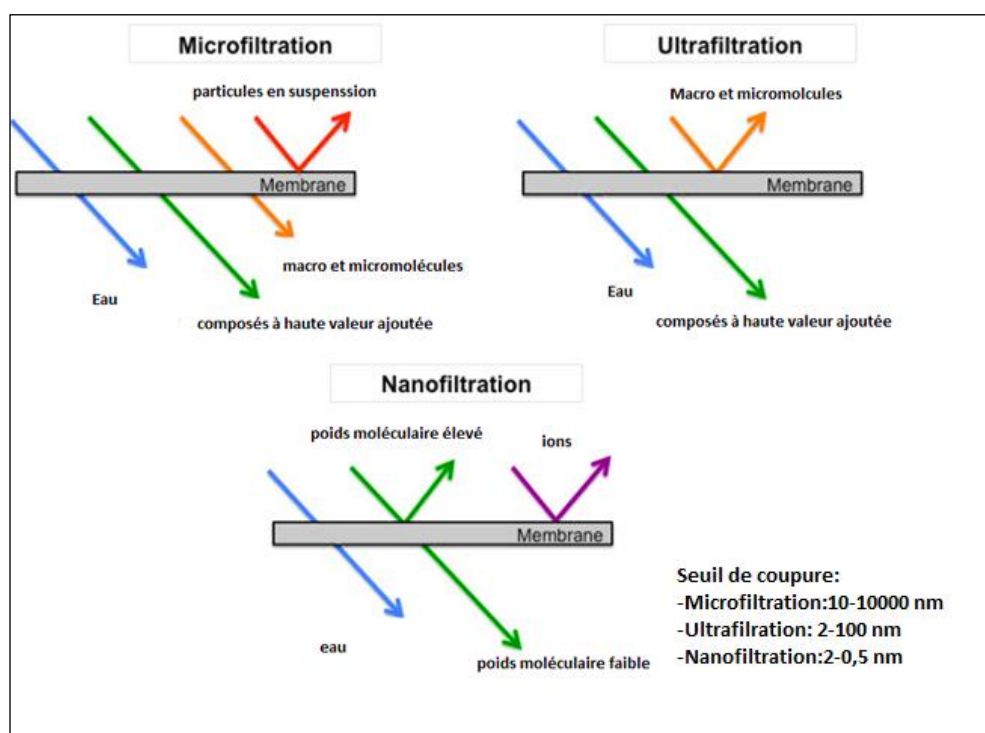


Figure 9 : Schéma de microfiltration, ultrafiltration et nanofiltration (Castro-Muñoz et al., 2016)

Les deux flux obtenus à partir du traitement sur membrane sont le perméat et le rétentat. Le perméat est constitué du solvant qui traverse la membrane avec des solutés ayant un poids moléculaire au-dessous du seuil de coupure de la membrane. Le rétentat contient des particules et des composés dissous partiellement retenus par la barrière membranaire.

Cette dernière est caractérisée par un seuil de coupure défini comme étant la masse molaire critique pour laquelle 90 % des solutés sont retenus par la membrane, celui-ci s'exprime en g/mol ou en Dalton.

Dans le cas de la filtration sur membrane, le fluide circule parallèlement à la surface de la membrane (Pulido., 2016) et cette technique est communément appelé filtration tangentielle..

L'efficacité de séparation dépend d'un certain nombre de facteurs : la composition physico-chimique de la solution (type de composés, poids moléculaires, polarité, charge des solutés); les paramètres de fonctionnement (débit d'alimentation, PTM, température, flux de perméat); et certaines caractéristiques de la membrane (matériau de la membrane, configuration du module de séparation des membranes, taille des pores) (Castro-Muñoz et al., 2016).

Deux facteurs primordiaux révèlent l'efficacité de la séparation par les procédés membranaires : la sélectivité et la productivité. La sélectivité est exprimée par le taux de rétention d'un composé d'après l'équation (1) :

$$TR = \frac{\text{Concentration alimentation} - \text{Concentration perméat}}{\text{Concentration alimentation}} \quad (1)$$

La productivité du procédé membranaire est caractérisée par le flux de perméation et la perméabilité à l'eau. Le flux de perméation (J) désigne le volume du fluide traversant la membrane par unité de surface et de temps ($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ou $\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$). La perméabilité à l'eau (L_p) est la capacité d'une membrane à se laisser traverser par l'eau, le plus souvent de l'eau osmosée ou permutée ($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ou $\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$). Ces deux paramètres cités sont reliés par application de la loi de Darcy (équation (2)).

$$J = L_p * PTM \quad (2)$$

PTM : pression transmembranaire appliquée (bar)

2.3.Les membranes

Les membranes existent en une multitude de matériaux, de structures et de géométries. Le choix d'un type de membrane plutôt qu'un autre est dicté d'une part par les objectifs en termes de sélectivité et, d'autre part, par la nature du liquide à traiter et ses caractéristiques physico-chimiques (pH, température ...).

Les membranes de filtration sont disponibles en matériaux organiques et minéraux. Les membranes organiques sont préparées à partir de polymères de type cellulose, acétate de cellulose, polyamide, polyimide, polysulfone (Desclaux et al., 2013). Les membranes de microfiltration minérales sont essentiellement fabriquées à base d'oxydes métalliques (oxyde d'aluminium, de zirconium ou de titane). Le choix du matériau s'effectue selon l'application et les caractéristiques du fluide à traiter. Le tableau 6 ci-dessous regroupe les principaux matériaux, leurs avantages et leurs inconvénients.

Les modules membranaires se présentent sur le marché sous différentes formes et géométries :

- Les modules plans sont constitués par une superposition de plusieurs couches de porosité croissante en allant de la couche sélective vers la couche support.
- Les modules tubulaires ont une forme cylindrique avec un diamètre interne de quelques millimètres. La couche active est déposée à l'intérieur du tube et la filtration s'effectue de l'intérieur vers l'extérieur du tube. Les membranes tubulaires existent en configuration monocanal ou multicanaux (Desclaux et al .2013).
- Les modules fibres creuses sont formés de plusieurs milliers de membranes fibres creuses. Cette membrane est sous forme d'un cylindre souple possédant un canal ayant un diamètre le plus souvent inférieur au millimètre (figure 10).
- Les modules spiralés constitués de membranes planes et d'espaceurs enroulés en spirale

Tableau 6: Matériaux membranaires (Adapté de (Desclaux et Remigy., 2013)).

Matériaux	Avantages	Inconvénients
Acétate de cellulose	Perméabilité élevée Sélectivité élevée Mise en œuvre assez aisée Adsorption des protéines faible=> colmatage moindre	○ Sensible à la température (T<30-40 °C) ○ Sensible au pH (entre 3 et 8) ○ Sensible au chlore ○ Sensible au compactage ○ Sensible aux microorganismes
Polyamide	Bonne stabilité chimique, thermique et mécanique.	○ Grande sensibilité au chlore ○ Faible perméabilité ○ Phénomènes d'adsorption importants
Poly éther sulfone	Bonne stabilité thermique (jusqu'à 80°C) et au pH (de 2 à 12), Résistance au chlore	○ Sensible à l'adsorption des protéines et des matières organiques naturelles.
Acryliques	Bonne stabilité thermique et chimique Stockage à sec possible	○ Faible résistance mécanique
Matériaux fluorés (PTFE, PVDF)	Bonne stabilité thermique (80°C) et chimique (0<pH<14) Tolérance vis-à-vis de la plupart des solvants	○ Microfiltration uniquement
Céramiques	Résistance aux températures élevées (jusqu'à 300°C) Résistance aux conditions agressives et solvants (pH entre 0 et 14) Possibilité de stérilisation à la vapeur d'eau et aux solvants	○ Seuil de coupure minimum ≥ 1000 Da ○ Coût élevé ○ N'existe qu'en géométrie tubulaire ou plane.



Figure 10 : membrane céramique module tubulaire multicanaux 'Orelis'

2.4. Valorisation des composés phénoliques par les procédés membranaires

Par rapport aux méthodes conventionnelles, les technologies basées sur les membranes offrent plusieurs avantages, notamment un fonctionnement à basse température, absence de transition de phase, efficacité de séparation, faible consommation d'énergie, équipement simple. De nouvelles perspectives intéressantes résultent de la combinaison des différentes opérations membranaires entre elles ou avec des technologies de séparation conventionnelles (adsorption, centrifugation, évaporation) dans le but d'établir un procédé intégral en vue du fractionnement et de la valorisation des margines. Ces données sont rassemblées dans le tableau 7.

Russo. 2007 a mis en place un procédé membranaire pour le fractionnement sélectif et la récupération des polyphénols à partir d'extraits bruts de margines. Le traitement de ces extraits à l'aide de MF et d'UF avec des seuils de coupure de 500 à 1 KDa a donné des perméats avec différentes compositions en polyphénols : hydroxytyrosol (134-266 g.kg⁻¹), tyrosol (7-11 g.kg⁻¹) oleuropéine (7-26 g.kg⁻¹), acide caféique (10-21 g.kg⁻¹) et acide proto-catéchuique (8-22

g.kg⁻¹). Le processus suggéré n'était pas suffisamment efficace pour retenir les composés avec des faibles MM, entre 138 et 540 Da (Bendini et al . 2007). Comme dernière étape de traitement, l'auteur a proposé l'osmose inverse (OI) pour le fractionnement et la concentration du flux de perméat de la filtration précédente. Une augmentation considérable de la teneur en phénol a été obtenue en utilisant l'OI ; diverses fractions à haute teneur en polyphénols (1 369 à 9 962 mg. L⁻¹) ont été obtenues à partir d'une solution d'alimentation à faible teneur en polyphénols d'environ 725 mg L⁻¹.

Garcia-Castello et al. 2010 ont proposé d'analyser un système membranaire intégré pour la récupération, la purification et la concentration des polyphénols des margines. Le système proposé comprenait la MF et la NF, ainsi que la distillation osmotique (OD) et la distillation à membrane sous vide (VMD). À la fin du processus, les auteurs ont pu obtenir une solution contenant environ 0,5 g L⁻¹ de polyphénols, dont l'hydroxytyrosol représentant 56%.

La distillation membranaire (DM) et la distillation osmotique (OD) ont été proposées comme procédés membranaires permettant d'atteindre des concentrations très élevées de solutés sous pression atmosphérique et à des températures proches de la température ambiante. Dans ces processus, la force motrice est donnée par un gradient de pression de vapeur d'eau à travers une membrane hydrophobe provoquant un transfert de vapeur d'eau à travers les pores. Dans le procédé MD, la différence de pression de vapeur d'eau est générée par la différence de température entre les deux côtés de la membrane. Dans le procédé OD, la différence de pression de vapeur d'eau est générée par une différence d'activité de l'eau entre la solution d'alimentation et une solution de sel hypertonique (Hogan et al., 1998).

D'autres études ont intégré les procédés membranaires avec l'adsorption pour extraire les composés phénoliques. Zagklis et al. 2015 ont utilisé une série UF/NF/OI pour fractionner et extraire les composés phénoliques sans endommager ces derniers, puis ils ont utilisé une adsorption sur résine et une désorption à l'éthanol.

Tableau 7: voies de valorisation des polyphénols par le biais des procédés membranaires et l'adsorption

Procédé de valorisation	Polyphénols valorisés	Références
MF/UF/OI	Hydroxytyrosol, tyrosol, acide caféique,oleuropeine	(Russo, 2007a)
UF/NF/DO*/VMD*	Hydroxytyrosol, tyrosol, acide caféique, acide coumarrique et oleuropeine	(Garcia-Castello et al., 2010)
UF/NF	Acides Hydroxycinnamiques et flavonols	(Galanakis et al., 2010)
MF/UF/NF.	Hydroxytyrosol, tyrosol, acide caféique, acide coumarrique, acide prorocatechuique.	(Cassano et al., 2013)
UF	Hydroxytyrosol, tyrosol, acide caféique.	(El-Abbassi et al., 2014)
MF/UF	Hydroxytyrosol. (Hydrolyse enzymatique)	(Hamza and Sayadi, 2015)
MF/UF/NF.	Hydroxytyrosol. (Hydrolyse enzymatique)	(Abdel-Shafy et al., 2015)
MF/UF/BRM	Hydroxytyrosol, tyrosol, acide cafeique, coumarique, acide protocatechuique et oleuropeine,	(Conidi et al., 2014)
UF/NF/OI Adsorption/désorption (résine/éthanol)	Hydroxytyrosol, tyrosol et acide gallique	(Zagklis et al., 2015)
Centrifugation /UF/NF/OI	Hydroxytyrosol, tyrosol, acide cafeique, coumarique, vanillique, syringique et oleuropeine	(Alfano et al., 2018)
MF/Adsorption/désorption (résine/éthanol acidifié)	Polyphénols totaux	(Frasconi et al., 2019)

*DO : distillation osmotique *VMD : distillation à membrane sous vide

*BRM : bioréacteur à membrane

2.5.Procédés membranaires pour la récupération des polyphénols de margines

Le fractionnement des margines pour la récupération des polyphénols par procédés membranaires a été largement étudié ces dernières années. L'interprétation de l'ensemble de ces travaux permet la mise au point d'un processus membranaire efficace en terme de la rétention et la récupération des molécules à haute valeur ajoutée (les polyphénols).

Les tableaux 8, 9, 10 et 11 rassemblent les études réalisées sur l'intégration des procédés membranaires dans le traitement et/ou la récupération des composés phénoliques des margines. Le type de matériau et la configuration du module, le seuil de coupure utilisé, les conditions de filtration (température, pression transmembranaire, vitesse de circulation, volume filtré, débit d'alimentation, le flux de perméat, temps de filtration, facteur de réduction volumique (FRV)) ainsi que le taux de rétention des polyphénols pour chaque étape de filtration de MF, UF, NF et OI respectivement) sont récapitulés dans ces tableaux.

Pour assurer la productivité du traitement par les procédés membranaires, certains travaux ont mentionné la nécessité d'intégration d'un prétraitement en amont de la filtration. Turano et al. 2002 ont proposé la centrifugation comme prétraitement des margines brutes, mettant en évidence la simplicité du fonctionnement, sans besoin d'addition de produits chimiques. Le prétraitement par centrifugation a permis l'élimination complète des matières en suspension et des valeurs de réduction de la DCO jusqu'à 55 % ont été mesurées.

De même, Paraskeva et al. (2007) ont étudié le traitement et le fractionnement complet des margines et des composés phénoliques, utilisant une combinaison de différents procédés membranaires : UF suivi de NF et / ou OI en mode batch. Avant l'UF, une filtration grossière à l'aide d'un filtre en polypropylène de 80 μ m a été effectuée pour éliminer la matière en suspension

(MES). La membrane UF a accompli la séparation des solutés de poids moléculaire élevé, y compris les solides en suspension, ainsi que la condensation des composants lipidiques solides, lipidiques (~ 90%) et une grande quantité de composés phénoliques (~ 50%).

Akdemir et Ozer. (2009) ont proposé un processus de prétraitement en amont de la membrane basé sur l'ajustement du pH (acide ou alcalin) et la filtration sur cartouche (20 μm). Le prétraitement a atteint 63% d'élimination de la DCO.

Dans le travail de Bazzarelli et al. (2015), la déstabilisation de la matière en suspension a été proposée comme nouvelle approche pour le prétraitement des margines avant les processus membranaires. Cette méthode a permis d'obtenir des flux pour la MF et UF plus élevés par rapport aux processus de prétraitement coûteux rapportés dans la littérature, en utilisant des conditions de fonctionnement très simple. Le prétraitement permet d'éliminer en une seule étape toute la matière en suspension. De plus, les polyphénols ne sont pas endommagés et peuvent être facilement récupérés en utilisant des procédés membranaires appropriés, tels que la nanofiltration. Cette nouvelle approche est prometteuse en tant qu'étape de prétraitement des eaux usées de différentes sources pour réduire et éliminer efficacement la matière en suspension avant les processus membranaires.

Selon le tableau 8, la microfiltration peut être considérée comme un prétraitement, en utilisant des membranes ayant des seuils de coupures assez grands (0,8 μm -0,1nm) que le poids moléculaire des polyphénols. Le taux de rétention des polyphénols reste faible à cette étape de filtration, il peut varier de 0% jusqu'à 22%.

Garcia-Castello et al. (2010) ont lancé directement la MF sans centrifugation préalable. Cette étape a permis d'obtenir respectivement une réduction de 91% et 26% de la MES et du carbone organique total (COT). De plus, 78% de la teneur initiale en polyphénols a été récupérée dans le perméat. Au

niveau de l'ultrafiltration (tableau 9), les seuils de coupures varient de 100 à 1 kD, la rétention des polyphénols est supérieure à celle trouvée par le biais de la microfiltration (11-80%). La nanofiltration et l'osmose (tableau 10 et 11) constituent l'étape de concentration (seuil de coupure : 1000-100 Da) des polyphénols où le taux de rétention peut atteindre 99%.

Tableau 8 : synthèse bibliographique des travaux sur les membranes de microfiltration traitant les margines

*SM m ²	C	M	SC	PTM bar	V m/s	T °C	D L/h	F Jp L. h ⁻¹ .m ⁻²	VF L	TF min	FRV	RPT%	Références
0,35	tubulaire	TiO ₂	140 nm	1,7	7,5	25	6	130	1000	500	12	—	Bazzarelli et al., 2016
-	Hollow fiber	PVDF-PP Blend	0,2 nm	0,5	0,22	25	-	6,7	-	-	-	11%	Bazzarelli et al., 2015
-	Spiral wound	PVDF	0,3 nm	0,5	0,22	25	-	9,2	-	-	-	4,2%	
-	Tubulaire	ZrO ₂	0,1 nm	0,5	0,22	25	-	60	-	-	-	2%	
-----	---	ceramic	100 kd	-	-	-	2-4	-	-	-	-	0%	D'Antuono et al., 2014
0,0048	Tubulaire	Al ₂ O ₃	200 nm	0,72		22	760	56-45	7	500		22%	Garcia castello., 2010
0,35	Tubulaire	Zirconium oxide	0,8 µm	1,5	4,7	20-25	4	140-45	-	200	3	-	Russo. 2006
0,35	Tubulaire	Zirconium oxide	0,8 µm	1,5	4,7	20-25	4	140-45	-	200	3	-	
3,8	Spiral wound	PES	500 Kd	2	0,12	20-25	3,4	45-0	-	200	3,4	-	

*SM=Surface membranaire, CF=configuration, MT=matériau, SC=seuil de coupure, V= vitesse, T=température, D= débit d'alimentation, F= flux, VF= volume filtré, TF =temps de filtration, RPT=rétention des polyphénols

Tableau 9 : synthèse bibliographique des travaux sur les membranes d'ultrafiltration traitant les margines

*SM m ²	C	M	SC	PTM bar	V m/s	T °C	D L/h	F Jp L. h ⁻¹ .m ⁻²	VF L	TF min	FRV	RPT%	Références
-	Hollow fiber	PES	80 KDa	0,5	0,22	25	-	5,2	-	-	-	16,4 %	Bazzarelli et al., 2016
-	Spiral wound	PS	20 KDa	0,5	0,22	25	-	4,3	-	-	-	14,2 %	
-	Tubulaire	ZrO ₂	0,02 nm	0,5	0,22	25	-	23	-	-	-	11,9 %	
0,4	Hollow fiber	PVDF	0,02 µm	0,43	-	18	433	12-3	-	250	3	26%	Cassano et al., 2013
0,002	Flat sheet	Composite fluoro polymer	1000	9	-	30	600	150_100	-	450	-	31%	
-	Flat sheet	Polyethersulfone	35k	2	-	28	-	-	27	--	-	53%	Zirehpour et Rahimpour., 2012
-	Flat sheet	polysulfone	100k	2	-	28	-	-	27	-	-	25%	
0,015	Flat sheet	polymeric	100-30k	2-4	-	20	100- 150-200	25 (4bar	-	-	-	-	Akdemir et Ozer., 2009
5	Spiral wound	PS	80K	2,5-4,5	0,17-0,25	20-25	3-5	70-10	-	60	3	-	Russo,2007
5	Siural wound	PS	20K	2,5-4,5	0,17-0,25	20-25	3-5	40-25	-	60	3	-	
0,24	Tubulaire	Zirconium oxide	100 nm	1-2,25	4	15-35	3,44	-	-	-	-	-	Paraskeva et al., 2006
-	Flat sheet	PolySulphone	17 k	0,5-3		30	0,1	0,04-0,006	-	-	-	-	Turano et al., 2002

*SM=Surface membranaire, CF=configuration, MT=matériau, SC=seuil de coupure, V= vitesse, T=température,

D= débit d'alimentation, F= flux, VF= volume filtré, TF =temps de filtration, RPT=rétention des polyphénols

Tableau 10 : synthèse bibliographique des travaux sur les membranes de nano filtration traitant les margines

*SM m ²	C	M	SC	PT M bar	V m/ s	T °C	D L/h	F Jp L. h ⁻¹ .m ⁻²	VF L	TF min	FR V	RPT%	Références
0,0018	Tubulaire	TiO ₂	2 nm	7	-	25	200	34	-	-	-	50%	Bazzarelli et al., 2016
0,32	Spiral wound	Polyamide	150-300 Da	10	-	25	400	10	-	-	-	65 %	
2,6	Spiral wound	polyamide thin-film	200 Da	10	-	25	400	7	917	-	7,8	98%	
-	-	PES	200	-	-	-	6	-	-	-	-	70%	D'Antuono et al., 2014
2,6	Spiral wound	Thin-film	-	12	-	22	-	13,75-3	-	-	-	93%	Cassano et al., 2013
2.1	Spiral wound	polyamide polysulfone	180	20	-	20	-	4,1	-	-	3	95%	Conidi et al., 2012
2,6	Spiral wound	thin-film composit	300	20	-	20	-	4,1	-	-	3	90%	
-	Spiral wound	polyamide	450	5	-	28	-	--	20	-	-	95%	Zirehpour et al., 2012
-	Spiral wound	polyamide	150-200	5	-	28	-	-	20	-	-	97%	
-	Spiral wound	semi-aromatic piperazine	200-250	5	-	28	-	-	20	-	-	84%	
1,2	Spiral wound	polyethersulphone,	578	8	-	20	-	4.68-3	5	70	3	30%	Garcia-Castello et al., 2010
-	Spiral wound	PA/PS	250	2-8	3	20	-	65(8 bar)	-	-	5,5	30%	Díaz-Reinoso et al., 2009
2.5	Spiral wound	polymeric	200	10-30	-	20	100-120	-	-	-	-	-	Paraskeva et al., 2006

*SM=Surface membranaire, CF=configuration, MT=matériau, SC=seuil de coupure, V= vitesse, T=température, D= débit d'alimentation, F= flux, VF= volume filtré, TF =temps de filtration, RPT=rétention des polyphénols

Tableau 11 : synthèse bibliographique des travaux sur les membranes d'osmose inverse traitant les margines

*SM m ²	C	M	SC	PTM bar	V m/s	T °C	D L/h	F Jp L. h ⁻¹ .m ⁻²	VF L	TF min	FR V	RPT%	Références
2,5	-	Polymeric	-	40	-	-	-	3,3	-	-	-	98%	Zaglis et al., 2015
7	Spiral wound	Composite polyamide	-	10-15	-	20-25	1,2	Cst 20-25	-	-	2,5	99%	Russo. 2007
2.5	Spiral wound	polymeric	100	30-40	-	35	-	-	-	-	-	95%	Paraskeva et al., 2006

*SM=Surface membranaire, CF=configuration, MT=matériau, SC=seuil de coupure, V= vitesse, T=température, D= débit d'alimentation, F= flux, VF= volume filtré, TF =temps de filtration, RPT=rétention des polyphénols

La filtration sur membrane a un certain nombre d'avantages par rapport aux techniques de purification existantes :

- ✓ C'est un procédé qui peut être utilisé avec des températures ambiantes, ce qui est important dans le cas de la filtration de molécules sensibles à la chaleur. C'est pourquoi ce procédé est largement utilisé par l'industrie alimentaire.
- ✓ C'est un procédé avec un coût énergétique faible, la plupart de l'énergie requise est utilisée pour pomper l'effluent à la pression requise à travers la membrane.

D'une manière générale, L'intégration séquentielle du processus membranaire pour le fractionnement des margines contribue à la récupération d'eau hautement purifiée et de coproduits (polyphénols) purifiés et concentrés. Par contre l'inconvénient majeur de ce procédé est le colmatage, ce dernier réduit la productivité et par la suite l'efficacité de ce système de traitement (figure 11).

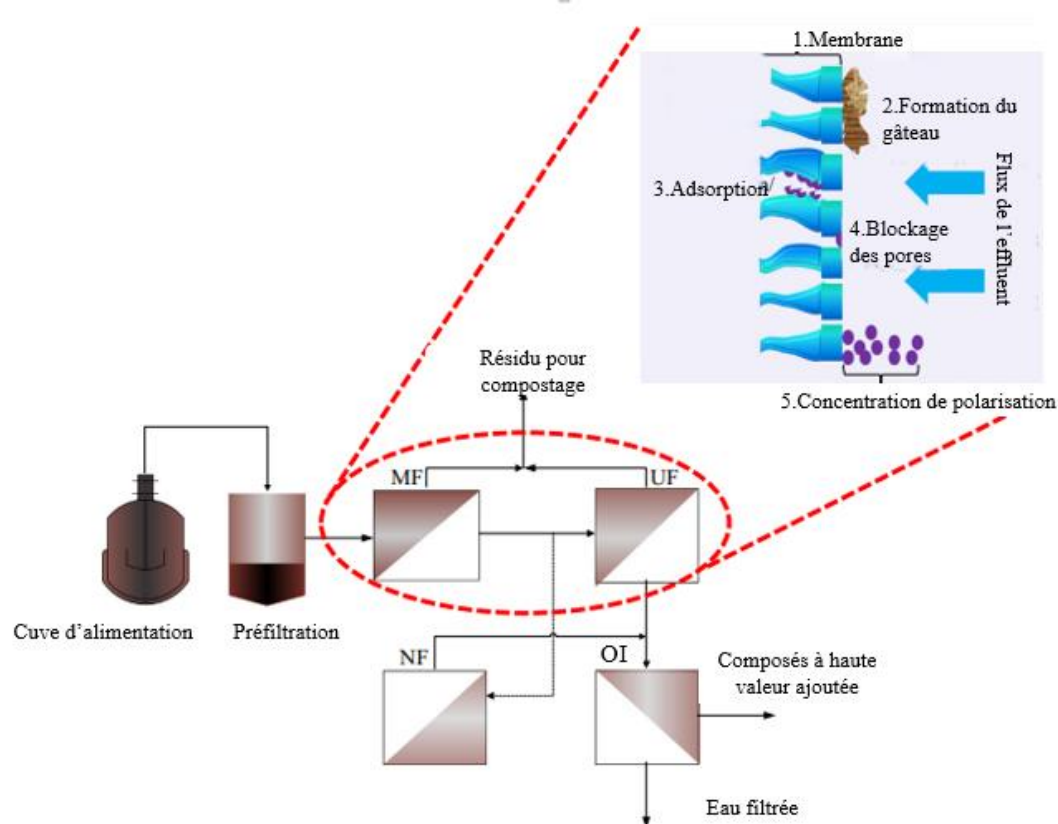


Figure 11: Schéma du procédé membranaire intégré avec illustration des différents types de phénomènes de colmatage des membranes.

2.6.Colmatage membranaire

2.6.1. Notion de base sur le phénomène de colmatage

Le colmatage membranaire peut être défini comme l'ensemble des phénomènes qui participent à la limitation du transfert de matière au travers de la membrane réduisant ainsi le flux de perméation, la productivité et la sélectivité du système. Pour les membranes poreuses d'ultra- et de microfiltration, la description du colmatage et sa modélisation partent du principe que le colmatage se traduit essentiellement par une réduction de la surface active accessible au flux à savoir la surface des pores. Les principaux mécanismes impliqués dans le colmatage des membranes sont illustrés sur figure 12 (Aoustin et al., 2001) :

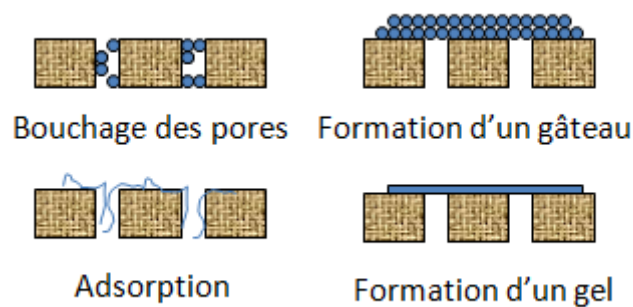


Figure 12 : les différents mécanismes de colmatage des membranes

- **gâteaux de filtration** : correspond à un dépôt de particules au niveau de la surface de la membrane entraînant la formation d'une couche colmatante. Ce type de colmatage est lié aux particules ayant une taille supérieure aux pores de la membrane. C'est un type de colmatage principalement présent lors d'une filtration de fluide possédant des matières en suspension et se forme à l'extérieur de la membrane. Il est réversible et éliminé grâce à un rinçage à l'eau.
- **blocage des pores** : correspond à un bouchage des pores de la membrane par des molécules ayant des tailles inférieures au seuil de coupure de la membrane. Cela entraîne un colmatage

interne à la membrane engendrant un rétrécissement de la taille de ces pores. Il peut être réversible ou irréversible.

- **l'adsorption** : correspond à un colmatage sur et/ou au sein de la membrane par des molécules possédant une affinité avec le matériau de la membrane. Il peut être réversible ou irréversible.

- **formation d'un gel** : Ce type de colmatage est lié au phénomène de concentration de polarisation décrit ci-après. Si la solubilité de certains composés est dépassée, cela peut entraîner la formation d'un gel à la surface de la membrane.

2.6.2. Colmatage réversible et irréversible

Le colmatage peut être qualifié de réversible ou irréversible. Dans le premier cas il est dû à une accumulation de matière à la surface et/ou en profondeur de la membrane (formation d'un gâteau, bouchage des pores, adsorption) et peut être éliminé par nettoyage à l'eau ou chimique et dans le second cas il s'agit d'un bouchage en profondeur des pores qui peut être associé entre autres à des phénomènes d'adsorption et qui ne peut être éliminé.

Afin de limiter ces deux types de colmatage, il est nécessaire de déterminer les paramètres opératoires appropriés. Le colmatage des membranes est le résultat d'interactions spécifiques entre les membranes et divers solutés dans l'effluent d'alimentation ainsi que la combinaison des propriétés des matériaux des membranes, des propriétés des solutés et des paramètres de fonctionnement du procédé membranaire. Le colmatage est donc spécifique à chaque étude. Les composés éliminés par filtration peuvent être classés en trois groupes selon leur taille : i) solutés (<1 nm); ii) colloïdes (composés phénoliques, polysaccharides et protéines) (entre 1 nm et 1 μ m); iii) particules (levures, bactéries, cristaux de tartrate, agrégats colloïdaux) ($> 1\mu$ m) (Ribéreau et al., 2006).

2.6.3. Colmatage durant l'ultrafiltration

Le colmatage des membranes d'UF est très étudié depuis ces 10 dernières années. Il représente un obstacle sérieux limitant les performances de l'ultrafiltration et pouvant entraîner un coût d'exploitation plus élevé en raison de l'augmentation de la demande d'énergie, de la main-d'œuvre pour la maintenance, des coûts des produits chimiques de nettoyage et de la réduction de la durée de vie de la membrane (Al Aani et al., 2020). La tendance de la recherche sur le colmatage est globalement à la hausse (figure 13), avec des pics de 118 articles en 2009, 128 en 2012, 181 en 2015 et 183 en 2017.

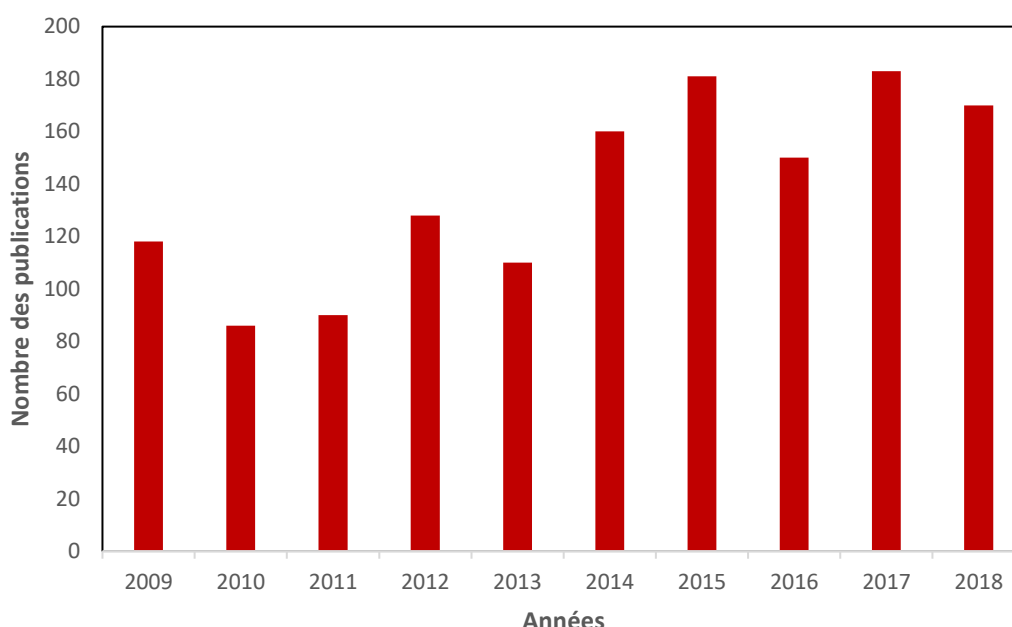


Figure 13 : Tendance de la recherche (2009-2018) sur le colmatage des membranes d'ultrafiltration selon Science Direct.

La figure 14 montre à quel point le colmatage est un sujet essentiel dans la recherche sur les eaux usées par rapport aux autres thèmes. Selon la plateforme Science Direct, près de la moitié des articles sur la filtration des eaux usées traitaient du colmatage. L'autre moitié abordait des sujets comme la modélisation (18,5 %), la fabrication et la modification des membranes (9,18 %)

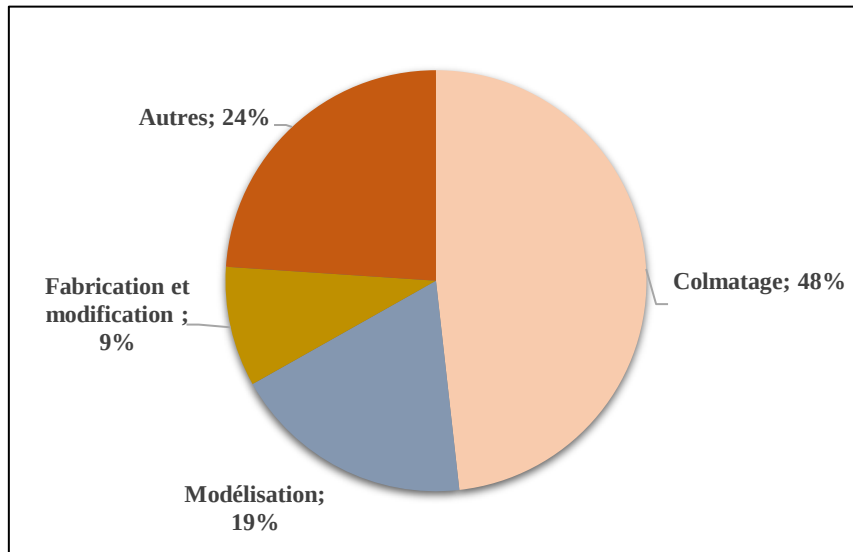


Figure 14 : Thèmes de recherche abordés dans les études portant sur la filtration des eaux usées (2009-2018), selon ScienceDirect

2.6.4. L'effet du colmatage sur la productivité membranaire

En général, on peut identifier trois phases distinctes de déclin du flux, comme le montre la figure 15. Par exemple, l'ultrafiltration d'un effluent concentré en gélatine entraîne une chute du flux à 5 % de sa valeur initiale dans les premières minutes (Lim et Mohammad., 2010). Lorsque les macromolécules sont filtrées et rejetées par la membrane, les molécules rejetées s'accumulent à la surface de la membrane, ce phénomène connu sous le nom de polarisation de concentration. Cela conduit ensuite à la formation d'une couche de gel à la surface membranaire. Dans la deuxième phase, le flux continu à diminuer dû à la formation de dépôts. Il est probable que le dépôt soit d'abord une adsorption monocouche et qu'une couche superficielle complète soit formée. Dans la troisième phase, une période d'état stationnaire, le flux se stabilise à une valeur d'équilibre, ce qui peut être dû à un dépôt supplémentaire de particules ou à une consolidation (Mohammad et al., 2012).

L'effet de polarisation de concentration se produit généralement en moins d'une minute, alors que le colmatage se produit pendant toute la durée du traitement (Nigam et al., 2008). L'effet du colmatage et de polarisation de concentration sont caractérisés par l'état des molécules ou des espèces de solutés impliqués et par l'échelle de temps. En outre, les forces hydrodynamiques exercées par le fluide en écoulement et les paramètres du processus tels que la vitesse du flux transversal, la pression transmembranaire (TMP), la concentration de l'alimentation, la taille des pores et la température sont également des facteurs qui affectent la vitesse et l'étendue du colmatage de la membrane et, par conséquent, le flux de perméat (Mohammad et al., 2012). En ce qui concerne les caractéristiques de la membrane, l'hydrophobie de la couche supérieure est à l'origine de la plus forte baisse de flux (Mohammad et al., 2012). Pour les composés organiques chargés, les forces d'attraction ou de répulsion électrostatiques entre l'espèce de soluté et la membrane influencent le degré de colmatage (Mänttari et al., 2000).

2.6.5. Caractérisation du colmatage durant l'ultrafiltration des margines

Lors de la filtration d'effluents complexes tels que les margines, une caractérisation précise du colmatage est souvent nécessaire pour, d'une part comprendre les mécanismes de colmatage et d'autre part développer une stratégie pour prévenir son établissement. Dans la littérature, le colmatage survenant lors de la filtration des margines au stade MF/UF est peu décrit. La plupart du temps, sa mise en place est décrite par des indicateurs indirects (réduction du flux de perméat, augmentation de la pression, faible réduction de volume (Frasconi et al., 2019; Ochando-Pulido et al., 2020) et les contributions conjointes des matières en suspension, des polymères glucidiques et de la matière minérale à l'encrassement ne sont pas bien connues.

C'est pourquoi une étude a été proposée sur la caractérisation approfondie de l'encrassement survenant aux différents pH testés lors de l'UF des margines en combinant la détermination des différentes résistances hydrauliques dues à l'encrassement (adsorption, colmatage réversible, et

irréversible) avec l'analyse chimique des flux de nettoyage (rinçage à l'eau, nettoyage alcalin) pour savoir quelles substances (matières en suspension, organiques et minérales, polymères glucidiques, composés phénoliques totaux) sont associées au colmatage pendant l'UF.

2.6.6. Prétraitement et conditions opératoires

Les différents phénomènes associés au colmatage conduisent à une réduction de la productivité dans le temps et se traduit par un raccourcissement significatif de la durée de vie des modules membranaires (Pulido, 2016). Tapia-Quirós et al. 2022 ont constaté que leur UF de 30 kDa générerait une couche de gâteau sur la surface de la membrane qui pouvait contenir jusqu'à 30-40% du contenu total de polyphénols. Pour limiter le colmatage des membranes pendant le prétraitement de l'UF des margines, un prétraitement approprié a été envisagé comme l'une des alternatives. Ces prétraitements doivent être adaptés à l'alimentation spécifique et au type de membrane utilisée dans la filière (Ochando-Pulido et al., 2018a). Plusieurs études ont montré l'efficacité de différents types de prétraitement : par exemple l'acidification (Bazzarelli et al., 2015; Cassano et al., 2013), la floculation/coagulation (Akdemir and Ozer, 2009; Stoller et al., 2017), la centrifugation (Turano et al., 2002), l'oxydation de Fenton (Ioannou-Ttofa et al., 2017a). L'acidification des margines à un pH autour de 2 permet d'atteindre le point isoélectrique des margines qui provoque la déstabilisation des matières en suspension et favorise leur agrégation. Ce prétraitement simple présente divers avantages comme un taux élevé d'élimination des matières en suspension et la préservation des polyphénols qui peuvent être facilement récupérés après avoir utilisé des méthodes membranaires adaptées (Bazzarelli et al., 2015).

Augmentation de la productivité membranaire

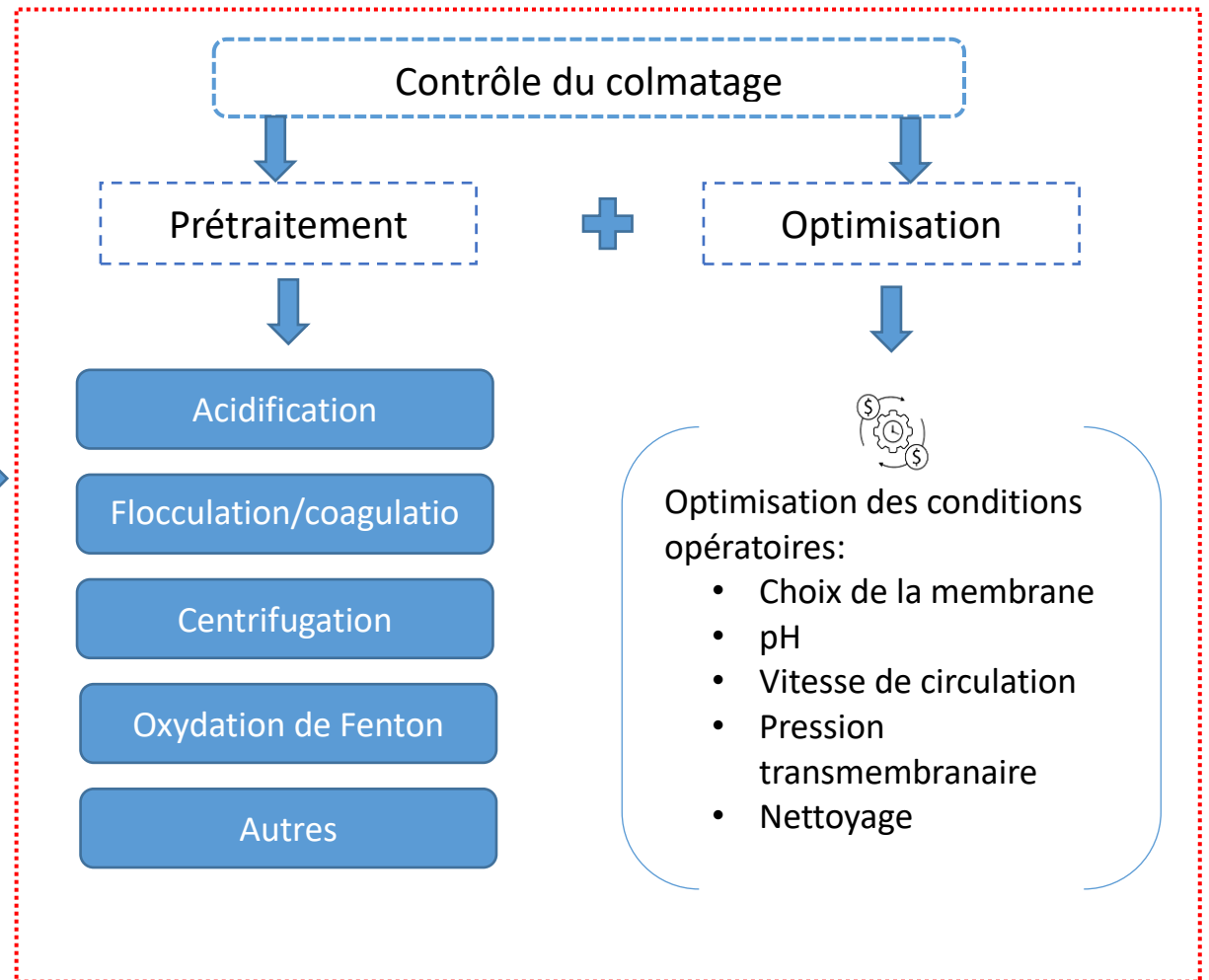
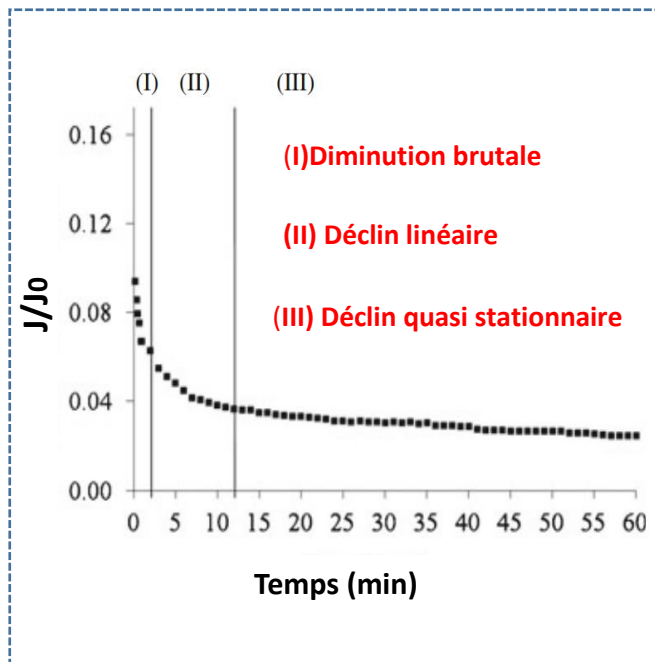


Figure 15 : les pratiques conçues pour le contrôle du colmatage et la productivité membranaire

Comme Alfano et al. 2018; Bazzarelli et al. 2015 ont souligné que les travaux déjà publiés sur la filtration des margines ne tient pas compte des conditions de fonctionnement adéquates sur la performance et le rendement des membranes. Cet aspect est d'une importance capitale en termes de productivité et d'efficacité de rejet pour la conception et le contrôle de la mise à l'échelle du procédé. Dans tous les essais réalisés par ces auteurs, les conditions opératoires restent fixes et ne rendent pas compte de la manière dont ces variations influencent le rejet de l'espèce cible ou le débit du perméat et le comportement de la membrane concernant le colmatage. Le pH sélectionné pour la filtration des margines est l'une des variables affectant la productivité, la sélectivité et le colmatage de la membrane. Dans la littérature, la filtration des margines est réalisée à un seul pH dans la gamme 2-5.5 (Alfano et al., 2018; Bazzarelli et al., 2015).

✓ Suite à ce travail bibliographique, il est décidé de débiter la filière de fractionnement par une acidification puis une UF avec une membrane possédant un seuil de coupure de 150 kDa. Ces deux traitements sont considérés comme des étapes de clarification. L'acidification en amont des procédés membranaires doit éliminer la MES tandis que la membrane 150 kDa doit assurer l'absence de turbidité. Parallèlement, ces deux opérations doivent garantir le non rétention des polyphénols.

✓ Une membrane organique de NF 200 Da est ensuite utilisé pour retenir les polyphénols. La figure 16 présente donc la filière qui sera testée dans cette thèse.

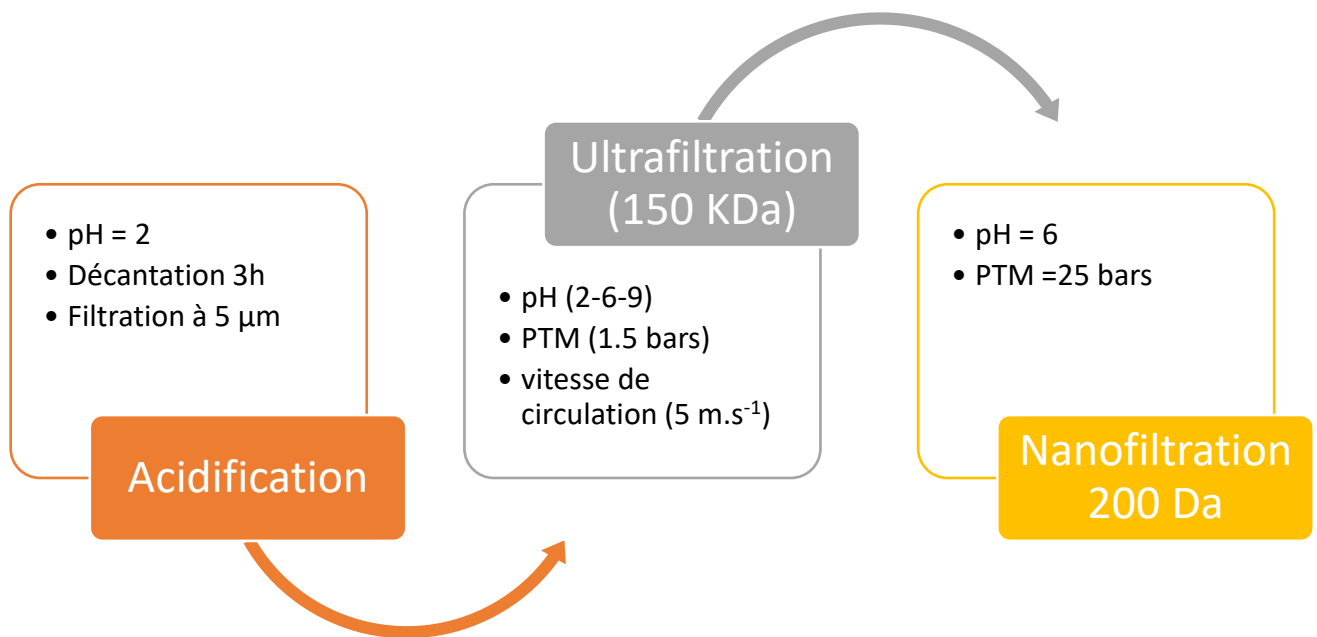


Figure 16: schéma de la filière de séparation des margines mise en place

3. Valorisation agro-écologique des margines

L'agriculture est actuellement confrontée à des nombreux défis dans la recherche d'une durabilité accrue. Ces défis sont liés à la dépendance aux combustibles fossiles et aux engrais de synthèse, la rareté des ressources, la sécurité alimentaire, la croissance démographique, le changement climatique et la rareté et/ou la surutilisation de l'eau. Étant l'un des plus grands consommateurs de ressources en eau, l'agriculture doit promouvoir la durabilité en mettant en œuvre des pratiques efficaces d'utilisation de l'eau, combinées à des pratiques agricoles intégrées conçues pour améliorer la qualité des sols et la santé des plantes (Dziedzic et al., 2022).

3.1. Le secteur agricole à l'échelle nationale

Au Maroc, l'agriculture utilise 90% des ressources aquatiques (9,156 km³ an⁻¹), et l'approvisionnement en eau domestique et industrielle nécessite 1,275 km³ an⁻¹ (GWP, 2012).

L'agriculture irriguée s'est imposée comme une composante de l'économie nationale et régionale et agit comme un levier pour générer de la richesse et créer des emplois. Les terres agricoles couvrent 68,5 % du territoire national (Banque mondiale, 2015). L'agriculture irriguée, bien qu'elle n'occupe que 16% de la surface cultivée (1,5 million d'ha), contribue à environ 45% des bénéfices agricoles et représente 75% des exportations agricoles. En termes d'emploi, le secteur agricole fournit près de 120 millions de journées de travail par an, soit 1,65 million d'emplois dont 250 000 permanents (Conseil Economique, 2014).

A cet égard, le Maroc a adopté une stratégie nationale (d'objectifs pour 2030) innovante et ambitieuse pour la gestion des ressources en eau. Cette stratégie repose sur la gestion de la demande en eau et le développement des ressources en eau ; la gestion et le développement des approvisionnements ; la préservation et la protection des ressources en eau ; la réduction de la vulnérabilité aux risques liés à l'eau ; l'adaptation au changement climatique (Ministère de l'Agriculture et de la Pêche Maritime, 2013).

3.2.L’agriculture et l’économie circulaire (EC)

La gestion de la demande en eau dans l'agriculture est abordée par la mise en place de mécanismes d'incitation à la modernisation de l'irrigation et à l'adoption de technologies économes en eau, la réhabilitation des réseaux d'irrigation (Burak and Margat, 2016). Ces défis représentent une opportunité pour la mise en œuvre de stratégies d'économie circulaire (figure 17), avec l'adoption de systèmes à cycle fermé pour améliorer la durabilité (Achillas, 2021; Toop et al., 2017). Cela peut aider à faire passer l'agriculture d'une production linéaire, qui convertit les ressources naturelles en produits et en déchets, à des EC conçues pour réduire l'utilisation des ressources et la production de déchets en fermant les boucles de matériaux et d'énergie de la production alimentaire (Patra et al., 2022). De plus, considérant que la Terre est composée de sous-systèmes interconnectés (par exemple, l'hydrosphère, la biosphère, l'anthroposphère et la technosphère), les changements apportés à un sous-système affectent les

autres. Les stratégies durables doivent donc tenir compte de ces interconnexions. Une approche holistique de la gestion des ressources en eau doit être circulaire et s'intégrer aux autres systèmes.

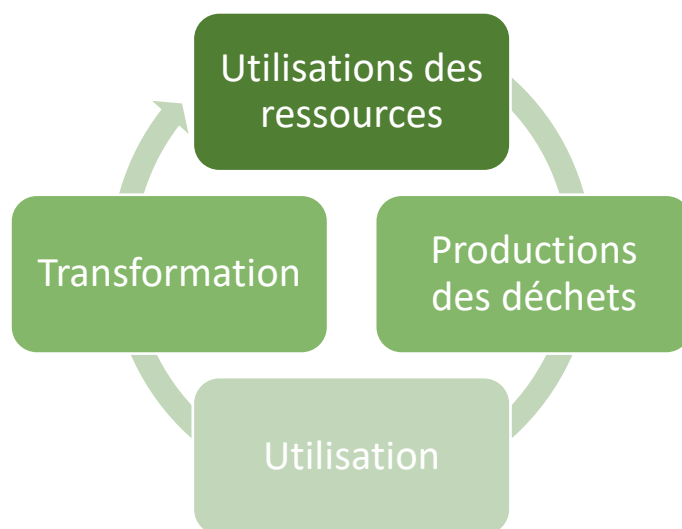


Figure 17: concept de l'économie circulaire

A l'échelle nationale, l'oléiculture marocaine a suscité un intérêt sans précédent ces dernières années, couvrant plus de 65% de la zone arborée marocaine. Ce secteur agricole est en pleine expansion, grâce à la nouvelle stratégie « Génération Green 2020-2030 » vient consolider un ensemble d'acquis du Plan Maroc Vert qui a réalisé des résultats remarquables en matière de croissance et de durabilité du secteur agricole (Ministère de l'agriculture, 2020). La base de cette stratégie est la mise en place d'une agriculture résiliente et éco-efficiente, à travers le doublement de l'efficacité de l'eau. Cette optimisation des ressources hydriques sera accompagnée par la promotion des énergies renouvelables dans ce domaine via l'accompagnement de la transition énergétique des agriculteurs vers les énergies renouvelables (Dziedzic et al., 2022). Dans ce contexte de préservation des ressources naturelles, la Génération Green poursuivra également les efforts déployés en matière de diffusion des techniques de conservation des sols (Ministère de l'agriculture, 2020). La réutilisation agricole

des margines traitées pourrait être considérée comme un moyen rentable de résoudre la problématique environnementale des margines, y compris le remplacement de la fertilisation chimique, une source d'eau à faible coût pour l'irrigation, et une source biologique de contrôle des mauvaises herbes.

3.1.L'application des margines dans les pratiques agricoles

Le concept principal de la réutilisation des margines est que tous les macronutriments (K, P, N), qui ont été retirés des sols pendant la culture, pourraient être recyclés en utilisant les effluents d'olive traités comme engrais biologique, amendement du sol et comme source d'eau précieuse pour l'irrigation (Nasini et al., 2013). La figure 18 illustre le concept de la réutilisation durable dans le cadre de l'économie circulaire.

L'épandage des margines sur les cultures s'est avéré être une excellente solution pour traiter l'élimination de ces effluents, effectuant ainsi la promotion de la durabilité environnementale (Barbera et al., 2013; Nasini et al., 2013). Néanmoins, l'épandage direct des margines sur les terres agricoles est limité par les contraintes imposées par leur composition telles que : huile et graisse, salinité élevée et composés phénoliques ayant un effet phytotoxique, notamment en raison des polyphénols monomères (Greco et al. 2006), et des propriétés antimicrobiennes qui modifient l'équilibre des microorganismes utiles du sol (Barbera et al. 2013). Cependant, l'application directe sur plusieurs cultures peut inhiber la germination de différentes graines et affecter la croissance précoce des plantes de différentes espèces (Cavallaro et al., 2014), alors qu'elle peut même provoquer l'abscission des feuilles et des fruits, en raison de la tolérance différente des plantes à la quantité des margines appliquée (Rinaldi et al., 2003).

Comme indiqué précédemment, la majorité des pays méditerranéens est exposée au problème de la pénurie d'eau accentuée par le changement climatique. La réutilisation agricole des margines traitées pourrait être considérée comme un moyen rentable de résoudre les problèmes

liés à la pollution des margines (tableau 12), y compris le remplacement de la fertilisation chimique, une source d'eau à faible coût pour l'irrigation, et une bio-source de contrôle des adventices. A cet égard, Plusieurs chercheurs ont déjà signalé la nécessité d'un plan de management fiable comme cadre légal pour l'utilisation potentielle des margines dans l'agriculture, qui devrait inclure toutes les pratiques efficaces (Barbera et al., 2013; Dakhli et al., 2021; Ioannou-Ttofa et al., 2017a) ; plusieurs pratiques individuelles durables ont déjà été proposées pour mettre en œuvre les directives d'évaluation de l'impact environnemental (Koutsos et al., 2018) liées aux processus de production de l'huile d'olive. Il s'agit de la gestion efficace des eaux usées, la réduction des émissions d'odeurs et la consommation optimale d'eau ou d'énergie au cours des différentes étapes de la production de l'huile.

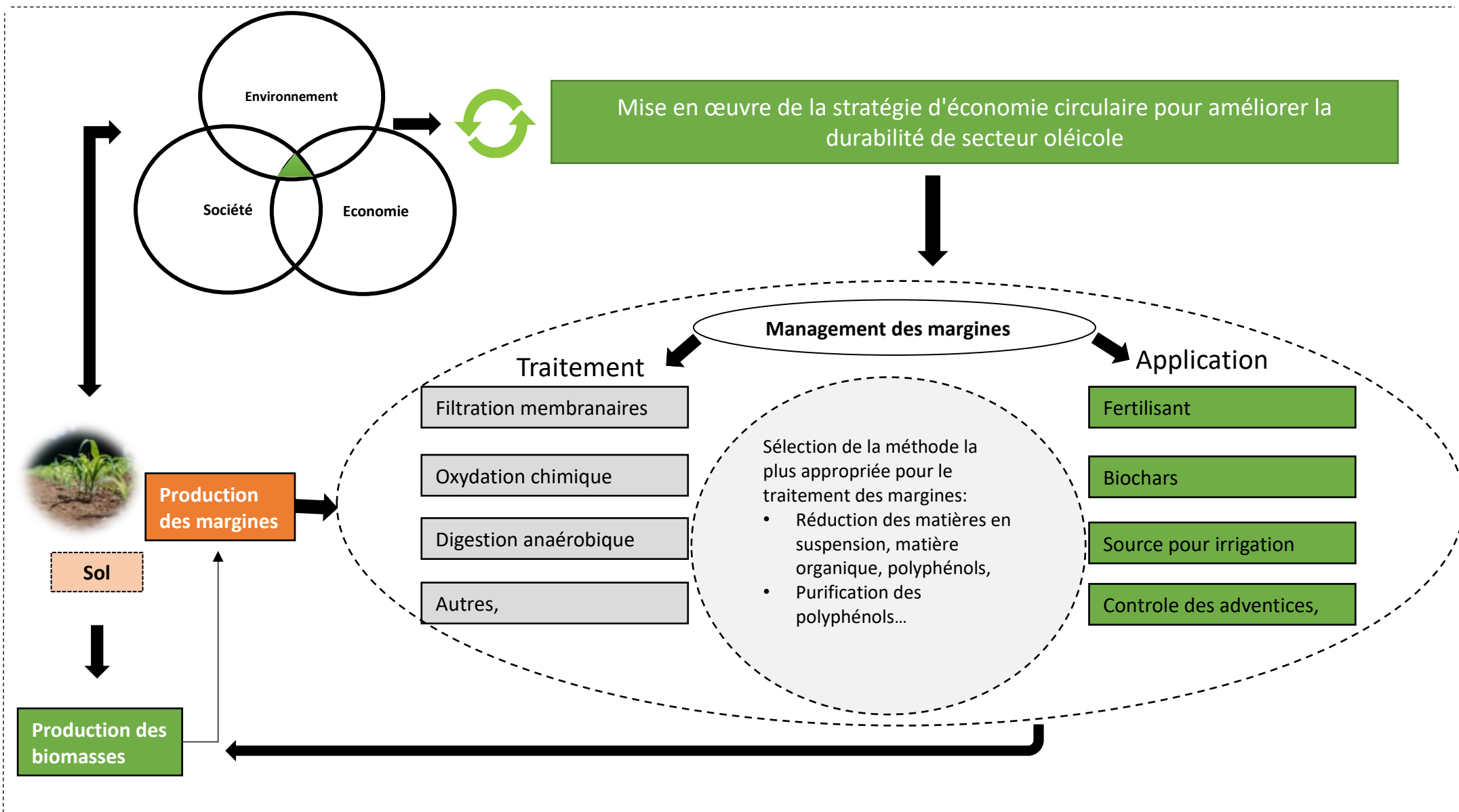


Figure 18 : Schéma de pratique durable pour la réutilisation agricole des margines

Tableau 12 : Application des margines dans les pratiques agricoles

Type d'application	Objectifs	Résultats	Références
Management des adventices	L'effet des margines sur la germination des graines d'amarante à racine rouge (<i>Amaranthus retroflexus</i> L.), petite mauve (<i>Malva parviflora</i> L.), commune pourpier (<i>Portulaca oleracea</i> L.) et laiteron commun (<i>Sonchus oleracea</i> L.)	Les 4 espèces testées ont réagi différemment au margines. - L'effet était constant tout au long de l'expérience pour la petite mauve. - L'effet inhibiteur avait tendance à disparaître après la première semaine pour le pourpier et le laiteron des champs. - Pour l'amarante à racine rouge, toutes les concentrations ont accéléré la germination.	Tubeileh and Souikane, 2020
Irrigation	L'effet phytotoxique des margines traitées par un système combiné regroupant le prétraitement coagulation-floculation, et la digestion anaérobie sur la germination des graines de maïs et de tomate.	- L'irrigation après traitement anaérobie a donné des résultats prometteurs pour le maïs cependant, pour la tomate, une dilution supplémentaire est nécessaire.	Enaime et al., 2020
	L'effet des margines traitées par adsorption en agriculture : la germination des graines de cresson <i>Lepidium sativum</i> (<i>in vitro</i>) et comme source d'irrigation pour plantes de fève <i>Vicia faba</i> (<i>in vivo</i>)	- L'utilisation des margines après adsorption dans l'irrigation a donné des résultats similaires à celles obtenues avec l'eau distillée. - Solution pertinente, en particulier dans les régions arides et semi-arides.	Dehmani et al., 2020

Fertirrigation	étudier les effets de la pulvérisation des margines sur les propriétés biochimiques du sol et la productivité des cultures de féveroles	- la dose de 15 m ³ ha ⁻¹ est adaptée au développement de la plante testée en fonction de l'évolution des caractéristiques du sol.	Dakhli et al., 2021
	Le pouvoir fertilisant des margines microfiltrées sur le maïs dans un sol argileux.	- Les différentes quantités utilisées n'avaient pas d'effet significatif sur les propriétés du sol. Le rendement du maïs, l'humidité du grain et la teneur en matière grasse n'étaient pas significativement influencés par les différents traitements, alors que la teneur en protéines du grain, en amidon, en fibres et en cendres était significativement affectée.	Kokkora et al., 2015
	l'effet des margines prétraitées (centrifugation - coagulation) sur la croissance des épinards et des betteraves rouges.	- Le pourcentage de biomasse aérienne le plus élevé est 98 % et 93 % pour les épinards et les betteraves rouges respectivement par rapport au témoin, a été enregistré dans les sols où le taux d'application le plus faible (40 m ³ ha ⁻¹) a été utilisé.	Komnitsas and Zaharaki, 2012
Biochar	étudier l'utilisation potentielle agronomique du biochar à base des margines sur l'ivraie	- L'application du biochar à base des margines comme engrais organique a montré des résultats prometteurs en termes des masses fraîches et sèches produites.	Haddad et al., 2020

3.3.1. Fertirrigation

La valorisation des margines comme amendement en agriculture, soit sous forme brute soit après divers traitements, la récupération de leurs composants organiques pour une utilisation en agriculture et en industrie, sont les pratiques les plus couramment proposées pour leur élimination (Ouzounidou et al., 2008). Plusieurs études portant sur la valorisation des margines ont montré que leur utilisation comme engrais, avec des taux d'application contrôlés a des effets bénéfiques pour les cultures et les sols hôtes (Kotsou et al., 2004). En effet, ces effluents participent activement à l'humification des sols en raison de leur composition lignocellulosique et de leur teneur élevée en polyphénols (Sánchez-Monedero et al., 2008).

Avant d'épandre les eaux usées d'olive traitées, les caractéristiques des margines doivent être déterminées et réexaminées, en combinaison avec l'analyse du sol et les géotypes des cultures. Les eaux usées traitées doivent être appliquées à des cultures restreintes, en fonction de leur tolérance, et l'application doit commencer au moins 30 jours après le semis (Barbera et al., 2013). Dans le cas de sols calcaires et de cultures tolérantes, comme le maïs ou le blé, même l'élimination directe des margines non traitées peut être une stratégie sûre pour fournir des nutriments aux plantes (Belaqziz et al., 2016) et réduire l'utilisation d'engrais inorganique. Dans la même perspective, Ahmali et al.(2020) ont testé l'effet sur la croissance des plants d'olivier d'un mélange des margines et des eaux usées urbaines traitées par filtre planté. Comme résultats, le mélange a montré un bon potentiel fertilisant, qui pourrait être une alternative efficace aux engrais chimiques.

L'épandage des margines pendant les premiers stades de croissance, peut être potentiellement nocif pour les plantes en raison de la phytotoxicité en fonction de la tolérance des cultures (Barbera et al., 2013). Selon (Cavallaro et al., 2014) la possibilité d'obtenir de bons

établissements de cultures après l'épandage des margines, dépend du choix des espèces herbacées tolérantes à la salinité une fois les polyphénols inactivés.

3.3.1. Irrigation

L'eau récupérée des margines traitées peut être utilisée comme une source d'eau essentielle pour les besoins de l'irrigation. Plusieurs chercheurs (Dehmani et al., 2020; Enaïme et al., 2020; Mechri et al., 2011) ont démontré que les effluents oléicoles peuvent représenter une source d'eau à faible coût pour l'irrigation, en particulier pour les zones arides et semi-arides. Selon (Enaïme et al., 2020), l'eau recyclée, issue du prétraitement des margines par digestion anaérobie, est une source d'irrigation pratique dans les pays méditerranéens souffrant de pénurie d'eau et l'impact potentiel sur les eaux souterraines est minimal.

3.3.2. Management des adventices

Les effluents des industries oléicoles pourraient être un matériau prometteur pour le contrôle des adventices (El-Abbassi et al. 2017). Les composés phénoliques, considérés comme des allochimiques, interfèrent avec plusieurs des fonctions physiologiques associées à la germination des graines et à la croissance des semis (Duke, 2012). Selon Li et al. (2010), les allochimiques phénoliques pourraient inhiber l'élongation des racines des plantes, la division cellulaire, altérer l'ultrastructure des cellules et le développement de la plante entière.

D'après Tubeileh et Souikane. (2020), les espèces de mauvaises herbes ont réagi différemment au matériau après les premiers jours. Alors que l'effet a été constant tout au long de l'expérience pour la petite mauve, l'effet inhibiteur a eu tendance à disparaître après la première semaine pour le pourpier et le laitron des champs. Pour l'amarante à racine rouge, toutes les concentrations ont accéléré la germination plus tard dans l'expérience. L'inhibition initiale de la germination est très utile pour donner aux cultures une longueur d'avance sur les mauvaises

herbes, surtout dans les systèmes biologiques où les outils de lutte contre les adventices sont limités.

3.3.3. Biochar

Afin de limiter les effets des margines sur l'environnement, d'autres voies de valorisation ont été étudiées. Dans ce contexte, Haddad et al.(2017) ont étudié le processus d'imprégnation des margines sur une biomasse lignocellulosique (sciure de cyprès brute), suivie de la pyrolyse lente du matériau imprégné obtenu. Cette opération de conversion thermique permet de récupérer des biocarburants (bio-huile et gaz de synthèse) à des fins énergétiques ainsi qu'un résidu solide (biochar) qui pourrait être utilisé comme un engrais organique prometteur, exceptionnellement riche en nutriments (notamment en potassium et en phosphore) (Haddad et al., 2021).

- ✓ D'après la filière choisie pour le fractionnement des margines, une voie de valorisation a été étudiée pour les fractions générées. L'ensemble des études bibliographiques sur la valorisation des margines et la situation actuelle des sols agricoles marocains, une utilisation agro écologique a été proposée durant ce travail de thèse. La figure 19 illustre l'approche intégrée proposée durant la thèse, utilisant la filtration membranaire (UF-NF) des margines, et leur valorisation dans la pratique de la fertirrigation, l'irrigation et le contrôle des mauvaises herbes.

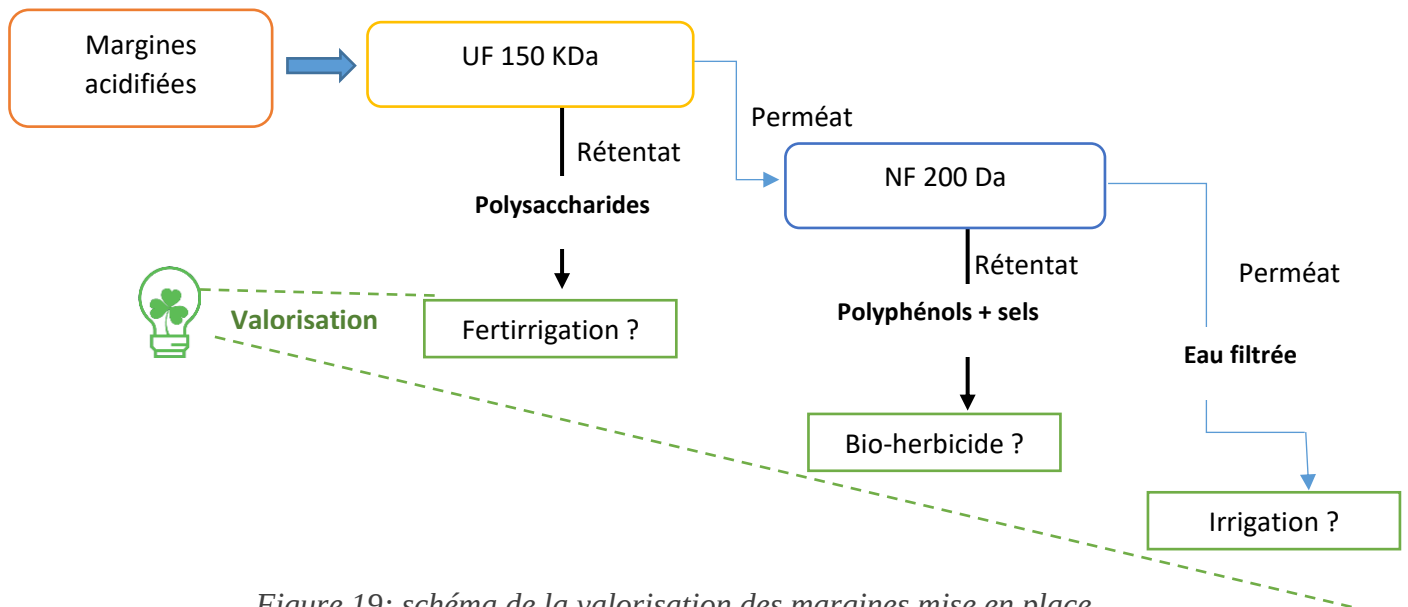


Figure 19: schéma de la valorisation des margines mise en place

Références

- Abdel-Shafy, H.I., Schories, G., Mohamed-Mansour, M.S., Bordei, V., 2015. Integrated membranes for the recovery and concentration of antioxidant from olive mill wastewater. *Desalination and Water Treatment* 56, 305–314. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.935807>
- Achillas, C., 2021. Chapter 2 - Agricultural chains sustainability within the concept of circular economy, in: Bochtis, D., Achillas, C., Baniyas, G., Lampridi, M. (Eds.), *Bio-Economy and Agri-Production*. Academic Press, pp. 31–41. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819774-5.00002-3>
- Aggoun, M., Arhab, R., Cornu, A., Portelli, J., Barkat, M., Graulet, B., 2016. Olive mill wastewater microconstituents composition according to olive variety and extraction process. *Food Chemistry* 209, 72–80. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.04.034>
- Ahmali, A., Mandi, L., Loutfi, K., El Ghadraoui, A., El Mansour, T.E., El Kerroumi, A., Hejjaj, A., Del Bubba, M., Ouazzani, N., 2020. Agro-physiological responses of Koroneiki olive trees (*Olea europaea* L.) irrigated by crude and treated mixture of olive mill and urban wastewaters. *Scientia Horticulturae* 263, 109101. <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2019.109101>
- Ahmed, P.M., Fernández, P.M., Figueroa, L.I.C., Pajot, H.F., 2019. Exploitation alternatives of olive mill wastewater: production of value-added compounds useful for industry and agriculture. *Biofuel Res. J.* 6, 980–994. <https://doi.org/10.18331/BRJ2019.6.2.4>
- Akdemir, E.O., Ozer, A., 2009. Investigation of two ultrafiltration membranes for treatment of olive oil mill wastewater. *Desalination* 249, 660–666. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.06.035>
- Al Aani, S., Mustafa, T.N., Hilal, N., 2020. Ultrafiltration membranes for wastewater and water process engineering: A comprehensive statistical review over the past decade. *Journal of Water Process Engineering* 35, 101241. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101241>
- Alfano, A., Corsuto, L., Finamore, R., Savarese, M., Ferrara, F., Falco, S., Santabarbara, G., De Rosa, M., Schiraldi, C., 2018. Valorization of Olive Mill Wastewater by Membrane Processes to Recover Natural Antioxidant Compounds for Cosmeceutical and Nutraceutical Applications or Functional Foods. *Antioxidants* 7, 72. <https://doi.org/10.3390/antiox7060072>
- Annab, H., Fiol, N., Villaescusa, I., Essamri, A., 2019. A proposal for the sustainable treatment and valorisation of olive mill wastes. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 7, 102803. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.11.047>
- Aoustin, E., Schäfer, A.I., Fane, A.G., Waite, T.D., 2001. Ultrafiltration of natural organic matter. *Separation and Purification Technology* 22–23, 63–78. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(00\)00143-X](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(00)00143-X)
- Aparicio, R., Conte, L.S., Fiebig, H.-J., 2013. Olive Oil Authentication, in: Aparicio, R., Harwood, J. (Eds.), *Handbook of Olive Oil: Analysis and Properties*. Springer US, Boston, MA, pp. 589–653. https://doi.org/10.1007/978-1-4614-7777-8_16
- Barbera, A.C., Maucieri, C., Cavallaro, V., Ioppolo, A., Spagna, G., 2013. Effects of spreading olive mill wastewater on soil properties and crops, a review. *Agricultural Water Management* 119, 43–53. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2012.12.009>

- Bazzarelli, F., Piacentini, E., Poerio, T., Mazzei, R., Cassano, A., Giorno, L., 2016. Advances in membrane operations for water purification and biophenols recovery/valorization from OMWWs. *Journal of Membrane Science* 497, 402–409. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.09.049>
- Bazzarelli, F., Poerio, T., Mazzei, R., D'Agostino, N., Giorno, L., 2015. Study of OMWWs suspended solids destabilization to improve membrane processes performance. *Separation and Purification Technology* 149, 183–189. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.05.040>
- Belaqziz, M., El-Abbassi, A., Lakhal, E.K., Agrafioti, E., Galanakis, C.M., 2016. Agronomic application of olive mill wastewater: Effects on maize production and soil properties. *Journal of Environmental Management* 171, 158–165. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.02.006>
- Ben Sassi, A., Boularbah, A., Jaouad, A., Walker, G., Boussaid, A., 2006. A comparison of Olive oil Mill Wastewaters (OMW) from three different processes in Morocco. *Process Biochemistry* 41, 74–78. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2005.03.074>
- Bendini, A., Cerretani, L., Carrasco-Pancorbo, A., Gómez-Caravaca, A.M., Segura-Carretero, A., Fernández-Gutiérrez, A., Lercker, G., 2007. Phenolic Molecules in Virgin Olive Oils: a Survey of Their Sensory Properties, Health Effects, Antioxidant Activity and Analytical Methods. An Overview of the Last Decade Alessandra. *Molecules* 12, 1679–1719. <https://doi.org/10.3390/12081679>
- Burak, S., Margat, J., 2016. Water Management in the Mediterranean Region: Concepts and Policies. *Water Resour Manage* 30, 5779–5797. <https://doi.org/10.1007/s11269-016-1389-4>
- Cassano, A., Conidi, C., Giorno, L., Drioli, E., 2013. Fractionation of olive mill wastewaters by membrane separation techniques. *Journal of Hazardous Materials* 248–249, 185–193. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.01.006>
- Castro-Muñoz, R., Yáñez-Fernández, J., Fíla, V., 2016. Phenolic compounds recovered from agro-food by-products using membrane technologies: An overview. *Food Chemistry* 213, 753–762. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.07.030>
- Cavallaro, V., Maucieri, C., Barbera, A.C., 2014. *Lolium multiflorum* Lam. cvs germination under simulated olive mill wastewater salinity and pH stress. *Ecological Engineering* 71, 113–117. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2014.07.055>
- Chiavola, A., Farabegoli, G., Antonetti, F., 2014. Biological treatment of olive mill wastewater in a sequencing batch reactor. *Biochemical Engineering Journal* 85, 71–78. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2014.02.004>
- Cifuentes-Cabezas, M., Carbonell-Alcaina, C., Vincent-Vela, M.C., Mendoza-Roca, J.A., Álvarez-Blanco, S., 2021. Comparison of different ultrafiltration membranes as first step for the recovery of phenolic compounds from olive-oil washing wastewater. *Process Safety and Environmental Protection* 149, 724–734. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2021.03.035>
- Conidi, C., Mazzei, R., Cassano, A., Giorno, L., 2014. Integrated membrane system for the production of phytotherapics from olive mill wastewaters. *Journal of Membrane Science* 454, 322–329. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.12.021>
- Dakhli, R., Gosh, A., Wali, A., Chandra, M.M., Khatteli, H., 2021. Agricultural Valorization of Olive Mill Wastewater in Arid Regions of Tunisia: Short-Term Impact on Soil Biochemical Properties and Faba Bean Growth. *Pol. J. Environ. Stud.* 30, 1117–1128. <https://doi.org/10.15244/pjoes/123903>

- D'Antuono, I., Kontogianni, V.G., Kotsiou, K., Linsalata, V., Logrieco, A.F., Tasioula-Margari, M., Cardinali, A., 2014. Polyphenolic characterization of olive mill wastewaters, coming from Italian and Greek olive cultivars, after membrane technology. *Food Research International* 65, 301–310. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2014.09.033>
- Dehmani, Y., Ed-Dra, A., Zennouhi, O., Bouymajane, A., Rhazi Filali, F., Nassiri, L., Abouarnadasse, S., 2020. Chemical characterization and adsorption of oil mill wastewater on Moroccan clay in order to be used in the agricultural field.
- Dermeche, S., Nadour, M., Larroche, C., Moulti-Mati, F., Michaud, P., 2013a. Olive mill wastes: Biochemical characterizations and valorization strategies. *Process Biochemistry* 48, 1532–1552. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2013.07.010>
- Dermeche, S., Nadour, M., Larroche, C., Moulti-Mati, F., Michaud, P., 2013b. Olive mill wastes: Biochemical characterizations and valorization strategies. *Process Biochemistry* 48, 1532–1552. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2013.07.010>
- Dourou, M., Kancelista, A., Juszczak, P., Sarris, D., Bellou, S., Triantaphyllidou, I.-E., Rywinska, A., Papanikolaou, S., Aggelis, G., 2016. Bioconversion of olive mill wastewater into high-added value products. *Journal of Cleaner Production* 139, 957–969. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.08.133>
- Dziedzic, M., Gomes, P.R., Angilella, M., Asli, A.E., Berger, P., Charmier, A.J., Chen, Y.-C., Dasanayake, R., Dziedzic, R., Ferro, F., Huising, D., Knaus, M., Mahichi, F., Rachidi, F., Rocha, C., Smith, K., Tsukada, S., 2022. International circular economy strategies and their impacts on agricultural water use. *Cleaner Engineering and Technology* 8, 100504. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2022.100504>
- El Ghadraoui, A., Ouazzani, N., Saf, C., Ahmali, A., Hejjaj, A., Aziz, F., Del Bubba, M., Mandi, L., 2021. Behaviour of physicochemical and microbiological characteristics of vertical flow constructed wetland substrate after treating a mixture of urban and olive mill wastewaters. *Environ Sci Pollut Res* 28, 55433–55445. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-14874-7>
- El Hajjouji, H., Pinelli, E., Guiresse, M., Merlina, G., Revel, J.-C., Hafidi, M., 2007. Assessment of the genotoxicity of olive mill waste water (OMWW) with the *Vicia faba* micronucleus test. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis* 634, 25–31. <https://doi.org/10.1016/j.mrgentox.2007.05.015>
- El Mouhtadi, I., Agouzzal, M., Guy, F., 2014. L'olivier au Maroc. *OCL* 21, D203. <https://doi.org/10.1051/ocl/2013053>
- El-Abbassi, A., Kiai, H., Raiti, J., Hafidi, A., 2014. Application of ultrafiltration for olive processing wastewaters treatment. *Journal of Cleaner Production* 65, 432–438. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.08.016>
- El-Abbassi, A., Saadaoui, N., Kiai, H., Raiti, J., Hafidi, A., 2017. Potential applications of olive mill wastewater as biopesticide for crops protection. *Science of The Total Environment* 576, 10–21. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.032>
- Enaïme, G., Baçaoui, A., Yaacoubi, A., Belaqqiz, M., Wichern, M., Lübken, M., 2020. Phytotoxicity assessment of olive mill wastewater treated by different technologies: effect on seed germination of maize and tomato. *Environ Sci Pollut Res* 27, 8034–8045. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06672-z>

- Frascari, D., Rubertelli, G., Arous, F., Ragini, A., Bresciani, L., Arzu, A., Pinelli, D., 2019. Valorisation of olive mill wastewater by phenolic compounds adsorption: Development and application of a procedure for adsorbent selection. *Chemical Engineering Journal* 360, 124–138. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.188>
- Galanakis, C.M., 2011. Olive fruit dietary fiber: components, recovery and applications. *Trends in Food Science & Technology* 22, 175–184. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2010.12.006>
- Galanakis, C.M., Goulas, V., Tsakona, S., Manganaris, G.A., Gekas, V., 2013. A Knowledge Base for The Recovery of Natural Phenols with Different Solvents. *International Journal of Food Properties* 16, 382–396. <https://doi.org/10.1080/10942912.2010.522750>
- Galanakis, C.M., Tornberg, E., Gekas, V., 2010. A study of the recovery of the dietary fibres from olive mill wastewater and the gelling ability of the soluble fibre fraction. *LWT - Food Science and Technology* 43, 1009–1017. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2010.01.005>
- Garcia-Castello, E., Cassano, A., Criscuoli, A., Conidi, C., Drioli, E., 2010. Recovery and concentration of polyphenols from olive mill wastewaters by integrated membrane system. *Water Research* 44, 3883–3892. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.05.005>
- Ginos, A., Manios, T., Mantzavinos, D., 2006. Treatment of olive mill effluents by coagulation–flocculation–hydrogen peroxide oxidation and effect on phytotoxicity. *Journal of Hazardous Materials* 133, 135–142. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.10.024>
- Giovacchino, L.D., Sestili, S., Vincenzo, D.D., 2002. Influence of olive processing on virgin olive oil quality. *European Journal of Lipid Science and Technology* 104, 587–601. [https://doi.org/10.1002/1438-9312\(200210\)104:9/10<587::AID-EJLT587>3.0.CO;2-M](https://doi.org/10.1002/1438-9312(200210)104:9/10<587::AID-EJLT587>3.0.CO;2-M)
- Haddad, K., Jeguirim, M., Jellali, S., Thevenin, N., Ruidavets, L., Limousy, L., 2021. Biochar production from Cypress sawdust and olive mill wastewater: Agronomic approach. *Science of The Total Environment* 752, 141713. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141713>
- Haddad, K., Jeguirim, M., Jerbi, B., Chouchene, A., Dutournié, P., Thevenin, N., Ruidavets, L., Jellali, S., Limousy, L., 2017. Olive Mill Wastewater: From a Pollutant to Green Fuels, Agricultural Water Source and Biofertilizer. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 5, 8988–8996. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b01786>
- Hamza, M., Sayadi, S., 2015. High production of *Aspergillus niger* β -glucosidase at pilot-scale and application for hydroxytyrosol release from olive by-product. *International Journal of Food Science & Technology* 50, 1882–1890. <https://doi.org/10.1111/ijfs.12839>
- Ioannou-Ttofa, L., Michael-Kordatou, I., Fattas, S.C., Eusebio, A., Ribeiro, B., Rusan, M., Amer, A.R.B., Zuraiqi, S., Waismand, M., Linder, C., Wiesman, Z., Gilron, J., Fatta-Kassinos, D., 2017. Treatment efficiency and economic feasibility of biological oxidation, membrane filtration and separation processes, and advanced oxidation for the purification and valorization of olive mill wastewater. *Water Research* 114, 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.02.020>
- Jahangiri, M., Rahimpour, A., Nemati, S., Alimohammady, M., n.d. RECOVERY OF POLYPHENOLS FROM OLIVE MILL WASTEWATER BY NANOFILTRATION 6.
- Jaouad, Y., Villain-Gambier, M., Mandi, L., Marrot, B., Ouazzani, N., 2020. Comparison of aerobic processes for olive mill wastewater treatment. *Water Science and Technology* 81, 1914–1926. <https://doi.org/10.2166/wst.2020.247>

- Jiménez, A., Sánchez-Romero, C., Guillén, R., Fernández-Bolaños, J., Heredia, A., 1998. Solubilization of Cell Wall Polysaccharides from Olive Fruits into Treatment Liquids during Spanish Green Olive Processing. *J. Agric. Food Chem.* 46, 4376–4381. <https://doi.org/10.1021/jf971032h>
- Kokkora, M., Vyrlas, P., Papaioannou, Ch., Petrotos, K., Gkoutosidis, P., Leontopoulos, S., Makridis, Ch., 2015. Agricultural Use of Microfiltered Olive Mill Wastewater: Effects on Maize Production and Soil Properties. *Agriculture and Agricultural Science Procedia* 4, 416–424. <https://doi.org/10.1016/j.aaspro.2015.03.047>
- Komnitsas, K., Zaharaki, D., 2012. Pre-treatment of olive mill wastewaters at laboratory and mill scale and subsequent use in agriculture: Legislative framework and proposed soil quality indicators. *Resources, Conservation and Recycling* 69, 82–89. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2012.09.009>
- Kotsou, M., Mari, I., Lasaridi, K., Chatzipavlidis, I., Balis, C., Kyriacou, A., 2004. The effect of olive oil mill wastewater (omw) on soil microbial communities and suppressiveness against rhizoctonia solani. *Applied Soil Ecology* 26. <https://doi.org/10.1016/j.apsoil.2003.12.001>
- Koutsos, T.M., Chatzistathis, T., Balampekou, E.I., 2018. A new framework proposal, towards a common EU agricultural policy, with the best sustainable practices for the re-use of olive mill wastewater. *Science of The Total Environment* 622–623, 942–953. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.073>
- Luzuriaga, A.L., Escudero, A., 2005. Environmental maternal effects on seed morphology and germination in *Sinapis arvensis* (Cruciferae).
- Mänttari, M., Puro, L., Nuortila-Jokinen, J., Nyström, M., 2000. Fouling effects of polysaccharides and humic acid in nanofiltration. *Journal of Membrane Science* 165, 1–17. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(99\)00215-X](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(99)00215-X)
- Marco Stoller, Gunel Azizova, Aysel Mammadova, Giorgio Vilardi, Luca Di Palma, Angelo Chianese, 2016. Treatment of olive oil processing wastewater by ultrafiltration, nanofiltration, reverse osmosis and biofiltration. *Chemical Engineering Transactions* 47, 409–414. <https://doi.org/10.3303/CET1647069>
- Mechri, B., Cheheb, H., Boussadia, O., Attia, F., Ben Mariem, F., Braham, M., Hammami, M., 2011. Effects of agronomic application of olive mill wastewater in a field of olive trees on carbohydrate profiles, chlorophyll a fluorescence and mineral nutrient content. *Environmental and Experimental Botany* 71, 184–191. <https://doi.org/10.1016/j.envexpbot.2010.12.004>
- Mekki, A., Dhouib, A., Sayadi, S., 2013. Effects of olive mill wastewater application on soil properties and plants growth. *International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture* 2. <https://doi.org/10.1186/2251-7715-2-15>
- Mohammad, A., Ng, C., Ying Pei, L., Ng, G., 2012. Ultrafiltration in Food Processing Industry: Review on Application, Membrane Fouling, and Fouling Control. *Food and Bioprocess Technology* 5. <https://doi.org/10.1007/s11947-012-0806-9>
- Nasini, L., Gigliotti, G., Balduccini, M.A., Federici, E., Cenci, G., Proietti, P., 2013. Effect of solid olive-mill waste amendment on soil fertility and olive (*Olea europaea* L.) tree activity. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 164, 292–297. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2012.10.006>
- Niaounakis, M., Halvadakis, C.P., 2006. *Olive Processing Waste Management: Literature Review and Patent Survey*. Elsevier.

- Nigam, M.O., Bansal, B., Chen, X.D., 2008. Fouling and cleaning of whey protein concentrate fouled ultrafiltration membranes. *Desalination, AQUAREC* 2006 218, 313–322. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.02.027>
- Ntougias, S., Baldrian, P., Ehaliotis, C., Nerud, F., Merhautová, V., Zervakis, G.I., 2015. Olive mill wastewater biodegradation potential of white-rot fungi – Mode of action of fungal culture extracts and effects of ligninolytic enzymes. *Bioresource Technology* 189, 121–130. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.03.149>
- Obied, H.K., Allen, M.S., Bedgood, D.R., Prenzler, P.D., Robards, K., Stockmann, R., 2005. Bioactivity and analysis of biophenols recovered from olive mill waste. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53. <https://doi.org/10.1021/jf048569x>
- Ochando-Pulido, J.M., Corpas-Martínez, J.R., Martínez-Ferez, A., 2018. About two-phase olive oil washing wastewater simultaneous phenols recovery and treatment by nanofiltration. *Process Safety and Environmental Protection* 114, 159–168. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.12.005>
- Ochando-Pulido, J.M., Vellido-Pérez, J.A., González-Hernández, R., Martínez-Férez, A., 2020. Optimization and modeling of two-phase olive-oil washing wastewater integral treatment and phenolic compounds recovery by novel weak-base ion exchange resins. *Separation and Purification Technology* 249, 117084. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117084>
- Ouzounidou, G., Asfi, M., Sotirakis, N., Papadopoulou, P., Gaitis, F., 2008. Olive mill wastewater triggered changes in physiology and nutritional quality of tomato (*Lycopersicon esculentum* Mill.) depending on growth substrate. *Journal of Hazardous Materials* 158, 523–530. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.01.100>
- Paraskeva, C.A., Papadakis, V.G., Tsarouchi, E., Kanellopoulou, D.G., Koutsoukos, P.G., 2007. Membrane processing for olive mill wastewater fractionation. *Desalination* 213, 218–229. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.04.087>
- Patra, D., Patra, B.R., Pattnaik, F., Hans, N., Kushwaha, A., 2022. Chapter 5 - Recent evolution in green technologies for effective valorization of food and agricultural wastes, in: Hussain, C.M., Singh, S., Goswami, L. (Eds.), *Emerging Trends to Approaching Zero Waste*. Elsevier, pp. 103–132. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85403-0.00001-3>
- Pulido, J.M.O., 2016. A review on the use of membrane technology and fouling control for olive mill wastewater treatment. *Science of The Total Environment* 563–564, 664–675. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.09.151>
- Rinaldi, M., Rana, G., Introna, M., 2003. Olive-mill wastewater spreading in southern Italy: effects on a durum wheat crop. *Field Crops Research* 84, 319–326. [https://doi.org/10.1016/S0378-4290\(03\)00097-2](https://doi.org/10.1016/S0378-4290(03)00097-2)
- Roig, A., Cayuela, M.L., Sánchez-Monedero, M.A., 2006. An overview on olive mill wastes and their valorisation methods. *Waste Management* 26, 960–969. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2005.07.024>
- Russo, C., 2007. A new membrane process for the selective fractionation and total recovery of polyphenols, water and organic substances from vegetation waters (VW). *Journal of Membrane Science* 288, 239–246. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.11.020>
- Sánchez-Arévalo, C.M., Jimeno-Jiménez, Á., Carbonell-Alcaina, C., Vincent-Vela, M.C., Álvarez-Blanco, S., 2021. Effect of the operating conditions on a nanofiltration process to separate low-molecular-weight phenolic compounds from the sugars present in olive mill wastewaters.

- Sánchez-Monedero, M.A., Cayuela, M.L., Mondini, C., Serramiá, N., Roig, A., 2008. Potential of olive mill wastes for soil C sequestration. *Waste Management, OECD Workshop - Soils and Waste Management: A Challenge to Climate Change* 28, 767–773. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2007.09.029>
- Stoller, M., Ochando-Pulido, J.M., Vilardi, G., Vuppala, S., Bravi, M., Verdone, N., Palma, L.D., 2017. Technical and economic impact of photocatalysis as a pretreatment process step in olive mill wastewater treatment by membranes. *Chemical Engineering Transactions* 1171–1176. <https://doi.org/10.3303/CET1757196>
- Tapia-Quirós, P., Montenegro-Landívar, M.F., Reig, M., Vecino, X., Saurina, J., Granados, M., Cortina, J.L., 2022. Integration of membrane processes for the recovery and separation of polyphenols from winery and olive mill wastes using green solvent-based processing. *Journal of Environmental Management* 307, 114555. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.114555>
- Toop, T.A., Ward, S., Oldfield, T., Hull, M., Kirby, M.E., Theodorou, M.K., 2017. AgroCycle – developing a circular economy in agriculture. *Energy Procedia, Proceedings of 1st International Conference on Sustainable Energy and Resource Use in Food Chains including Symposium on Heat Recovery and Efficient Conversion and Utilisation of Waste Heat ICSEF 2017*, 19–20 April 2017, Windsor UK 123, 76–80. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.07.269>
- Tubeileh, A.M., Souikane, R.T., 2020. Effect of olive vegetation water and compost extracts on seed germination of four weed species. *Current Plant Biology* 22, 100150. <https://doi.org/10.1016/j.cpb.2020.100150>
- Turano, E., Curcio, S., De Paola, M.G., Calabrò, V., Iorio, G., 2002. An integrated centrifugation–ultrafiltration system in the treatment of olive mill wastewater. *Journal of Membrane Science* 209, 519–531. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(02\)00369-1](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(02)00369-1)
- Vilaplana-Pérez, C., Auñón, D., García-Flores, L.A., Gil-Izquierdo, A., 2014. Hydroxytyrosol and Potential Uses in Cardiovascular Diseases, Cancer, and AIDS. *Frontiers in Nutrition* 1.
- Younes Dehmani, Abdelaziz Ed-Dra, A.B., n.d. Chemical characterization and adsorption of oil mill wastewater on Moroccan clay in order to be used in the agricultural field | Elsevier Enhanced Reader [WWW Document]. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03164>
- Zagklis, D.P., Paraskeva, C.A., 2018. Isolation of organic compounds with high added values from agro-industrial solid wastes. *Journal of Environmental Management, Sustainable waste and wastewater management* 216, 183–191. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.04.083>
- Zagklis, D.P., Vavouraki, A.I., Kornaros, M.E., Paraskeva, C.A., 2015. Purification of olive mill wastewater phenols through membrane filtration and resin adsorption/desorption. *Journal of Hazardous Materials* 285, 69–76. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.11.038>

Chapitre 2:

Prétraitement des margines par ultrafiltration :
couplage d'outils pour une caractérisation
approfondie du colmatage permettant la
sélection de paramètres opératoires appropriés

Chapitre 2 : Prétraitement des margines par ultrafiltration : couplage d'outils pour une caractérisation approfondie du colmatage permettant la sélection de paramètres opératoires appropriés

1. Contexte et objectif du chapitre 2 :

L'industrie oléicole est une activité importante, concentrée principalement dans les pays du bassin méditerranéen. L'opération d'extraction de l'huile d'olive engendre des sous-produits solides (grignon d'olive) et liquide (margines) qui peuvent atteindre respectivement des valeurs supérieures à 180000 tonnes/an et 400000 m³/an selon le procédé utilisé (Dermeche et al., 2013). Au Maroc, l'incidence de ces sous-produits, générés en quantités très élevées, a contribué à un problème environnemental. Les effluents d'huilerie d'olive ont le potentiel d'être une source riche et peu coûteuse de composés bioactifs, en particulier de composés phénoliques, qui peuvent être extraits et appliqués en tant qu'antioxydants naturels pour l'industrie agroalimentaire, les industries pharmaceutique et cosmétique.

La valorisation des composés biologiques des margines constitue l'une des clés permettant de résoudre la problématique de gestion de ces effluents. Aussi il est plus judicieux de les traiter non pas comme un effluent toxique de l'industrie oléicole mais comme un coproduit nécessitant l'installation d'une filière structurée offrant un avenir prometteur. Dans ce contexte, après avoir sélectionné les margines appropriées au fractionnement membranaire, ce chapitre présentera le prétraitement choisi en amont de l'UF puis les conditions opératoires adaptées à la mise en œuvre de l'UF en amont de la concentration des composés phénoliques par NF (développée au chapitre 3). Les conditions opératoires seront optimisées en étudiant le transfert de matière et

les phénomènes de colmatage mis en jeu lors de la filtration. Cette dernière étape d'étude du colmatage constitue l'une des originalités de ce projet. En effet la rareté des données concernant le phénomène de colmatage nous a poussés à développer une méthodologie de caractérisation permettant de relier les conditions opératoires appliquées à l'établissement du colmatage associé. Une connaissance approfondie de ces phénomènes de colmatage permet d'assurer la rentabilité et la durabilité de système membranaire développé. Un schéma récapitulant la stratégie expérimentale mise en œuvre est présenté ci-dessous.

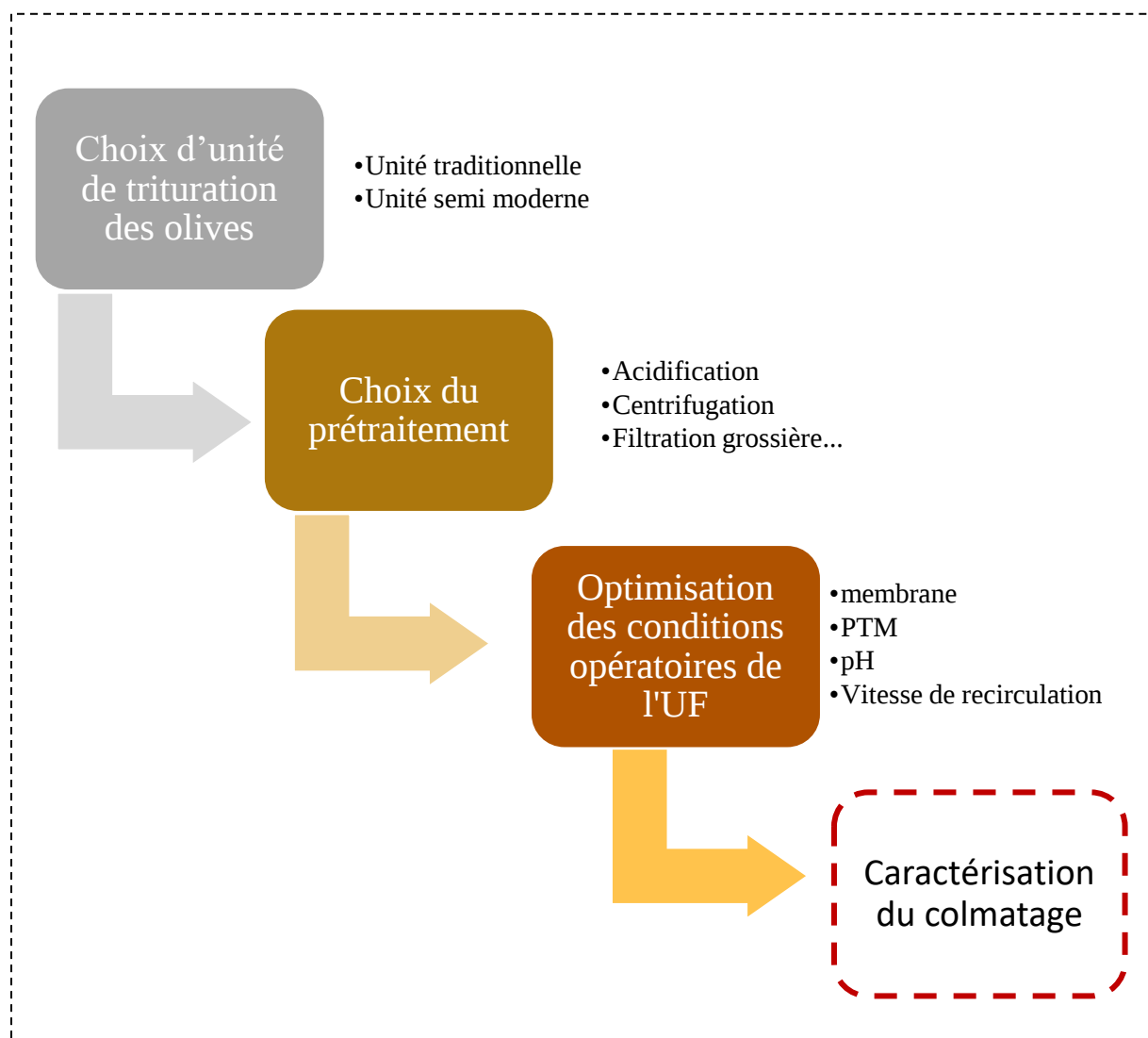


Figure 20 : schéma récapitulatif du chapitre 2

2. Choix d'unité de trituration des olives appropriée pour la valorisation des margines

L'échantillonnage a été réalisé au cours de la période 2019-2021. La première campagne a été menée en 2019 au sein de deux unités de trituration de l'huile d'olive. Afin de sélectionner l'unité la plus appropriée à un fractionnement par procédés membranaires, des analyses physico-chimiques sont menées sur des échantillons de margines issues de deux unités.

Les autres campagnes d'échantillonnage ont été effectuées afin de monter la filière et mettre en place un processus complet de fractionnement /valorisation des margine. L'échantillonnage s'est déroulé dans les unités de broyage suivantes :

Unité traditionnelle

L'unité traditionnelle (figure 21.a) est située à 20 km de la ville de Marrakech. Les olives sont broyées et malaxées à l'aide de broyeurs à traction animale, comportant une ou deux meules tournantes. La pâte obtenue est répartie manuellement dans des sacs ou scourtins qui sont ensuite empilés sous des presses à levier en bois ou à deux vis et écrous en bois ou en métal. Il en résulte un résidu solide appelé grignon brut et un mout huileux constitué d'effluents liquides et d'huile. Le liquide (moût) résultant de la pression est envoyé dans les cuves de décantation naturelle pour séparer des effluents aqueux de la phase huileuse.

Unité semi moderne

L'unité semi-moderne (figure 21.b) se trouve sur la route de Fès au niveau de la province de Marrakech. L'unité utilise un procédé d'extraction à trois phases, cette méthode nécessite un broyage préalable effectué dans des moulins à marteaux ou à disques. La pâte obtenue est

malaxée dans des compartiments chauffés à une température inférieure ou égale à 35 °C. Au cours du malaxage la pâte est diluée avec de l'eau chaude pour faciliter l'extraction et le regroupement des gouttelettes d'huile. A l'aide d'une pompe, la pâte est envoyée dans une centrifugeuse horizontale, qui effectue une séparation de ses trois phases ; l'huile, l'effluent aqueux et les grignons.



Figure 21 : images (a) d'unité traditionnelle et (b) semi-moderne de trituration des olives

D'une manière générale la caractérisation physico-chimique des échantillons issus de deux types d'unités a montré une grande variabilité principalement due au procédé d'extraction utilisé (tableau 13). Généralement les margines des unités semi-modernes sont diluées par rapport à celles des unités traditionnelles, le processus d'extraction de l'huile d'olive est assuré par l'ajout de volumes importants d'eau chaude, ce qui donne à la fin des effluents moins chargés en matière organique et en sels. Cette concentration moins élevée en sels et la conductivité plus basse caractérisant les margines des unités semi-modernes sont des critères pertinents à prendre en compte quand une valorisation par fractionnement membranaire est envisagée. En effet lors de l'étape de nanofiltration, des phénomènes de polarisation de concentration liés aux sels peuvent se produire limitant la productivité de cette étape.

Les composés phénoliques sont considérés parmi les composés contrôlant la qualité des margines. Leur concentration dans l'effluent agit sur l'acidité, la coloration. Dans le cas présent la valeur trouvée pour les polyphénols totaux est de 6,41 g.L⁻¹, cette valeur reste très élevée

pour un effluent issu d'une unité à trois phases où l'effluent est normalement dilué par des eaux chaudes. En revanche cette valeur reste comprise dans la gamme de concentrations citée dans la littérature 0,3-7,5 g.L⁻¹ (Pulido, 2016). La valeur trouvée pour l'unité traditionnelle est de 18,1 g.L⁻¹. Cette valeur illustre le degré de concentration des effluents traditionnels. L'analyse par HPLC des margines traditionnelles et semi-modernes a permis d'identifier les composés phénoliques suivants : l'hydroxytyrosol, le tyrosol et les acides caféique, cinnamique et coumarique. L'hydroxytyrosol et le tyrosol sont parmi les monomères présents majoritairement dans l'extrait à l'acétate d'éthyle des margines brutes. La présence en excès de l'hydroxytyrosol dans les extrais phénoliques est le résultat de l'hydrolyse de l'oleuropéine pendant l'extraction de l'huile d'olive (He et al., 2012) et aussi l'hydrolyse acide des dérivés de secoiridoïde. Les composés identifiés dans ce présent travail sont les plus abondants dans la littérature (Cassano et al., 2011; Russo, 2007; Zagklis et al., 2015). Ces composés phénoliques à haute valeur ajoutée orientent le choix de valorisation des margines, selon les propriétés de ces composés et l'intérêt et des différents types d'industries (pharmaceutique et cosmétique agroalimentaires).

Tableau 13 : caractérisation physico-chimique des margines traditionnelles et semi-modernes

Paramètres	Unité	Semi-moderne	Traditionnelle
pH		4,71±0,01	4,61±0,01
CE	mS.cm ⁻¹	17,61±0,01	70,8±0,5
MES	g.L ⁻¹	16,1±0,5	26,2±2,7
MS	g.L ⁻¹	132,1±8,3	283±33
MVS	g.L ⁻¹	97,2±5,2	219,8±37,4
DCO	g.L ⁻¹	215,3±8,1	493,7±26,2
DBO ₅	g.L ⁻¹	72,2±4,7	144±7
Ortho phosphates	g.L ⁻¹	0,41±0,02	0,76±0,09
Chlorures	g.L ⁻¹	10,1±0,1	34,07±0,01
Ammonium	g.L ⁻¹	0,01±0,06	0,05±0,01
Nitrites	g.L ⁻¹	0,41±0,01	0,11±0,01
Sucres totaux	g.L ⁻¹	4,72±0,01	7,62±0,01
Polyphénols totaux	g.L ⁻¹	6,4±0,4	18,1±0,1

D'après cette caractérisation approfondie sur ces deux échantillons des margines, l'effluent le plus approprié pour la fractionnement/valorisation par les procédés membranaires est donc celui issu de l'unité semi- moderne. En plus de la charge polluante incontrôlable des effluents traditionnels, ces unités constituent une minorité face à l'industrialisation de secteur oléicole.

3. Choix du prétraitement

La pérennité des procédés membranaires lors de la filtration de margines constitue un objectif crucial dans le présent travail. Les margines représentent une matrice très complexe englobant des composés à haute valeur ajoutée. Le choix d'un prétraitement approprié qui préserve ces composés tout en réduisant la charge des matières organiques est indispensable.

Après plusieurs tests préliminaires afin de choisir un prétraitement adéquat (coagulation, filtration à sable, acidification, filtration grossière et centrifugation) pour la filière membranaire et la valorisation des composés phénoliques, l'acidification s'est avérée convenable comme prétraitement. L'acidification des margines en plus de la simplicité de la méthode, protège les polyphénols contre l'oxydation par des enzymes spécifiques : les phénol oxydases. Ainsi la méthode adoptée comme prétraitement est l'acidification suivie d'une filtration à 5 μ m (protocole décrit dans le matériel et méthodes de la publication ci-après). Ce prétraitement a montré une élimination de 54% des matières en suspension. Des études ayant utilisé le même prétraitement par acidification ont obtenu des taux d'élimination des matières en suspension entre 63 et 70% (Akdemir et Ozer .2009). Bazzarelli et al. (2015) et précisent que l'acidification des margines au voisinage d'un pH de 1,5 (proche du point isoélectrique) favorise l'agglomération des particules.

4. Operations de filtration membranaire

La filière de filtration membranaire utilisée pour le fractionnement des margines a été développée et optimisée à l'aide des données bibliographiques (figure 22). La première étape d'acidification permet d'éliminer une partie des matières en suspension ainsi que la condensation des composants lipidiques solides et les particules dont la taille dépasse 21 μm présentes dans l'effluent (Bazzarelli et al., 2015). Il s'agit d'une étape de clarification essentielle en amont de la filtration membranaire.

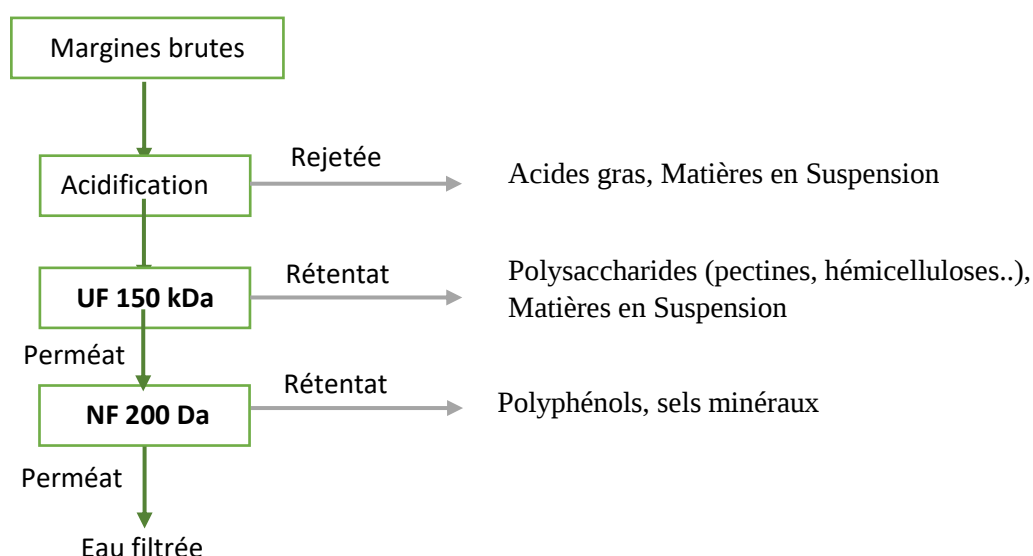


Figure 22: filière de filtration utilisée pour le fractionnement des margines;
 UF : ultrafiltration ; NF : nanofiltration.

L'ultrafiltration à 150 kDa permet une clarification plus aboutie en retenant la totalité des matières en suspension restante. D'après la littérature le choix des seuils de coupure entre 50 et 150 kDa joue le rôle d'un second prétraitement, assurant une rétention faible (15%) des composés phénoliques (Akdemir and Ozer, 2009; Bazzarelli et al., 2016; Russo, 2007).

Après l'optimisation des conditions de l'ultrafiltration des margines, différents seuils de coupure de nanofiltration (NF) ont ensuite été testés (1 kDa, 300 et 200 Da avec forte et faible rétention en sel théorique de 70 et 40 %) pour récupérer les polyphénols. La conductivité de l'effluent très riche en sels s'est avérée être un frein à l'utilisation des procédés membranaires

de bas seuils de coupure en raison de l'augmentation importante de la pression à appliquer pour contrer la pression osmotique. Une dilution de l'effluent brut est donc prévue en amont de la filière. Les résultats les plus encourageants ont été obtenus avec le seuil de coupure de 200 Da avec une rétention théorique en sel de 40 % ce dernier volet sera détaillé au chapitre.

5. Etude et caractérisation du colmatage durant l'ultrafiltration des margines

L'optimisation des conditions de filtration sur la membrane de 150 kDa des margines en termes de vitesse de circulation, de pression transmembranaire et de pH a mis en évidence que le pH a un effet important sur la productivité de la filtration (flux de perméation). D'après l'étude réalisée par Akdemir et Ozer. (2009) dans une gamme de pH de 2 à 9, les auteurs ont conclu que le flux de perméat de l'UF 100 kDa est doublé à pH 9 par rapport à celui obtenu à pH 2. Cependant, dans cette étude, l'encrassement n'a pas été caractérisé avec la variation du pH. Une étude bibliographique ayant révélé un manque de données pour comprendre la limitation du transfert de matière en ultrafiltration, une caractérisation globale du colmatage membranaire a été réalisée.

Pour obtenir cette caractérisation globale des phénomènes de colmatage, et aux vues de la composition complexe des margines (matières en suspension, sèches et minérales, polymères glucidiques, composés phénoliques totaux.), il est nécessaire de combiner différents outils et méthodes analytiques incluant le modèle des résistances en série et la caractérisation des eaux de lavage. Les polysaccharides étant suspectés de participer de manière non négligeable au colmatage, une caractérisation spécifique de ces composés est réalisée. Afin d'évaluer les quantités de polysaccharides (pectines et hémicelluloses) des différents échantillons, l'étape initiale implique la préparation d'un résidu insoluble dans l'alcool (AIR) pour éliminer les composés de faible poids moléculaire.

Le protocole complet est décrit dans la publication ci-dessous. Un protocole d'analyse en chromatographie d'exclusion stérique en milieu aqueux basique a été mis en œuvre en collaboration avec le laboratoire d'études et de recherche sur le matériau bois (LERMAB EA 4370) afin de caractériser la distribution de masses moléculaires des polysaccharides (pectines et hémicelluloses) en fonction du pH. L'ensemble des résultats générés sur la caractérisation du colmatage durant l'ultrafiltration des margines a été regroupé et publié dans l'article présenté ci-dessous intitulé « Fouling control investigation by pH optimization during olive mill wastewater ultrafiltration » paru dans Process Safety and Environmental Protection en 2022.

6. Résultats



Contents lists available at ScienceDirect

Process Safety and Environmental Protection

journal homepage: www.journals.elsevier.com/process-safety-and-environmental-protection

Fouling control investigation by pH optimization during olive mill wastewater ultrafiltration

C. Saf^{a,b}, M. Villain-Gambier^{b,*}, M. Belaqqiz^c, I. Ziegler-Devin^d, D. Trebouet^b, N. Ouazzani^{a,e}^a Laboratory of Water, Biodiversity and Climate Change, Cadi Ayyad University, Marrakech, Morocco^b Université de Strasbourg, CNRS, UMR 7178, F-67000 Strasbourg, France^c Cité de l'innovation de Marrakech, Université Cadi Ayyad, Marrakech, Morocco^d Université de Lorraine, Faculté des Sciences et Techniques, Laboratoire d'Etude et de Recherche sur le Matériau Bois (LERMAB), Bld des Aiguillettes, F-54500 Vandœuvre-les-Nancy, France^e National Center for Studies and Research on Water and Energy (CNEREE), Cadi Ayyad University, Marrakech, Morocco

ARTICLE INFO

Keywords:

Fouling characterization

Olive mill wastewater

Pectins

PH

Ultrafiltration

ABSTRACT

In recent years, the study of membrane processes for recovery of valuable phenolic compounds from olive mill wastewater (OMW) has been intensified. The selected OMW pH for ultrafiltration is one of the variables affecting membrane productivity, selectivity and fouling. An in-depth characterization of fouling was performed for the 150 kDa ceramic tubular membrane selected. At the three tested pH (2, 6 and 9), a high retention of suspended matter of 98% was associated to a low retention of phenolic compounds (1%). At pH 2, a volume reduction of only 15% was reached with a low permeate flux of $15 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$. Adsorption phenomena due to the formation of a compact gel layer of pectin highly mineralized have caused severe membrane fouling. The productivity at pH 6 and 9 were quite similar with initial permeate flux of $160 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ and a final reached volume reduction of 80%. As a fractionation of around 25% of carbohydrate content was measured at pH 6, this specific pH seems to be more relevant than pH 9 where only 7% were retained. Furthermore ultrafiltration of OMW at pH 6 was associated with a removable fouling mainly caused by a gel of pectin and suspended matter agglomerates.

1. Introduction

Olive oil industries generate a considerable amount of olive mill wastewater (OMW). In the Mediterranean countries, each year between November and March, more than 30 million m^3 of OMW were produced (Ioannou-Ttofa et al., 2017). As these wastes represent a serious danger for the entire ecosystem, their valorization and/or treatment has been considered as a major challenge for oil mills technology (Annab et al., 2019). The toxicity of OMW (100–200 times higher than urban wastewater) was mainly due to its high concentration of bioactive compounds, specifically phenolic compounds, which are responsible of the antimicrobial and phytotoxic actions (Jahangiri et al., 2016). The reduction of OMW pollution and the valorization of high added values products still remains the current concern of research studies (Annab et al., 2019; Sánchez-Arévalo et al., 2021). It corresponds, at the same time, as the key factor in the development of new strategies to achieve a circular economy (Volpe et al., 2018). In this regard, the development and optimization of processes to concentrate and purify the phenolic

compounds of OMW cannot be achieved without the combination of different technologies (Yangui et al., 2017). Several studies suggest the combination of membrane processes from microfiltration (MF) to reverse osmosis (RO) as a good option (Cifuentes-Cabezas et al., 2021). The application of these environmentally friendly processes to selectively separate and purify the phenolic compounds from the rest of the species present in these by-products has emerged as a satisfactory strategy, without any need to add chemicals (Castro-Muñoz et al., 2018; Javier et al., 2020; J.M. Ochando-Pulido et al., 2020; Tapia-Quirós et al., 2022).

Ultrafiltration (UF) was a crucial step in the filtration process of OMW (Javier et al., 2020; J.M. Ochando-Pulido et al., 2020), mainly employed to retain the suspended matter and large carbohydrate polymers (i.e. pectins, hemicelluloses) and to separate them from the polyphenols which will be concentrated during the following stages of the membrane processes (nanofiltration (NF), RO) (Cifuentes-Cabezas et al., 2021; Galanakis et al., 2010). Although the results reported on the high efficiency of membrane technologies regarding the removal of organic

* Corresponding author.

E-mail address: maud.villain@unistra.fr (M. Villain-Gambier).<https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.06.010>

Received 6 April 2022; Received in revised form 1 June 2022; Accepted 7 June 2022

Available online 10 June 2022

0957-5820/© 2022 Institution of Chemical Engineers. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

load and the concentration of phenolic compounds, fouling still represents the most important limiting factor for the industrial application of this technology. The various phenomena associated to fouling lead to a reduction in productivity over time and results in a significant shortening of the lifetime of membrane modules (Pulido, 2016). Stoller et al. (2013) proposed to operate at or below threshold flux conditions (around $5 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ at 4 bars) as fouling will be mostly reversible and therefore washed periodically. Additionally, fouling also affects membrane selectivity and rejection efficiency. Tapia-Quirós et al. (2022) found that their 30 kDa UF generated a cake layer on the membrane surface that could contain up to 30–40% of the total content of polyphenols. Fouling of the UF membrane is the largest single area of research interest. A statistical review reported that 27% of all publications on UF membranes applied to wastewater and water treatment focused on this topic (Al Aani et al., 2020). To limit membrane fouling during OMW UF pretreatment, a suitable pre-treatment was considered as one of the alternatives. These pre-treatments must be adapted to the specific feed and the type of membrane (Ochando-Pulido et al., 2018). Several studies have shown the efficiency of various types of pre-treatment: for example acidification (Bazzarelli et al., 2015; Cassano et al., 2013), flocculation/coagulation (Akdemir and Ozer, 2009; Stoller et al., 2017), centrifugation (Turano et al., 2002), Fenton oxidation (Ioannou-Ttofa et al., 2017). OMW acidification at a pH around 2 allows to reach the isoelectric point of OMW which provokes the destabilization of suspended matter and promotes its aggregation. This simple pre-treatment presents various advantages as high elimination rate of suspended matter and preservation of polyphenols which can be easily recovered after using suitable membrane methods (Bazzarelli et al., 2015). As pointed out by Javier et al. (2020); J.M. Ochando-Pulido et al. (2020), previously published literature on OMW filtration lacks the insight of the adequate operating conditions on the performance and output of membranes. This aspect is of paramount importance in terms of productivity and target rejection efficiency for the process scale-up design and control. In all the tests carried out by these authors, the operating conditions remain fixed and do not report on how these variables influence the rejection of the target species or the permeate flow and the behavior of the membrane concerning fouling. The selected pH for filtration of OMW is one of those variables affecting membrane productivity, selectivity and fouling establishment. In the literature, OMW filtration is performed at only one pH in the range 2–5.5 (Bazzarelli et al., 2015; Alfano et al., 2018). A unique study was performed in a pH range from 2 to 9 (Akdemir and Ozer, 2009) and authors concluded that permeate flux of the 100 kDa UF is doubled at pH 9 compared to the one obtained at pH 2. However in this previous study, fouling was not characterized with the variation of pH. Therefore, there is a need to select relevant pH for the development of sustainable membrane processes for effective phenolic compounds recovery. In this context, the challenge of this study is to determine a suitable pH for UF of OMW by limiting fouling establishment. pH 2, 6 and 9 were tested and UF productivity and selectivity were assessed. During the filtration of complex effluents such as OMW, an accurate characterization of fouling is often necessary to firstly understand fouling mechanisms and secondly develop a strategy to prevent its establishment. In literature, fouling occurring during OMW filtration at MF/UF stage was poorly described. Most of the time its implementation was described by indirect indicators (permeate flux reduction, pressure increase, low volume reduction (VR) reached, etc) (Frasconi et al., 2019; Ochando-Pulido et al., 2020) and the joint contributions of suspended matter, carbohydrate polymers, mineral matter to fouling are not well-known. Therefore the present study proposes an in-depth characterization of fouling occurring at the various pH tested during OMW UF by combining the determination of the different hydraulic resistances due to fouling (adsorption, removable, irreversible and irreversible fouling) with the chemical analysis of cleaning streams (water rinsing, alkaline cleaning) to know which compound (suspended, dry and mineral matters, carbohydrate polymers, total phenolic compounds) is associated to UF fouling.

Table 1
composition of raw OMW.

Parameters	Mean value
pH	4.7 ± 0.1
Electrical conductivity (mS.cm^{-1}) at 25 °C	17.6 ± 0.1
Total Suspended Solids (g.L^{-1})	16.1 ± 0.5
Dry matter (g.L^{-1})	132.1 ± 8.3
Mineral matter (g.L^{-1})	97.1 ± 5.2
Turbidity (NTU)	9530 ± 85
COD ($\text{gO}_2.\text{L}^{-1}$)	215.3 ± 8.1
BOD ₅ ($\text{gO}_2.\text{L}^{-1}$)	72.2 ± 4.7
Sulphates (g.L^{-1})	1.9 ± 0.1
Orthophosphates (g P.L^{-1})	0.4 ± 0.1
Chlorides (g.L^{-1})	10.1 ± 0.1
Ammonium (g N.L^{-1})	0.02 ± 0.01
Nitrites (g N.L^{-1})	0.4 ± 0.1
Total Sugars ^a ($\text{gGlc}.\text{L}^{-1}$)	4.7 ± 0.1
AIR (g.L^{-1})	2.2 ± 0.2
Pectins (g 0.100 gAIR^{-1})	15.06
Hemicelluloses (g 0.100 gAIR^{-1})	1.57
Total Polyphenols ^b ($\text{gGAeq}.\text{L}^{-1}$)	5.2 ± 0.4
Lipids (g.L^{-1})	2.8 ± 0.5

^a $\text{gGlc}.\text{L}^{-1}$: in glucose equivalent; ^b $\text{gGAeq}.\text{L}^{-1}$: in gallic acid equivalent.

2. Materials and methods

2.1. Feed samples

The OMW samples were taken from a semi-modern unit located in the province of Marrakech which used a three-phase extraction process. A physicochemical characterization of the initial OMW is reported in Table 1. The different measurements were performed in triplicate.

2.2. Pre-treatment and pH adjustment protocols

The chosen pre-treatment was based on the acidification of OMW until the isoelectric point of OMW reaching to destabilize the particles and promote their aggregation (Bazzarelli et al., 2015). The isoelectric point was obtained at a pH 2 with addition of 8 mL.L^{-1} of sulfuric acid (95–98% purity) (Alfano et al., 2018; Frascari et al., 2019). After 3 h of decantation, OMW were filtered through a $5 \mu\text{m}$ porosity filter. This pre-treatment showed an elimination of 53% of turbidity, 45% of the dry matter and 11.5% of phenolic compounds.

After pre-treatment, the ultrafiltration of OMWs with different values of pH (2–9) was investigated in order to assess the effect of pH on 150 kDa membrane productivity and selectivity. A characterization of fouling established during the various conditions tested was performed. To increase pH until 6 or 9, a 5 M NaOH solution was used. 30 mL.L^{-1} was added to increase pH from 2 to 6 and 36 mL.L^{-1} to increase it from 2 to 9.

2.3. Experimental filtration procedure

A stainless steel membrane set up with a feed tank capacity of 70 L was used (Firmus, France). The optimized operating conditions (*i.e.* transmembrane pressure (TMP) and the cross flow velocity (CFV)) were determined in total recycle mode. The method is explained in supplementary material. Then, the filtration experiments were carried out in batch mode under optimized conditions where permeates were collected in a separate container and retentates were recirculated in the feed tank. During the concentration of retentate, the volume reduction (VR) was calculated as the ratio between the permeate volume withdrawn and the feed volume multiply by 100 to obtain a percentage.

Pressures, temperature, permeate and retentate flows were recorded on a data acquisition device (Ecograph T, Endress +Hauser). TMP was calculated as the difference between the average pressure between the inlet and outlet pressures in the membrane module and the permeate pressure.

Table 2
Characteristics of the membrane and conditions of filtration used.

Membrane type	UF 150 kDa
Module type	Ceramic tubular
Membrane material	TiO ₂ -ZrO ₂
Number of channels	19
Dimensions	
Length (m)	1.178
External diameter (mm)	25
Hydraulic diameter (mm)	3.5
Membrane Area (m ²)	0.24
Initial water permeability at 20 °C (L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹)	300
Supplier	Orelis Kleansep™
Reference	KLMBWU3
TMP (bars)	1.5
Temperature (°C)	48
CFV (m.s ⁻¹)	5

The pressure was regulated with a valve present on the retentate line. The temperature was measured with a Pt100 thermocouple element and checked with a PID controller.

The 150 kDa membrane characteristics as well as optimized conditions of filtration are indicated in Table 2.

To study the selectivity of the membrane towards the various components present in OMW, the different retention rates (RR) were calculated with the following Eq. (1):

$$RR = \frac{C_{\text{feed}} - C_{\text{permeate}}}{C_{\text{feed}}} * 100 \quad (1)$$

Where C_{feed} and C_{permeate} represent respectively the concentration in the feed and permeate of the specific compound considered.

2.4. Fouling characterization

Fouling phenomenon was characterized by its hydraulic resistance obtained with the resistance in series model. It is based on Darcy's law and a succession of cleaning steps were applied to distinguish the different resistances due to membrane fouling. The classification of membrane fouling used here was proposed by Meng et al. (Meng et al., 2009). The initial flow, J_0 was measured after membrane conditioning (with NaOH 15 g L⁻¹ and H₂O₂ 0.5%; 60 °C for 10 min and followed by 2% RoClean L403® during 60 min at 60 °C). The permeability of the fouled membrane was measured after a simple cleaning with distilled water. This water cleaning was done to remove the removable fouling ($R_{\text{removable}}$) (i.e. reversible water fouling) which was caused by loosely attached foulants, concentration polarization and cake resistances simultaneously. Then chemical cleaning was performed (i.e. with the same protocol previously mentioned) and the irreversible fouling (i.e. reversible fouling after chemical cleaning) caused by the pore blocking and strongly attached foulants (implying adsorption phenomena) can be removed, thus allowing assessment of the irreversible resistance ($R_{\text{irremovable}}$). Membrane was rinsed with distilled water between basic and acid cleanings. The residual difference between membrane resistance after filtration and chemical cleaning and initial membrane resistance (R_m) was attributed to irreversible fouling ($R_{\text{irreversible}}$). The irreversible fouling is a permanent fouling which cannot be removed by any approaches.

Between each cleaning step, the membrane permeability was assessed with distilled water. Hydraulic resistances due to each fouling kinds previously defined can be calculated with the following equation:

$$L_p = \frac{1}{R_m + R_f} \quad \text{with } R_f = R_{\text{removable}} + R_{\text{irremovable}} + R_{\text{irreversible}} \quad (2)$$

With L_p : membrane permeability (m³.m⁻².s⁻¹. Pa⁻¹), R_f : fouling hydraulic resistance (m⁻¹), R_m : membrane hydraulic resistance (m⁻¹), μ : dynamic viscosity of the permeate at 20 °C (Pa s). The initial membrane resistance for the 150 kDa membrane was 1.196.10⁻¹² m⁻¹. Filtrated

volumes were not the same for all the conditions tested (i.e. depending on membrane fouling phenomena). Therefore, in order to compare hydraulic resistances due to the different types of fouling for the tested conditions, they were expressed in table 7 per unit of volume of permeate (m⁻¹. L⁻¹).

To assess fouling phenomena caused by adsorption at the different tested pH, static tests were realized. A 150 kDa membrane was placed in static contact for 24 h with OMW at different values of pH (2; 4.5, 6; and 9). In order to quantify the fouling linked to adsorption mechanisms, the resistance in series model was also used with the same cleaning protocol than previously mentioned. For this static test Darcy's law was expressed as Eq. 3 with R_{adsrev} and R_{adsirr} which correspond respectively to the reversible (i.e. fouling caused by adsorption phenomena removed by chemical cleanings) and irreversible adsorption phenomena:

$$J = \text{TMP} / (\mu (R_m + R_{\text{adsrev}} + R_{\text{adsirr}})) \quad (3)$$

2.5. Analytic methods

During the filtration assays, samples were collected from the feed, permeate, retentate and cleaning effluents from water rinsing and basic cleaning (after acid cleaning the matter was too low to be quantified). These cleaning streams were also analysed after static adsorption assays. Dry matter (DM), mineral matter (MM), total polyphenols (TPP) and total sugars (TS) concentrations were assessed on each sample. Analyses were carried out in triplicate.

For DM concentration, sample was dried in an oven at 105 °C until constant weight. The residue was weighed and its mass was divided by the initial volume of the sample. MM concentration was determined by weight after 2 h at 550 °C. Quantification of TPP concentration in gallic acid equivalent was carried out using the Folin-Ciocalteu method (Singleton and Rossi, 1965). The absorbance was read at 760 nm. TS concentration was analyzed by colorimetric method of DuBois et al. (2002). The absorbance was read at 490 nm and the result was expressed in glucose equivalent.

To assess the pectin quantities of the various samples, the initial step involves the preparation of an alcohol insoluble residue (AIR) to eliminate low molecular weight compounds.

The protocol used for the precipitation of AIR was based on Galanakis et al. (Galanakis et al., 2010) with some modifications. The extraction was based on a heat treatment with continuous stirring in water bath at 80 °C for 25 min with 1 mL EtOH with 200 mg citric acid/20 mL of sample. Thereafter 17 mL of EtOH was added and the mixture was boiled in a water bath for 10 min in order to separate the small molecular weight carbohydrate compounds from the polymeric ones. The mixture of the precipitate and the extractant was cooled at room temperature and was centrifuged at 3000 g for 10 min to recover the precipitate. It was washed twice with chloroform and acetone with stirring to remove any residual oil. The resultant precipitate was dried overnight at 70 °C under vacuum oven and was named AIR.

The AIR samples were sequentially extracted with distilled water under continuous stirring overnight at room temperature to characterize the pectin fraction present in the supernatant, and the residual precipitate was mixed with 4 M KOH to study also the hemicellulose polysaccharides present in KOH supernatant. At the end of each extraction time the supernatant containing pectins or hemicelluloses was recovered by centrifugation at 3000g for 30 min at 20 °C.

The weight-average molecular weight (M_w), number-average molecular weight (M_n) and polydispersity index (PDI) of extracted pectins and hemicelluloses were measured by Size-Exclusion Chromatography (SEC). Those data were determined using an aqueous SEC method on a Prominent Shimadzu HPLC equipped with a guard column Phenomenex Polysep GFC-P (7.8 × 35 mm) and two analytical columns Phenomenex Polysep P4000 (7.8 × 300 mm) and P3000 (7.8 × 300 mm). A solution

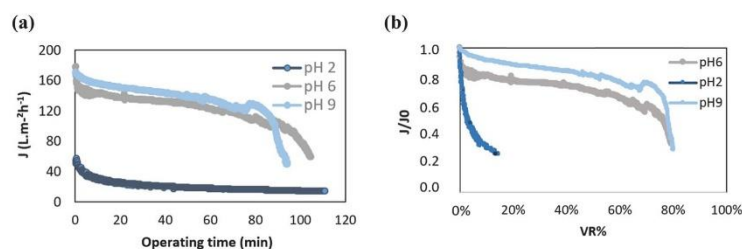


Fig. 1. Evolution of the 150 kDa permeate flux as a function of a) time and b) VR at different pH (temperature = 48 °C; TMP = 1.5 bars; CFV = 5 m.s⁻¹).

of NaOH at 0.25 M was used as the mobile phase. Samples were dissolved in the same solution at 1 mg·mL⁻¹ and filtered through 0.45 µm PTFE filters. 20 µL of sample solutions were injected. The separation was performed at 35 °C and 0.4 mL·min⁻¹ NaOH flow rate. A refractive index detector (RID, Shimadzu RID-20A) was used. A calibration curve was obtained using a KIT of 7 pullulan standards (Agilent PL2090–0101) with molar mass ranging from 180 to 107,000 Da.

Aldoses existing in the pectins and hemicelluloses fractions were analyzed by high performance anion exchange chromatography with pulsed amperometric detection (HPAEC-PAD ICS-3000 Dionex) after an acidic hydrolysis performed at 121 °C during 1 h with H₂SO₄ 72%. Standards for the external sugars and uronic acids used for analyses were: fucose, glucose, xylose, galactose, arabinose, rhamnose and galacturonic acid. A Dionex CarboPac PA-20 analytical column (3 × 150 mm) was used. Monosaccharides were eluted at 35 °C, with an eluent flow rate of 0.4 mL·min⁻¹ and with the following composition: 99.2% pure water/250 mM NaOH 0.8%: 0–20 min; 75% pure water/250 mM NaOH 20%/ NaOAc (1 M) NaOH (20 mM) 5%: 20–37 min; 40% pure water/250 mM NaOH 20%/NaOAc (1 M) NaOH (20 mM) 40%: 37–41 min

3. Results and discussion

3.1. Evolution of the 150 kDa UF productivity as a function of pH

The evolution of permeate flux as a function of time and VR at pH 2, 6 and 9 was presented in Fig. 1. The initial maximum flux noted J_0 during filtration was around 180 L·h⁻¹·m⁻² at pH 6 and 9. Although, the same membrane was used during the various experiments with initial water permeability equal to 300 L·h⁻¹·m⁻²·bar⁻¹, the initial flux obtained at pH 2 was only 50 L·h⁻¹·m⁻². At this pH, a final VR of only 14% was

reached with a corresponding permeate flux of 15 L·h⁻¹·m⁻². This filtration could not be further completed, which underlined a significant fouling which will be characterized in part 3.3. In the same range of pH (1.5–2.5) during filtration of OMW with ceramic ZrO₂ membranes, low permeate flux were also found at 60 L·h⁻¹·m⁻² for a 0.1 µm membrane and at 23 L·h⁻¹·m⁻² for a 0.02 µm UF membrane (Bazzarelli et al., 2015). After around 5 min of OMW filtration the permeate flux of a TiO₂ microfiltration membrane decreased from 120 to 60 L·h⁻¹·m⁻² and reached 20 L·h⁻¹·m⁻² after around 400 min of filtration (Bazzarelli et al., 2016). For 500 kDa polymeric membrane, at pH 3.5 the permeate flux observed was in the same range with initial permeate flux around 40 L·h⁻¹·m⁻² (Russo, 2007). Cassano et al. (2013) mentioned in their work a remarkable decline in permeate flux specified at 83% during their filtration of OMW with UF at pH between 3 and 4.5.

The productivity of UF 150 kDa at pH 6 and 9 was around 8 times higher than the one measured at pH 2. The evolution of permeate flux at pH 6 and 9 as a function of time (Fig. 1.a) can be divided into three periods. During the first period (0–8 min for both curves) VR was below 5%, the decrease of permeate flux was quite immediate with flux going from 180 to 140 and 180–160 L·h⁻¹·m⁻² at pH of 6 and 9 respectively. The second period corresponds to a linear decrease of permeation flux (VR between 5% and 70%). This period was slightly longer at pH 6 (10 min more) than the one obtained at pH 9. This evolution is common in batch mode for tangential filtration (Tanudjaja et al., 2019). At the end of this second period, the flux decreased at 60% and 70% of their initial value at pH 6 and 9 respectively.

The third visible period for VR greater than 70% shows an accelerated decrease of permeate flux to reach values between 50 and 60 L·h⁻¹·m⁻² at VR of 80%.

Lower permeate flux was observed with values around 50 L·h⁻¹·m⁻² obtained during filtration of pretreated (prefiltration + adjuvants) OMW

Table 3
Characterisation of collected fractions during OMW filtration with 150 kDa UF at pH 2, 6 and 9.

	Fraction	Fraction weights (kg)	Turbidity (NTU)	DM (g·L ⁻¹)	TPP (gGAg·L ⁻¹)	TS (gGAg·L ⁻¹)	Pectins (g/100 g AIR)	Hemicelluloses (g/100 g AIR)
pH2	Feed	67	4469 ± 110	71.6 ± 0.01	4.6 ± 0.4	7.19 ± 0.4	1.39	
	Permeate	11.9	71 ± 4	58 ± 0.1	5.52 ± 0.2	5.8 ± 0.07	0.67	0.80
	Retentate	54.6	5314 ± 196	82.5 ± 0.31	5.02 ± 0.9	9.03 ± 0.19	1.24	0.10
pH6	Feed	66.5	4109.3 ± 32	72.9 ± 0.01	3.8 ± 0.4	10.54 ± 0.7	2.28	0.76
	Permeate	58.7	68.6 ± 5.14	58.2 ± 0.1	4.1 ± 0.2	7.93 ± 0.2	1.63	1.14
	Retentate	7.4	10,432 ± 72	121.8 ± 0.21	1.3 ± 0.06	24.7 ± 0.02	7.13	0.78
pH9	Feed	66.1	2752 ± 270	72 ± 0.031	2.5 ± 0.05	8.46 ± 0.17	2.86	0.37
	Permeate	58.3	48 ± 2.4	58.4 ± 0.51	2.79 ± 0.2	7.88 ± 0.17	3.00	1.45
	Retentate	7.4	5932 ± 753	97.9 ± 0.1	1.2 ± 0.15	16.82 ± 0.2	3.73	0.85
								3.05

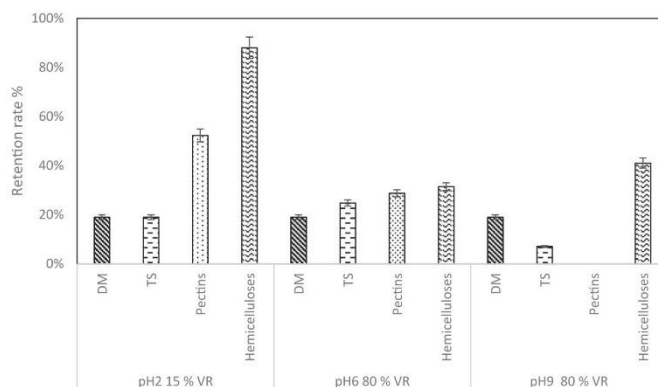


Fig. 2. Influence of pH on retention rates of DM, TS, pectins and hemicelluloses for 150 kDa UF.

at pH 5.5 with polyethersulfone spiral 100 kDa UF (Alfano et al., 2018). However, the same evolution of permeate flux with pH was observed in a study performed with OMW filtrated with 100 kDa polymeric membrane (Akdemir and Ozer, 2009). In the previously mentioned work, authors observed that when the pH increased from 2 to 6 and then 9, the permeate flux also increased from around 15–20 and then to 30 L.h⁻¹.m⁻² respectively. With a raw water containing 25 g.L⁻¹ of oil-grease, they explained this increase in permeate flux with pH by the fact that fatty acids are weak ones and they dissolve in alkaline solutions, allowing higher permeate flux with an increase of pH from 2 to 9. As 65% of OMW lipids are composed of oleic acids (Perona and Botham, 2013) with a pKa equal to 9.85 (Kanicky and Shah, 2002), and might also contain fatty acids with shorter chains (pKa = 4.5–5.0 (Quast, 2016)), this interpretation could explain the difference of permeate flux observed with pH. However, it was proved that TiO₂ coating alleviate the oil adhesion and cake layer formation on the membrane surface (Zhang et al., 2020). As UF 150 kDa used in the present study was made of TiO₂-ZrO₂, oil adhesion cannot explain the rapid flux decrease observed at pH 2. A complete characterization of fouling occurring at the tested pH on and into 150 kDa UF was performed in part 3.3 to understand those permeate flux variations.

The acidification at pH 2 was relevant as a pretreatment before UF, but this pH cannot be used for UF due to the low productivity of 150 kDa membrane at this pH. The adjustment of pH from 2 to 6 showed a significant increase of the UF membrane productivity and a pH around this value should be adopted for industrial applications. Considering the gain of productivity from pH 6–9 (20 L.h⁻¹.m⁻²), the increase of pH until 9 do not seem to be justify, as it supposed higher operating cost due to the use of larger quantities of alkaline solutions for a relatively low gain of productivity.

3.2. Study of the 150 kDa UF selectivity

The ultrafiltration of OMW aims at reducing suspended matter to avoid severe fouling of subsequent NF (Alfano et al., 2018; Bazzarelli et al., 2015; Cassano et al., 2013) and/or OI membranes (Russo, 2007; Zagklis et al., 2015) which could be used to recover phenolic compounds. At pH 2, 6 and 9, a satisfactory elimination of turbidity was assessed at 98% with low polyphenol retention rates of around 1% (Table 3). At those 3 pH and with initial DM concentration of around 72 g.L⁻¹, 20% of DM was retained (Fig. 2). This retained DM was mainly composed of suspended solids but also TS.

19% and 26% of the TS were retained at pH 2 and 6 respectively whereas this TS retention rate dropped at 9% at pH 9. The mean concentrations of pectins and hemicelluloses found in pretreated feed solutions

were respectively of 2.2 ± 0.5 g 0.100 g_{AIR}⁻¹ and 1.1 ± 0.2 g 0.100 g_{AIR}⁻¹. Pectins were composed of Galactose (31%), Glucose (21%), Rhamose + Arabinose (20%), Galacturonic acid (15%), Mannose (10%) and Xylose (2%) and Hemicelluloses of Galactose (25%), Glucose (26%), Rhamose + Arabinose (28%), Galacturonic acid (3%), Mannose (4%) and Xylose (12%). Due to their potential potential implication (Zhao et al., 2017), the retention rates of pectins and hemicelluloses were determined. Pectins were retained at 52% and 29% at pH 2 and 6 respectively and they were not stopped at pH 9 probably due to demethylation and β -elimination reactions which are known to degrade pectins in alkaline conditions (Renard and Thibault, 1996). This variation of pectins retention with pH was due to the ability of this polymer to form a viscous solution at pH 4.5 and the rate of gel formation increased dramatically as the pH decreased (Chen et al., 2021). The same authors proved that the strength of the gel was highly dependent on type and increasing concentration of electrolytes added present in solution. As OMW are known for their high content in mineral matter (97 g.L⁻¹ in the present study) mainly due to NaCl addition for olive preservation, it can be supposed that a strong gel was formed at the membrane surface at pH 2. (Wang et al., 2019) have reported that gelation of pectins could occur also in alkaline conditions (i.e. NaOH or KOH addition) in presence of NaCl. It was contradictory with the present study where any pectin retention was observed. Hemicelluloses were highly retained at pH 2 (88%) and lower retentions were observed at pH 6 and 9 with values at 31% and 41% respectively. As the composition of hemicelluloses is closed to the one of pectins (Renard and Thibault, 1996), this polymer may also have the ability to gellify at acidic pH and to a lesser extent at pH 6 and 9. Based on literature which studies other types of hemicelluloses extracted from woody biomasses, it seems that those polymers could agglomerate and form large structures at acidic pH with high concentration found near the membrane surface in the retentate (Persson and Jönsson, 2010). At pH 2, UF 150 kDa presents relevant fractionation abilities between some polysaccharides (pectins, hemicelluloses) and phenolic compounds. However, as this filtration at pH 2 was prematurely stopped at a VR of 15% due to a rapid flux decline, this pH was not suitable as a pretreatment. As around 30% of both hemicelluloses and pectins were retained at pH 6 associated to a high productivity of the 150 kDa UF, this specific pH seems to be more relevant.

As the objective is to select a relevant pH to pretreat the OMW before further NF, phenolic compound as to be stable at the selected pH. However as reported in the literature, the main factor affecting the stability of polyphenols in fruits and vegetables is the pH (Cao et al., 2021). This review underlined that polyphenols are more stable as the pH value of the solution is lower. A study conducted on tea polyphenols revealed that at pH 5, catechins and the flavins showed no sign of degradation. However authors mentioned that the degradation rate

Table 4

Analysis of the total hydraulic resistance after static adsorption tests on the membrane.

pH of static test	Total hydraulic resistance (m^{-1})	Total hydraulic resistance related to (%):	
		reversible adsorption	Membrane*
pH 2	$3.7 \cdot 10^{12}$	70	30
pH 6	$1.6 \cdot 10^{12}$	32	68
pH 9	$1.9 \cdot 10^{12}$	46	54

* Initial clean membrane hydraulic resistance (R_m) was of $1.1 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-1}$.

increased once the pH value was higher (Zhen-Yu Chen et al., 2000). Jurasekova et al. (2014) followed the UV–visible absorption spectra in the range 250–550 nm and the Raman spectra of aqueous solution of quercetin in the pH range 2.5–12.5. Authors announced that several processes are involved in the effect of alkaline pH: autooxidation affecting mainly the C-ring of the molecule and giving rise to the molecular fragmentation leading to simpler molecular products, and/or the dimerization and further polymerization leading to species with a higher molecular weight. They mentioned that some of those effects appeared at a pH around 9. Therefore a pH of 9 cannot be considered as suitable as it could provoke structural modifications of phenolic compounds.

3.3. Influence of pH on 150 kDa membrane fouling establishment during OMW filtration

3.3.1. adsorption phenomena

As the pH of the solution could directly affect the proportion of fouling due to adsorption phenomena, a static study was realized with OMW at pH 2, 6 and 9 to assess the part of total hydraulic resistance due to this specific type of fouling. The results are presented in Table 4. After 24 h of static contact, the total hydraulic resistance of the membrane at

pH 2 was two times higher than the values measured at other pH ($3.7 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-1}$). This total hydraulic resistance was due at 70% to reversible adsorption and 30% to the membrane. This latter result constitutes a limit for the use of UF 150 kDa at pH 2 at industrial scale as it would cause the application of more frequent cleaning procedure to recover initial UF permeability. At pH 6 and 9 the contribution of reversible adsorption to total hydraulic resistance was of 32% and 46% respectively. It has to be noticed that at the various values of pH tested, any irreversible adsorption was observed.

As the reversible adsorption phenomena seem to be lowered at pH 6, this pH could be used for limiting this type of membrane fouling. Fig. 3 presents the composition of fouling resistance due to adsorption phenomena removed by water rinsing or alkaline cleaning.

From pH 2–9, it can be noticed that DM content removed after water rinsing increased from 2 to around $40 \text{ g.L}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ respectively. In this opposite way, basic cleaning allowed to remove less DM as pH increase from 2–9 with respective values of 45 and $18 \text{ g.L}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$. This implies that components of DM were more tightly linked to membrane surface at pH 2 than at pH 6 and 9. This result corresponds well to the higher total hydraulic resistance due to adsorption phenomena measured at pH 2. In Fig. 3.c, it can be noted that the DM removed from membrane surface after water rinsing, was composed at 50% of mineral matter at pH 2% and 20% and 40% at pH 6 and 9 respectively. As initial mineral matter present in feed OMW was really high, it seems that salt can be trapped with other adsorbed compounds at the membrane surface. Large quantities of TS were also found to participate to adsorption phenomena at membrane surface at pH 2 with approximatively $7 \text{ g.L}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ of loosely attached TS removed by water rinsing and $4 \text{ g.L}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ of strongly attached TS removed by basic cleaning. This result confirms the implication of polysaccharides in rapid membrane flux reduction observed at pH 2 due to adsorption phenomena. Pectins are particularly suspected as fast gelation within 1 min was reported in literature (Wang et al., 2019). A large amount of $7 \text{ g.L}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ of TS was also recovered at pH 6 after water rinsing implying that TS can mainly be loosely adsorbed on

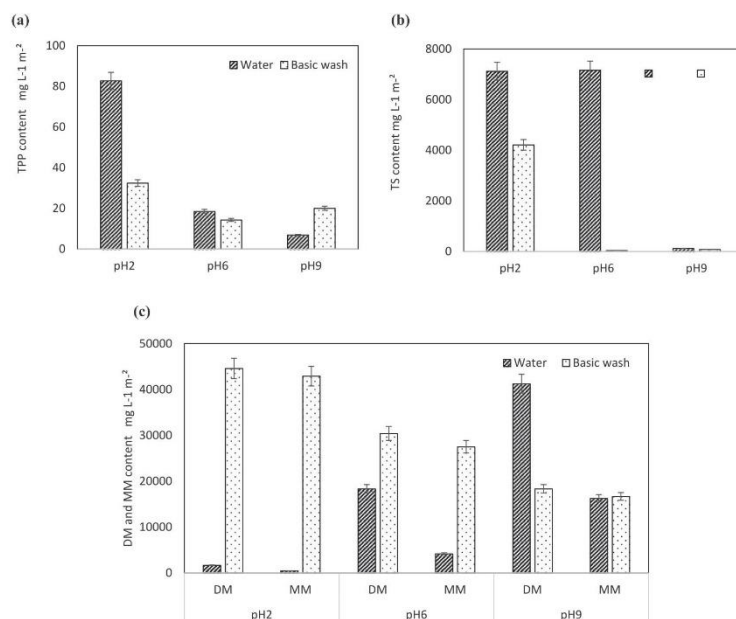


Fig. 3. Concentrations of a) TPP, b) TS and c) DM and MM in water rinsing and alkaline cleaning effluents after adsorption test.

Table 5

Analysis of the hydraulic resistances of fouling for 150 kDa UF at pH 2, 6 and 9 after filtration assays.

pH	Total hydraulic fouling resistance ($\text{m}^3 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	Total hydraulic fouling resistance related to:		
		Removable fouling (%)	Irremovable fouling (%)	Irreversible fouling (%)
2	$3.5 \cdot 10^{13}$	94.5	5.3	0.2
6	$7.7 \cdot 10^{12}$	27.4	72.5	0.1
9	$9.6 \cdot 10^{12}$	61.3	36.1	2.6

membrane surface at this pH. TS did not seem to participate to adsorption phenomena at pH 9. In lower proportions, TPP were also found on membrane surface. Higher TPP values were found at pH 2 with 80 and $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ respectively loosely and tightly attached on membrane surface. Values lower than $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ were found at pH 6 and 9.

3.3.2. Characterization of fouling after filtration of OMW

At pH 2 the total hydraulic fouling resistance was measured at $3.5 \cdot 10^{13} \text{ m}^3 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ and values 4.5 and 3.6 times lower were obtained at pH 6 and 9 respectively (Table 5). Therefore, fouling establishment was clearly promoted at acidic pH. The total hydraulic fouling resistance obtained at pH 2 was composed at around 95% of removable fouling (i.e. removed by water rinsing) caused simultaneously by loosely attached foulants, concentration polarization and cake resistances. Only 5% of this total fouling resistance was irremovable (i.e. removed by chemical cleaning) and therefore has provoked a pore blocking. It has to be noted that the different proportions of total hydraulic fouling resistance

obtained at pH 2 cannot be compared to the ones observed at pH 6 and 9 as the VR conditions were not the same. At pH 9, 61% and 36% of total hydraulic fouling resistance were respectively due to removable and irremovable fouling and 3% were due to irreversible fouling. Due to this latter result, filtration of OMW at industrial scale at pH 9 does not seem to be also relevant, as irreversible fouling would shorten the membrane life time. On the contrary to the other pH, at pH 6, the larger part of total hydraulic fouling resistance was attributed to irremovable fouling (72.5%) whereas 27% was due to removable fouling. The irreversible fouling can be considered as non-existent. Most part of the fouling was also attributed to irremovable fouling of 50 kDa polymeric membrane during OMW filtration at pH 4.8 as main fouling phenomena mentioned by the authors are a gel layer formation and phenolic compounds adsorption (Cifuentes-Cabezas et al., 2021).

The main compounds of removable and irremovable fouling are presented in Fig. 4. Approximately the same quantities of DM and MM were removed from membrane at pH 6 and 9 by a water rinsing with values at 40 and $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ respectively. Quantities slightly higher of DM and MM were removed by chemical cleaning at pH 6 (83 and $79 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ respectively) than at pH 9 (66 and $64 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ respectively) and could participate to the higher contribution of irremovable fouling observed for pH 6 in Table 5. This fouling seems to be mainly composed of particles of suspended solids highly removed by the 150 kDa UF. The fouling capacity of OMW at pH 2 was demonstrated as even with a low VR of 15% reached during filtration, most of the DM and MM implied in membrane fouling were removed with chemical cleaning with quantities in the same range than for filtrations performed until a VR of 80% at pH 6 and 9. This last result was probably due to the adsorption phenomena occurring at pH 2 and described in part 3.3.1. The removable fouling

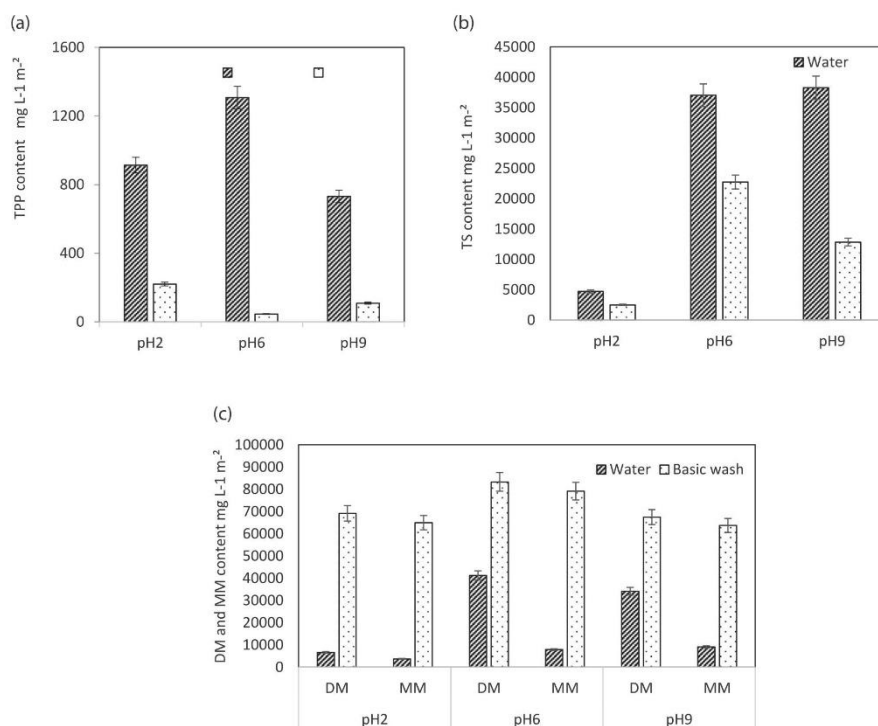


Fig. 4. Concentrations of solutes in water and alkaline washing water a) total polyphenols b) total sugars and c) dry and mineral matter after OMW ultrafiltration.

Table 6
Molecular weights Mn, Mw and Polydispersity index (PDI) of pectins and hemicelluloses.

		Pectins			Hemicelluloses		
		Mn (Da)	Mw (Da)	PDI	Mn (Da)	Mw (Da)	PDI
pH2	Feed	1047	1128	1.08	813	875	1.08
	Retentate	886	948	1.07	nd		
	Permeate	1267	1354	1.07	872	976	1.12
pH6	Feed	1056	1136	1.08	1097	1195	1.09
	Retentate	983	1055	1.07	1032	1132	1.10
	Permeate	877	938	1.07	1106	1181	1.07
pH9	Feed	1217	1316	1.08	1240	1425	1.15
	Retentate	822	866	1.05	nd		
	Permeate	623	677	1.09	437	454	1.04

layer at pH 6 and 9 contained high amounts of TS with values near 40 g.L⁻¹.m⁻². Lower quantities of TS were removed by chemical cleaning with mean value around 16 g.L⁻¹.m⁻² at those pH.

At the three pH, the quantities of PTT extracted were lower compared to the quantities of TS (maximum of 1.3 g.L⁻¹.m⁻² with volumes filtrated at 12 L at pH 2 and around 58 L at pH 6 and 9). They were mainly extracted with water, therefore loosely attached to the membrane surface. With the use of two polymeric membranes with cutoff of 10 and 50 kDa during OMW filtration, low phenolic compounds adsorption was reported with values respectively of 0.20 and 0.47 mg.m⁻² (Cifuentes-Cabezas et al., 2021). Authors explained that the membrane hydrophilicity and the specific characteristics of the membrane surface are involved in the variation of phenolic compounds adsorption.

3.3.3. Fouling establishment analysis

Pectins but also hemicelluloses associated with high mineral matter content were identified as main foulants causing variation of UF 150 kDa productivity and selectivity with pH. To characterize those foulants and evaluate the influence of their specific size on fouling establishment, the chromatographic data (i.e. Mn, Mw and PDI) for pectins and hemicelluloses extracted from feed OMW, retentate and permeate of filtrations performed at pH 2, 6 and 9 were summarized in Table 6.

In raw OMW (i.e. before acidification pre-treatment) large structures

were observed with Mn at 300, 85 and 8 kDa. The acidification and the subsequent pH modification to 6 or 9 have promoted the hydrolysis of both polymers and whatever the pH, homogeneous size of pectins and hemicelluloses were observed in feeds, retentates and permeates with sizes in the range 0.6–1.4 kDa. Therefore the evolution of hemicelluloses and pectins retentions with pH cannot be explained by agglomeration phenomenon and gelation was considered as the predominant process involved in membrane fouling.

To propose an overview of the influence of pH on fouling mechanisms involved during the UF filtration of OMW, a schematic representation is visible in Fig. 5.

The OMW particle size aggregates as a function of pH have been previously reported and at pH 1.8 (near isoelectric point) the average particle size was equal to 21 µm whereas for pH between 4.5 and 9 the average particle size was between 0.3 and 0.65 µm (Bazzarelli et al., 2015). Therefore as after acidification a 5 µm filter was used, particle aggregates with size below 5 kDa but larger than the ones observed for other pH were deposited on membrane surface. Those particle aggregates, whatever the pH, assessed with turbidity measurements were retained at 98% by UF 150 kDa. These aggregates with significant quantities of mineral matter and sugars could be able to block the membrane pores at pH 6 and 9 explaining the increasing part of irremovable fouling observed at those pH and the 3% of irreversible fouling measured at pH 9. Due to their gelation properties, pectins and maybe hemicelluloses have formed a gel at membrane surface at pH 2. At this pH, the pKa of the carboxylic functions of galacturonic acids present in pectins was around 3.5 (BeMiller, 1986). These functions were found under non-ionized form, which favouring the formation of hydrogen connections. Furthermore the high content of Na⁺ in OMW reduced the electrostatic repulsions between charged functions along the pectin chains thus facilitating the intermolecular association (Chen et al., 2021; Zhang et al., 2019). All these conditions improve the compactness of the pectin gel formed at pH 2 (Thakur et al., 1997). A less strong gel could also be formed at other pH as high content of Na⁺ from NaCl and NaOH (i.e. modification of pH) was present. This gel was rapidly deposited on membrane surface by adsorption at pH 2 explaining the fast permeate flux decrease observed and the low VR of 15% reached. The most part of this fouling was easily removed by water rinsing.

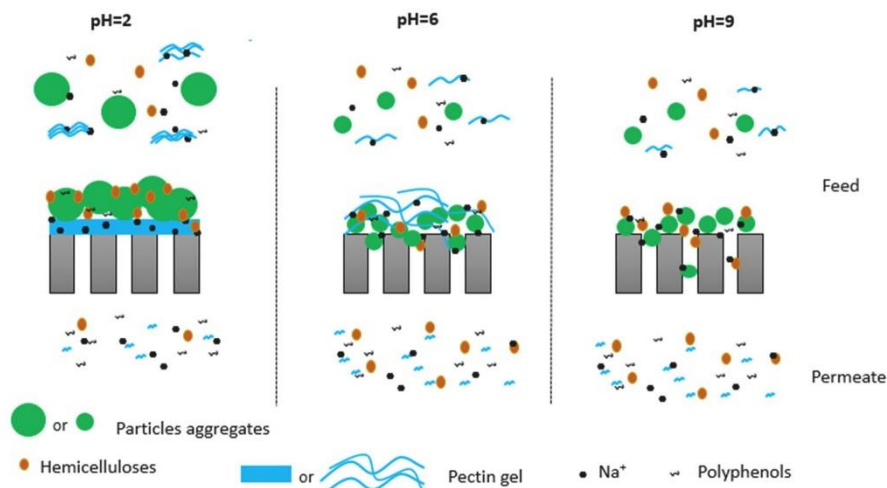


Fig. 5. Proposition of fouling mechanisms involved during filtration of OMW at pH 2, 6 and 9.

4. Conclusion

The present study has proposed an assessment of the influence of pH during the UF of OMW by considering the productivity and selectivity of UF as an overview of fouling implementation. After an acidification until pH 2 efficient to remove 53% of turbidity and only 11.5% of polyphenols, a pH 6 applied to the UF feed was considered as the most appropriate due to the high initial permeate flux and VR obtained with values respectively at $160 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ and 80%. The high retention of suspended matter was gone along with a partial fractionation of carbohydrate content (25%). A removable fouling layer composed of suspended matter and a gel of pectins and hemicelluloses was formed. pH 2 was not considered as suitable due to the low VR of 15% obtained and the quasi-instantaneous fouling establishment due to adsorption at the membrane surface of a compact gel layer of pectin highly mineralized. At pH 9, the productivity parameters were quite similar to the ones obtained at pH 6 (initial permeate flux of $180 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$) but at this pH a poor fractionation of carbohydrate (7%) was observed and the increase of pH until 9 do not seem to be justify, as it supposed higher operating cost due to the use of larger quantities of alkaline solutions for a relatively low gain of productivity. This pretreatment (acidification + UF) was considered as viable due to its low requirement in chemicals. The methodology coupling the assessment of productivity, selectivity and fouling parameters developed to assess relevant pH could be used for the recovery of phenolic compounds with membrane process from various food effluents for MF, UF and NF stages to avoid severe fouling and implement sustainable processes.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

This work was developed thanks to the support of the PHC program TOUBKAL [grant number PHC Toubkal/19/77: 41474PK].

Appendix A. Supporting information

Supplementary data associated with this article can be found in the online version at [doi:10.1016/j.jsep.2022.06.010](https://doi.org/10.1016/j.jsep.2022.06.010).

References

- Akdemir, E.O., Ozer, A., 2009. Investigation of two ultrafiltration membranes for treatment of olive oil mill wastewater. *Desalination* 249, 660–666. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.06.035>.
- Al Aani, S., Mustafa, T.N., Hilal, N., 2020. Ultrafiltration membranes for wastewater and water process engineering: A comprehensive statistical review over the past decade. *J. Water Process Eng.* 35, 101241 <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101241>.
- Alfano, A., Corsuto, L., Finamore, R., Savarese, M., Ferrara, F., Falco, S., Santabarbara, G., De Rosa, M., Schiraldi, C., 2018. Valorization of olive mill wastewater by membrane processes to recover natural antioxidant compounds for cosmeceutical and nutraceutical applications or functional foods. *Antioxidants* 7, 72. <https://doi.org/10.3390/antiox7060072>.
- Annab, H., Fiol, N., Villaescusa, I., Essamri, A., 2019. A proposal for the sustainable treatment and valorisation of olive mill wastes. *J. Environ. Chem. Eng.* 7, 102803 <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.11.047>.
- Bazzarelli, F., Poerio, T., Mazzei, R., D'Agostino, N., Giorno, L., 2015. Study of OMWWs suspended solids destabilization to improve membrane processes performance. *Sep. Purif. Technol.* 149, 183–189. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.05.040>.
- Bazzarelli, F., Piacentini, E., Poerio, T., Mazzei, R., Cassano, A., Giorno, L., 2016. Advances in membrane operations for water purification and biophenols recovery/valorization from OMWWs. *J. Membr. Sci.* 497, 402–409. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.09.049>.
- BeMiller, J.N., 1986. An Introduction to Pectins: Structure and Properties, in: *Chemistry and Function of Pectins*, ACS Symposium Series. American Chemical Society, pp. 2–12. <https://doi.org/10.1021/bk-1986-0310.ch001>.
- Cao, H., Saroglu, O., Karadag, A., Diaconeasa, Z., Zoccatelli, G., Conte-Junior, C.A., Gonzalez-Aguilar, G.A., Ou, J., Bai, W., Zamarioli, C.M., de Freitas, L.A.P., Shpigelman, A., Campelo, P.H., Capanoglu, E., Hii, C.L., Jafari, S.M., Qi, Y., Liao, P., Wang, M., Zou, L., Bourke, P., Simal-Gandara, J., Xiao, J., 2021. Available technologies on improving the stability of polyphenols in food processing. *Food Front.* 2, 109–139. <https://doi.org/10.1002/ff2.65>.
- Cassano, A., Conidi, C., Giorno, L., Drioli, E., 2013. Fractionation of olive mill wastewaters by membrane separation techniques. *J. Hazard. Mater.* 248–249, 185–193. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.01.006>.
- Castro-Muñoz, R., Barragán-Huerta, B.E., Fila, V., Denis, P.C., Ruby-Figueroa, R., 2018. Current role of membrane technology: from the treatment of agro-industrial by-products up to the valorization of valuable compounds. *Waste Biomass. Valor* 9, 513–529. <https://doi.org/10.1007/s12649-017-0003-1>.
- Chen, R., Ratcliffe, L., Williams, P.A., Luo, S., Chen, J., Liu, C., 2021. The influence of pH and monovalent ions on the gelation of pectin from the fruit seeds of the creeping fig plant. *Food Hydrocoll.* 111, 106219 <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.106219>.
- Cifuentes-Cabezas, M., Carbonell-Alcaina, C., Vincent-Vela, M.C., Mendoza-Roca, J.A., Alvarez-Blanco, S., 2021. Comparison of different ultrafiltration membranes as first step for the recovery of phenolic compounds from olive-oil washing wastewater. *Process Saf. Environ. Prot.* 149, 724–734. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2021.03.035>.
- DuBois, M., Gilles, K.A., Hamilton, J.K., Rebers, P.A., Smith, F., 2002. Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances [WWW Document]. ACS Publications. <https://doi.org/10.1021/ac60111a017>.
- Frascati, D., Rubertelli, G., Arous, F., Ragini, A., Bresciani, L., Arzu, A., Pinelli, D., 2019. Valorisation of olive mill wastewater by phenolic compounds adsorption: Development and application of a procedure for adsorbent selection. *Chem. Eng. J.* 360, 124–138. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.188>.
- Galanakis, C.M., Tornberg, E., Gekas, V., 2010. A study of the recovery of the dietary fibres from olive mill wastewater and the gelling ability of the soluble fibre fraction. *LWT - Food Sci. Technol.* 43, 1009–1017. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2010.01.005>.
- Ioannou-Tfofa, L., Michael-Kordatou, I., Fattas, S.C., Eusebio, A., Ribeiro, B., Rusan, M., Amer, A.R.B., Zuraigi, S., Waismand, M., Linder, C., Wiesman, Z., Gilron, J., Fatta-Kassinos, D., 2017. Treatment efficiency and economic feasibility of biological oxidation, membrane filtration and separation processes, and advanced oxidation for the purification and valorization of olive mill wastewater. *Water Res.* 114, 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.02.020>.
- Jahangiri, M., Rahimpour, A., Nemati, S., Alimohammady, M., 2016. Recovery of polyphenols from olive mill wastewater by nanofiltration 6.
- Jurasekova, Z., Domingo, C., Garcia-Ramos, J.V., Sanchez-Cortes, S., 2014. Effect of pH on the chemical modification of quercetin and structurally related flavonoids characterized by optical (UV-visible and Raman) spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16, 12802–12811. <https://doi.org/10.1039/C4CP00864B>.
- Kanicky, J.R., Shah, D.O., 2002. Effect of degree, type, and position of unsaturation on the pKa of long-chain fatty acids. *J. Colloid Interface Sci.* 256, 201–207. <https://doi.org/10.1006/jcis.2001.8009>.
- Meng, F., Chae, S.-R., Drews, A., Kraume, M., Shin, H.-S., Yang, F., 2009. Recent advances in membrane bioreactors (MBRs): Membrane fouling and membrane material. *Water Res.* 43, 1489–1512. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.12.044>.
- Ochando-Pulido, J.M., Corpas-Martínez, J.R., Martínez-Férez, A., 2018. About two-phase olive oil washing wastewater simultaneous phenols recovery and treatment by nanofiltration. *Process Saf. Environ. Prot.* 114, 159–168. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.12.005>.
- Ochando-Pulido, J.M., Corpas-Martínez, J.R., Vellido-Pérez, J.A., Martínez-Férez, A., 2020. Optimization of polymeric nanofiltration performance for olive-oil-washing wastewater phenols recovery and reclamation. *Sep. Purif. Technol.* 236, 116261 <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116261>.
- Ochando-Pulido, Javier M., Vellido-Pérez, J.A., González-Hernández, R., Martínez-Férez, A., 2020. Optimization and modeling of two-phase olive-oil washing wastewater integral treatment and phenolic compounds recovery by novel weak-base ion exchange resins. *Sep. Purif. Technol.* 249, 117084 <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117084>.
- Perona, J.S., Botham, K.M., 2013. Olive Oil as a Functional Food: Nutritional and Health Benefits, in: Aparicio, R., Harwood, J. (Eds.), *Handbook of Olive Oil: Analysis and Properties*. Springer US, Boston, MA, pp. 677–714. https://doi.org/10.1007/978-1-4614-7777-8_18.
- Persson, T., Jönsson, A.-S., 2010. Isolation of hemicelluloses by ultrafiltration of thermomechanical pulp mill process water—Influence of operating conditions. *Chem. Eng. Res. Des.* 88, 1548–1554. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2010.04.002>.
- Pulido, J.M.O., 2016. A review on the use of membrane technology and fouling control for olive mill wastewater treatment. *Sci. Total Environ.* 563–564, 664–675. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.09.151>.
- Quast, K., 2016. The use of zeta potential to investigate the pKa of saturated fatty acids. *Adv. Powder Technol.* 27, 207–214. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2015.12.003>.
- Renard, C.M.G.C., Thibault, J.-F., 1996. Pectins in mild alkaline conditions: β -elimination and kinetics of demethylation. In: Visser, J., Voragen, A.G.J. (Eds.), *Progress in Biotechnology, Pectins and Pectinases*. Elsevier, pp. 603–608. [https://doi.org/10.1016/S0921-0423\(96\)80292-9](https://doi.org/10.1016/S0921-0423(96)80292-9).
- Russo, C., 2007. A new membrane process for the selective fractionation and total recovery of polyphenols, water and organic substances from vegetation wastes (VW). *J. Membr. Sci.* 288, 239–246. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.11.020>.
- Sánchez-Arévalo, C.M., Jimeno-Jiménez, Á., Carbonell-Alcaina, C., Vincent-Vela, M.C., Alvarez-Blanco, S., 2021. Effect of the operating conditions on a nanofiltration process to separate low-molecular-weight phenolic compounds from the sugars

- present in olive mill wastewaters. *Process Saf. Environ. Prot.* 148, 428–436. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.10.002>.
- Singelton, V.L., Rossi, J.A., 1965. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagent. *Am. J. Enol. Vitic.* 16, 144–158.
- Stoller, M., De Caprariis, B., Cicci, A., Verdone, N., Bravi, M., Chianese, A., 2013. About proper membrane process design affected by fouling by means of the analysis of measured threshold flux data. *Sep. Purif. Technol.* 114, 83–89. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.04.041>.
- Stoller, M., Ochando-Pulido, J.M., Vilardi, G., Vuppala, S., Bravi, M., Verdone, N., Palma, L.D., 2017. Technical and economic impact of photocatalysis as a pretreatment process step in olive mill wastewater treatment by membranes. *Chem. Eng. Trans.* 1171–1176. <https://doi.org/10.3303/CET1757196>.
- Tanudjaja, H.J., Hejase, C.A., Tarabara, V.V., Fane, A.G., Chew, J.W., 2019. Membrane-based separation for oily wastewater: A practical perspective. *Water Res.* 156, 347–365. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.03.021>.
- Tapia-Quiros, P., Montenegro-Landivar, M.F., Reig, M., Vecino, X., Saurina, J., Granados, M., Cortina, J.L., 2022. Integration of membrane processes for the recovery and separation of polyphenols from winery and olive mill wastes using green solvent-based processing. *J. Environ. Manag.* 307, 114555 <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.114555>.
- Thakur, B.R., Singh, R.K., Handa, A.K., Rao, M.A., 1997. Chemistry and uses of pectin — A review. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 37, 47–73. <https://doi.org/10.1080/10408399709527767>.
- Turano, E., Curcio, S., De Paola, M.G., Calabrò, V., Iorio, G., 2002. An integrated centrifugation-ultrafiltration system in the treatment of olive mill wastewater. *J. Membr. Sci.* 209, 519–531. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(02\)00369-1](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(02)00369-1).
- Volpe, M., Wüst, D., Merzari, F., Lucian, M., Andreottola, G., Kruse, A., Fiori, L., 2018. One stage olive mill waste streams valorisation via hydrothermal carbonisation. *Waste Manag.* 80, 224–234. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.09.021>.
- Wang, H., Wan, L., Chen, D., Guo, X., Liu, F., Pan, S., 2019. Unexpected gelation behavior of citrus pectin induced by monovalent cations under alkaline conditions. *Carbohydr. Polym.* 212, 51–58. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.02.012>.
- Yangui, A., Abderrabba, M., Sayari, A., 2017. Amine-modified mesoporous silica for quantitative adsorption and release of hydroxytyrosol and other phenolic compounds from olive mill wastewater. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 70, 111–118. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.10.053>.
- Zagklis, D.P., Vavouraki, A.I., Kornaros, M.E., Paraskeva, C.A., 2015. Purification of olive mill wastewater phenols through membrane filtration and resin adsorption/desorption. *J. Hazard. Mater.* 285, 69–76. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.11.038>.
- Zhang, L., Wang, P., Chen, F., Lai, S., Yu, H., Yang, H., 2019. Effects of calcium and pectin methylesterase on quality attributes and pectin morphology of jujube fruit under vacuum impregnation during storage. *Food Chem.* 289, 40–48. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.03.008>.
- Zhang, T., Kong, F., Li, X., Liu, Q., Chen, J., Guo, C., 2020. Comparison of the performance of prepared pristine and TiO₂ coated UF/NF membranes for two types of oil-in-water emulsion separation. *Chemosphere* 244, 125386. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125386>.
- Zhao, D., Lau, E., Padilla-Zakour, O.I., Moraru, C.I., 2017. Role of pectin and haze particles in membrane fouling during cold microfiltration of apple cider. *J. Food Eng.* 200, 47–58. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2016.12.020>.
- Zhen-Yu Chen, Qin Yan Zhu, David Tsang, and Huang, Y., 2000. Degradation of Green Tea Catechins in Tea Drinks [WWW Document]. ACS Publications. <https://doi.org/10.1021/jf000877h>.

supplementary material

Fouling control investigation by pH optimization during olive mill wastewater ultrafiltration

2.3 Experimental filtration procedure

The optimized operating conditions (*i.e.* TMP and the cross flow velocity (CFV)) were determined in total recycle mode. With pretreated OMW, permeate flux were measured at various TMP for CFV in the range 2-5 m.s⁻¹. Results are presented in the figure S1 below. A CFV of 5 m.s⁻¹ and a TMP of 1.5 bars were selected as these conditions allowed to obtain the highest flux before the plateau indicating a fouling establishment.

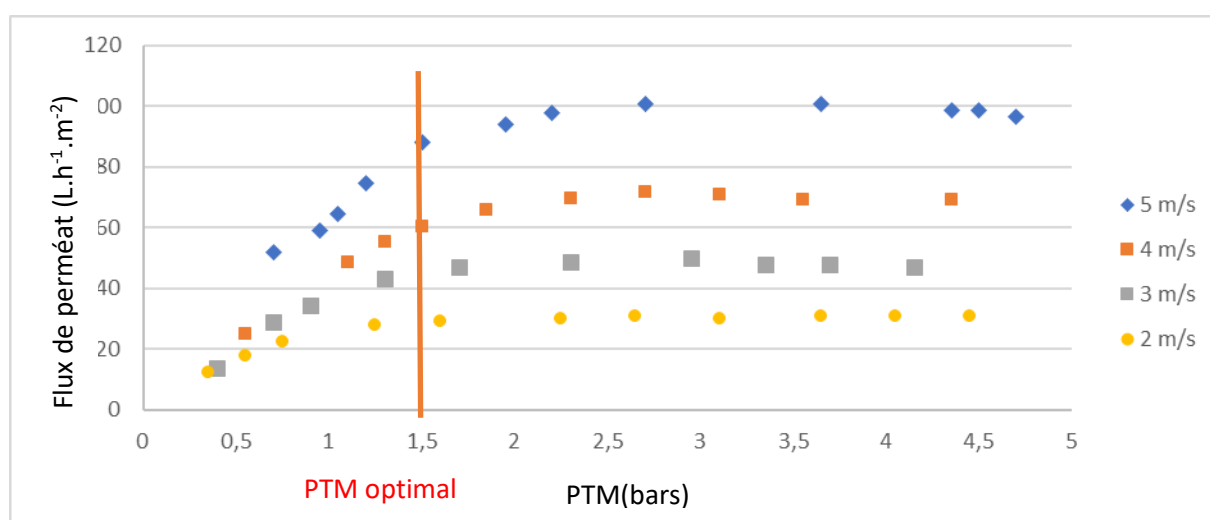


Figure S1: evolution of the permeate flux for different CFV as a function of TMP applied for UF 150 kDa (temperature=48°C for pH 2, 6 and 9)

7. Conclusion

L'ultrafiltration s'est avérée être une étape cruciale dans le processus de filtration des margines. Elle est principalement employée pour retenir les matières en suspension, les polymères glucidiques et pour les séparer des polyphénols qui seront concentrés lors des étapes suivantes par nanofiltration. L'optimisation des conditions opératoires et l'étude des phénomènes de colmatage impliqués lors de la filtration constitue l'originalité de ce chapitre. L'évaluation de l'influence du pH pendant l'UF des margines a été étudiée, en considérant la productivité et la sélectivité de l'UF comme les critères de performances essentiels.

L'acidification de l'effluent jusqu'à pH 2 est avérée efficace pour éliminer 53% de la turbidité et seulement 11,5% des polyphénols. Les flux mesurés à des pH de 6 et 9 sont stables et élevés à des valeurs d'environ 120 L.m-2.h-1 pendant 80 min, soit environ 3 fois supérieurs à ceux obtenus à un pH de 2. Le flux maximal obtenu à pH = 2 n'est que de 50 L.m-2.h-1. Un pH 6 appliqué à l'alimentation de l'UF a été considéré comme le plus approprié en raison du flux de perméat initial et de la réduction volumique obtenu avec des valeurs respectivement de 160 L.h-1.m-2 et 80%. Seulement 20 % du volume d'alimentation a pu être converti en perméat à un pH de 2 alors qu'aux deux autres pH des valeurs de 80 % ont été atteintes.

A pH = 2, la résistance hydraulique totale liée au colmatage correspond à 29 fois la résistance de la membrane alors qu'elle est d'environ 6 et 8 fois à des pH de 6 et 9 respectivement. L'étude approfondie du colmatage a permis d'identifier les principaux composés impliqués ainsi que les mécanismes mis en jeu. Les quantités de pectines mais aussi d'hémicelluloses présentes dans les margines associées à un contenu minéral important ont été identifiées comme les principaux responsables du colmatage de l'UF 150 kDa. A pH = 2, les pectines possèdent des

propriétés gélifiantes. Ce gel vient s'adsorber à la surface membranaire limitant par voie de conséquence le flux de perméat et donc la productivité de l'UF. Le pKa des fonctions carboxyliques des acides galacturoniques présent dans les pectines est d'environ 3,5. Ces fonctions sont donc sous forme protonée ce qui favorise la formation de liaisons hydrogène. De plus, le contenu élevé en Na⁺ des margines réduit les répulsions électrostatiques entre les fonctions chargées le long des chaînes de pectine, ce qui favorise une association intermoléculaire.

Ces conditions permettent d'avoir un gel de pectine compact à un pH = 2. A pH = 6, les hémicelluloses forment deux structures de tailles différentes (1097 - 462 Da), seules les petites formes d'hémicelluloses sont retrouvées dans le perméat. Une partie des hémicelluloses est impliquée dans la formation d'une couche de gâteau avec les pectines. L'ionisation des fonctions carboxyliques des pectines favorise leur solubilisation, ainsi que le passage d'une fraction à travers les pores de la membrane. Ainsi en raison d'une productivité pertinente de l'UF, d'une bonne rétention de la turbidité (98 %) et d'un fractionnement partiel des sucres (25 % de rétention) un pH de 6 a été choisi pour la suite de l'étude par rapport à un pH de 9 dont les performances de productivité étaient similaires mais les sucres étaient faiblement retenus (7%). Ce dernier pH n'a pas été choisi également car il implique l'utilisation de plus grandes quantités de solution alcaline, ce qui n'est pas justifié.

La méthodologie développée dans le présent chapitre pour évaluer le pH pertinent pour la filtration des margines couplant l'évaluation de la productivité, la sélectivité et les phénomènes du colmatage installé, pourrait être utilisée comme approche durable pour évaluer les paramètres adaptés à la récupération de composés phénoliques par procédés membranaires à partir de divers effluents alimentaires.

8. Références

- Akdemir, E.O., Ozer, A., 2009. Investigation of two ultrafiltration membranes for treatment of olive oil mill wastewater. *Desalination* 249, 660–666. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.06.035>
- Bazzarelli, F., Piacentini, E., Poerio, T., Mazzei, R., Cassano, A., Giorno, L., 2016. Advances in membrane operations for water purification and biophenols recovery/valorization from OMWWs. *Journal of Membrane Science* 497, 402–409. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.09.049>
- Bazzarelli, F., Poerio, T., Mazzei, R., D'Agostino, N., Giorno, L., 2015. Study of OMWWs suspended solids destabilization to improve membrane processes performance. *Separation and Purification Technology* 149, 183–189. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.05.040>
- Cassano, A., Conidi, C., Drioli, E., 2011. Comparison of the performance of UF membranes in olive mill wastewaters treatment. *Water Research* 45, 3197–3204. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.03.041>
- Dermeche, S., Nadour, M., Larroche, C., Moulti-Mati, F., Michaud, P., 2013. Olive mill wastes: Biochemical characterizations and valorization strategies. *Process Biochemistry* 48, 1532–1552. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2013.07.010>
- He, J., Alister-Briggs, M., Lyster, T. de, Jones, G.P., 2012. Stability and antioxidant potential of purified olive mill wastewater extracts. *Food Chemistry* 131, 1312–1321. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.09.124>
- Pulido, J.M.O., 2016. A review on the use of membrane technology and fouling control for olive mill wastewater treatment. *Science of The Total Environment* 563–564, 664–675. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.09.151>
- Russo, C., 2007. A new membrane process for the selective fractionation and total recovery of polyphenols, water and organic substances from vegetation waters (VW). *Journal of Membrane Science* 288, 239–246. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.11.020>
- Zagklis, D.P., Vavouraki, A.I., Kornaros, M.E., Paraskeva, C.A., 2015. Purification of olive mill wastewater phenols through membrane filtration and resin adsorption/desorption. *Journal of Hazardous Materials* 285, 69–76. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.11.038>

Chapitre 3:

Valorisations agro-écologiques des margines
fractionnées par ultra et nanofiltration

Chapitre 3: Valorisations agro-écologiques des margines fractionnées par ultra et nanofiltration

1. Contexte et objectif du chapitre 3

Après l'optimisation des conditions opératoires de filtration des margines par UF présentée au chapitre précédent, le fractionnement et la récupération des composés phénoliques constitue l'objectif principal de la thèse. En revanche, lors d'un tel processus, il est indispensable de vérifier que les procédés appliqués ne dénaturent pas la structure des molécules à valoriser. Durant cette étude, la NF a été employée pour récupérer sélectivement les composés phénoliques des margines, et conserver leurs propriétés biologiques afin de les valoriser ultérieurement.

La majorité des pays méditerranéens est exposée au problème de la pénurie d'eau accentuée par le changement climatique (El Hajjouji et al., 2014) . La réutilisation agricole des margines traitées pourrait être considérée comme un moyen « durable » permettant de résoudre certains problèmes tels que la pollution de cet effluent et la fertilisation chimique excessive et de donner lieu à une source d'eau à faible coût pour l'irrigation et une bio-source de contrôle des adventices (Enaime et al., 2020b; Mekki et al., 2006; Tubeileh et al., 2019). Dans cette perspective, le présent chapitre propose la valorisation intégrale des effluents des huileries au regard des besoins des terres détériorées des zones arides et semi-arides du bassin méditerranéen. Une approche intégrée a été proposée, utilisant une cascade de filtrations membranaires (UF-NF) des margines, avant valorisation de trois fractions générées (rétentat UF, Rétentat et Perméat NF) dans la pratique de la fertirrigation et le contrôle des mauvaises herbes.

2. Etude des performances de filtration de la NF 200 Da

Le perméat de l'UF a été filtré au travers d'une membrane en polyamide avec un seuil de coupure de 200 Da. Les caractéristiques de la membrane ainsi que les conditions optimisées de filtration sont indiquées dans le tableau 14. Les conditions de fonctionnement optimisées (pH, pression transmembranaire et vitesse de recirculation) ont été déterminées en mode recyclage total. Ensuite, les expériences de filtration ont été réalisées en mode concentration dans des conditions optimisées où les perméats étaient collectés dans un récipient séparé et les rétentats étaient recirculés dans le réservoir d'alimentation. Les pressions, la température, les flux de perméat et de rétentat ont été enregistrés sur un dispositif d'acquisition de données (Ecograph T, Endress +Hauser).

Le pH 6 étant défini comme le pH adéquat, les résultats de la filtration 200 Da sont présentés uniquement à ce pH.

Tableau 14 : caractéristiques de la membrane et les conditions opératoires utilisées lors de la filtration des margines

Membrane	NF 200 Da
Module	Spiralé
Matériau	Polyamide
Longueur (m)	1,016
Surface (m ²)	2,6
Référence	Suez DK
PTM (bars)	25
Température (°C)	30
Vitesse de recirculation (m.s ⁻¹)	1

L'évolution du flux de perméat en fonction du temps et de la réduction volumique (RV) à pH 6 a été présentée sur la Figure 23.

Le flux maximal initial noté J_0 lors de la filtration était d'environ $25 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ à une PTM de 25 bars. Pulido et al. (2018) et Coskun et al. (2010) ont trouvé un flux maximal correspondant à $28 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ à une PTM égale à 10 bars. Dans ces études, la conductivité initiale de l'effluent ($3.8\text{-}5 \text{ mS.cm}^{-1}$) et le prétraitement (centrifugation et oxydation de fenton) utilisé explique les différences des flux de perméation. L'utilisation de l'oxydation de fenton permet une purification de l'effluent mais aussi une dégradation des composés à haute valeur ajoutée.

L'évolution du rapport J/J_0 est très différente de ce qui a été observé au préalable pour la membrane céramique de 150 UF étudiée. Dans un premier temps, (0-5 min) la RV était inférieure à 3 %, la diminution du flux de perméat était assez immédiate avec un flux passant de 25 à $18 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$. Au-delà de 8 min (RV = 3%), la diminution du flux est plutôt linéaire et rapide jusqu'à atteindre une RV de 80 %. Le flux de perméation à ce niveau de concentration est de l'ordre de $2 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$. La même évolution de flux a été retrouvée par Pulido et al. (2017). Cette évolution a été attribuée à la polarisation de concentration initialement développée au voisinage de la couche limite de la membrane de NF, résultant de l'accumulation rapide de solutés près de la couche active. Il faut bien souligner que la nature de l'effluent conditionne la stabilité de la filtration. Les margines sont caractérisées par une salinité élevée (Belaqziz et al., 2016; Hanifi and Hadrami, 2008). Cette forte concentration en sels est fortement suspectée dans ce déclin rapide du flux de perméat de la NF 200 Da. Malgré le seuil de coupure de la NF encore relativement élevé par rapport à la masse molaire des sels en présence, les membranes de NF sont capables de retenir les sels. La membrane utilisée pour cette étude possède une faible rétention théorique en sels (10 à 40 % en fonction de la concentration en NaCl dans la solution à traiter et des conditions opératoires). Lors de l'opération de filtration, les concentrations les plus importantes se trouvent dans le rétentat. Il y a donc un phénomène allant à l'encontre de la PTM efficace appliquée et en conséquent, une fluctuation de flux de perméation. La charge de la surface membranaire peut être ajoutée aux phénomènes liés au déclin du flux de perméation.

Il a été démontré que la surface de la membrane est dotée de charges qui dépendent strictement du pH d'alimentation, ainsi que du type et de la concentration des électrolytes ; un comportement amphotère est également fréquemment observé pour une large classe de membranes polymériques (Bandini et al., 2005).

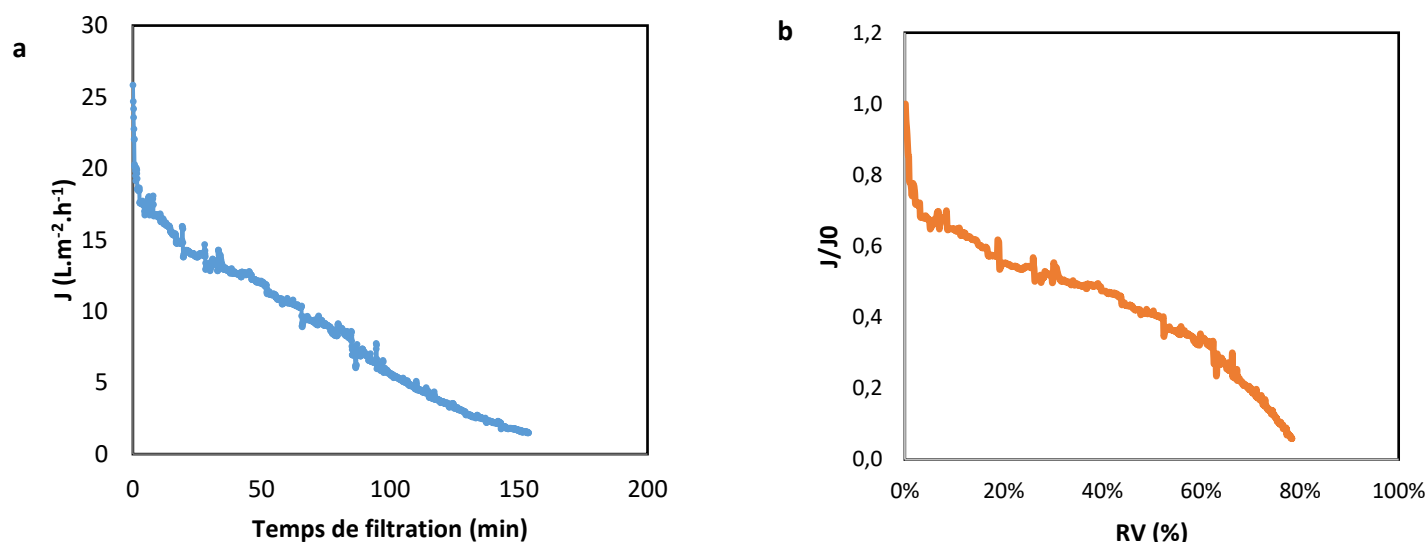


Figure 23 : Évolution du flux de perméat J de la 200 Da en fonction a) du temps et b) du flux relatif J/J_0 en fonction de la réduction volumique (RV) (température = 30 °C; pression transmembranaire = 25 bars; vitesse de circulation = 1 m.s⁻¹).

L'étude des résistances hydrauliques a permis de déterminer que la résistance globale au transfert est de $6,0.9.10^{15} \text{ m}^{-1}$ en fin de filtration (RV = 80 %). Cette résistance hydraulique est constituée à 99,5 % de colmatages réversibles (éliminé après lavage chimique), et 0.5% des résistances liées au colmatage irréversible.

Les compositions chimiques des fractions générées par la chaîne de procédés UF-NF sont présentées dans le tableau 15 ci-après.

La filtration 200 Da permet d'augmenter les taux de rétention de la matière sèche au-delà de 92 % garantissant ainsi des concentrations importantes dans les rétentats 200 Da. La quantité de matière sèche dans le rétentat NF est alors de 179.2 g.L^{-1} pour une RV de 80 %. Cette concentration est importante et explique aisément la forte diminution du flux en fin de filtration par un dépôt de solutés à la surface de la membrane.

La filtration par la membrane de 200 Da a permis la rétention de 88% des sels. Lors des filtrations, les sels se concentrent dans le rétentat de 23.3 à 89.8 g.L^{-1} .

Tableau 15 : Composition chimique des fractions de margines générées par UF-NF.

Paramètres	Unité	Alimentation	Rétentat UF	Rétentat NF	Perméat NF
Matière sèche (MS)	g.L^{-1}	123.3 ± 3.2	83.4 ± 3.9	179.2 ± 3.6	9.2 ± 0.8
Matière minéral (MM)	g.L^{-1}	37.6 ± 0.3	23.3 ± 1.8	89.8 ± 2.8	4.2 ± 0.8
Sucres totaux (ST)	g.L^{-1}	6.5 ± 0.6	7.8 ± 0.3	8.9 ± 0.1	1.26 ± 0.06
Polyphenols totaux (PPT)	g.L^{-1}	4.2 ± 0.2	2.4 ± 0.1	5.6 ± 0.1	1.02 ± 0.05
K	mg.L^{-1}	6168 ± 84	6113 ± 79	13232 ± 135	911 ± 15
P	mg.L^{-1}	516 ± 9	510 ± 11	1114 ± 14	67 ± 5
Ca	mg.L^{-1}	250 ± 5	328 ± 4	521 ± 7	17.7 ± 0.6
Mg	mg.L^{-1}	191 ± 3	186 ± 2	438 ± 6	4.4 ± 0.3
Fe	mg.L^{-1}	49 ± 1	54.4 ± 0.6	105 ± 1	<1

Les polyphénols sont davantage retenus avec la membrane 200 Da. Le taux de rétention est de 75 % et permet d'obtenir une concentration globale en polyphénols de $5.6 \text{ g}_{\text{eq AG}}.\text{L}^{-1}$ dans le rétentat NF. D'après les données de caractérisation des margines fractionnées par UF-NF de l'année 2019, le processus membranaire UF-NF utilisé permet la rétention de 64 % de

l'hydroxytyrosol ce qui représente 50 % des polyphénols totaux. La valorisation de ces composés à haute valeur ajoutée sera discutée par la suite de ce chapitre.

3. Valorisation des fractions générées par UF-NF des margines

Pour répondre à cet objectif, des analyses détaillées sur les trois fractions générées (rétentat UF, rétentat et perméat NF) ont été réalisées et selon cette composition une voie de valorisation a été étudiée (tableau 15). Le rétentat NF est considéré comme le plus concentré en sels avec une quantité égale à 89.8 g.kg^{-1} ainsi qu'en polyphénols totaux avec une concentration de 5.6 g.kg^{-1} , ces deux caractéristiques sont critiques pour les espèces végétales. L'exposition de celles-ci dans ces conditions engendre la production de substances qui sont capables de réduire le stress appliqué. L'activité photosynthétique et la production de la biomasse sont les activités végétales qui sont le plus souvent influencées.

Dans un premier temps, des essais sur l'effet des fractions générées par le processus de filtration membranaire UF-NF sur le cresson a été réalisé (Figure 24). Cette espèce a été choisie pour sa germination rapide. Après 48 h, le développement de la partie racinaire est abouti. Ce test a pour objectif de déduire les dilutions à utiliser pour chaque fraction ainsi que l'effet de l'application sur la germination et l'élongation racinaire.

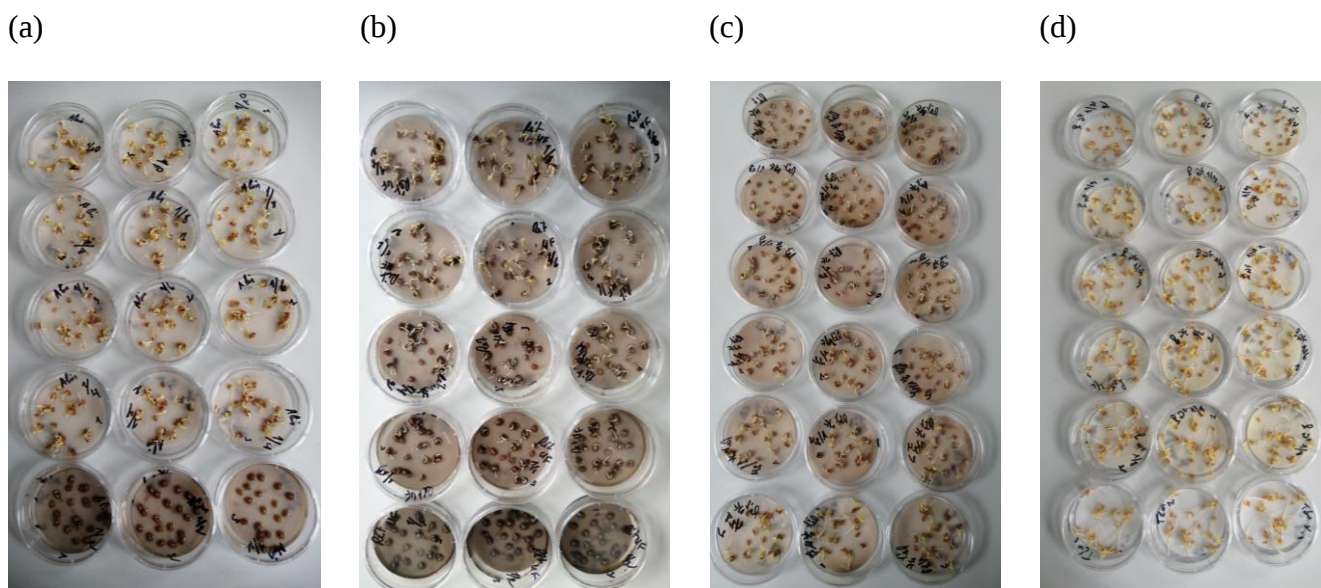


Figure 24 : essais préliminaires des fractions générées après UF-NF des margines sur la germination de cresson in vitro (a) Alimentation, (b) Rétentat UF, (c) Rétentat NF, (d) Perméat NF.

Ensuite, l'objectif est d'étudier l'effet phytotoxique du rétentat NF sur diverses plantes de culture afin de l'utiliser comme un bioherbicide. Deux plantes sont testées in vivo dans des pots de culture : le maïs et le lin. Le maïs est une plante résistante classée parmi les monocotylédones tandis que le lin est classé dans la famille des dicotylédones. Les principaux éléments analysés sont les pigments chlorophylliens, l'activité photosynthétique, les protéines et l'activité enzymatique GST (Glutathion-S-transférases) impliquée dans les réactions de détoxification des herbicides. L'ensemble de ces paramètres permet d'interpréter la réponse de ces plantes étudiées et de comprendre les mécanismes d'action de ce bioherbicide issu de l'oléiculture.

L'application du rétentat NF comme bioherbicide est ensuite étudiée sur des plantes adventices qui ont la capacité de résister à des conditions extrêmes. Une étude bibliographique a été effectuée pour déterminer les plantes les plus abondantes et les plus nuisibles aux cultures du bassin méditerranéen (Luzuriaga and Escudero, 2005). La sélection des plantes adventices a été

complétée par une discussion avec le pôle GESTAD de l'INRAE de Dijon. *Sinapsis arvensis* (moutarde des champs) a été choisi pour la réalisation des tests in vitro.

L'application du rétentat d'UF et du perméat de NF dans une perspective de fertirrigation / irrigation a été étudiée. A cet égard, une étude en pots de culture a été réalisée sur le maïs. La mesure de la croissance et de la concentration en pigments chloroplastiques des plantules sous traitement a été réalisée. L'ensemble des résultats sont soumis au journal science of the total environment dans un article intitulé « Investigation of the agroecological application of Olive mill Wastewater fractions from the Ultrafiltration-Nanofiltration process »

4. Résultats

Investigation of the agroecological application of Olive mill Wastewater fractions from the Ultrafiltration-Nanofiltration process

Chaima. Saf^{1, 2}, Laurence. Gondet², Maud. Villain-Gambier², Majdouline. Belaqqiz³,
Dominique. Trebouet², Naaila. Ouazzani^{1,4}

¹Laboratory of Water, Biodiversity and Climate Change, Cadi Ayyad University, Marrakech, Morocco

²Université de Strasbourg, CNRS, UMR 7178, F-67000, Strasbourg, France

³Cité de l'innovation de Marrakech, Université Cadi Ayyad , Marrakech Maroc

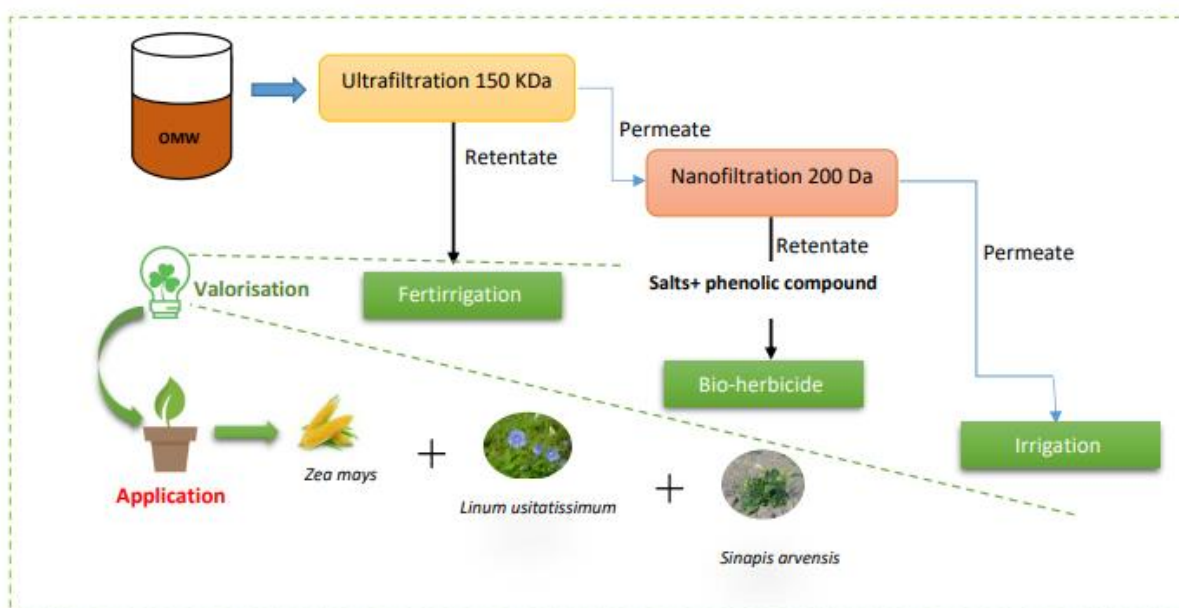
⁴National Center for Studies and Research on Water and Energy (CNEREE), Cadi Ayyad University, Marrakech, Morocco

Corresponding author:

Laurence Gondet

Email: gondet@unistra.fr

Graphical abstract



Abstract

Weed control has always been considered one of the main challenges of crop production systems. The agricultural application of olive mill wastewater (OMW) represents an innovative tool for weed control. In this context, an integrated study on the agroecological application of OMW from the ultrafiltration (UF)-nanofiltration (NF) process was performed. This process has generated three fractions: UF retentate and NF permeate investigated for their fertilizing potential and NF retentate was studied for its phytotoxicity. The herbicidal properties of the NF retentate fraction on two crops (maize and flax) were evaluated on the shoot and root growth, and chloroplast pigments content. In addition, the induced defense response was investigated by analysing the activity of the major detoxification enzyme glutathione-S-transferase (GST), and by measuring the biosynthesis of polyphenols involved in the antioxidative response. Biomass, height, and chloroplast pigment decreased progressively with increasing NF retentate concentration. Conversely, an increase in GST activity and polyphenol concentration was noted. According to these results, OMW can induce oxidative stress on maize and flax seedlings, triggering a defense response through GST activation. On the other hand, preliminary *in vitro* tests on the bioherbicidal effect of the NF retentate fraction on one common weed (*Sinapis arvensis*) were carried out. No germination was noted even with the lowest dilution applied. Furthermore, the integrated process proposed for the treatment of OMW is an effective method to decrease its concentration of phenolic compounds and salts, and thus reduce its phytotoxicity. Indeed, a significant increase in maize growth was noted with the UF retentate and NF permeate treatments. These two fractions could be considered as an attractive and promising organic fertilizer for degraded agricultural soils.

Keywords: olive mill wastewater, membrane filtration, phenolic compounds, bioherbicide, fertigation

1. Introduction

Weed control is a challenging process during crop culture. The increase in herbicide-resistant weeds is reducing crop productivity and new eco-friendly methods are needed to control weeds (Duke, 2012). Integrated management, including bioherbicide application, is an emerging method for weed control in sustainable agriculture. Plant extracts were extensively used as bioherbicides to control weed populations, inhibiting weed germination and growth (Radhakrishnan et al., 2018). Olive mill wastewater (OMW) could be another promising material for weed control (Mekki et al., 2013). OMW include water from the olive milling process, which exhibits polluting properties due to its content of organic compounds (Tubeileh and Souikane, 2020). In addition, this by product is toxic to microorganisms and plants due to its high content of phenolic compounds, long-chain fatty acids, low pH and salts (Mekki et al., 2006; Pierantozzi et al., 2013). Phenolic compounds, regarded as allelochemicals, interfere with several of the physiological functions associated with seed germination and seedling growth (Duke, 2012). According to Li et al. (2010), phenolic allelochemicals could inhibit plant root elongation, cell division, alter cell ultrastructure and the development of the whole plant. Moreover, several studies have shown the allelopathic effects of caffeic acid derivatives in *Helichrysum stoechas* and *Bellis perennis* (Gourguillon et al., 2022; Scognamiglio et al., 2012). Pinho et al. (2017) investigated the influence of monomeric phenolic compounds on phytotoxicity by measuring the watercress germination index (GI). Comparing caffeic and p-coumaric acids, the authors reported that caffeic acid was non-phytotoxic at all concentrations tested, while p-coumaric acid reduced GI. Furthermore, hydroxytyrosol and tyrosol are the most abundant phenols in OMW (Greco et al., 2006). The increase of these monomeric phenolic compounds led to significant phytotoxicity in germination tests with maize, tomato, watermelon, sorghum, and cress seeds (Enaïme et al., 2020; Greco et al., 2006; Isidori et al.,

2005). In addition to phenolic compounds, Salt concentration is also known to be toxic due to the direct effects of Na⁺ and Cl⁻ ions and their osmotic effect (Parida and Das, 2005). Moroccan OMW was characterized by high salinity (Belaqziz et al., 2016; Hanifi and Hadrami, 2008), due to salt addition to preserving olives during the milling process.

Furthermore, most olive oil produced in the Mediterranean region faces severe and prolonged water scarcity episodes (El Hajjouji et al., 2014). As a result, the need for efficient treatment and reuse of OMW is crucial. The development of suitable strategies for OMW management has been urgently emphasized in the last decades, especially in Mediterranean countries. Various treatment methods have been studied to find adequate solutions: physical-chemical methods (ozonation, coagulation, ultrafiltration, electrochemical oxidation, adsorption), biological treatments (aerobic or anaerobic digestion, fungal/enzymatic treatments), and composting (Haddad et al., 2021; Mseddi et al., 2016).

In addition, soils in arid and semi-arid regions in the Mediterranean area have low microbial activity, nutrient availability, and organic matter (OM) content (Yaakoubi et al., 2010). OMW represents a relevant source of plant nutrients. The inclusion of OMW in the soil can encourage microbiological activity. In this regard, several researchers have investigated the application of OMW for agricultural purposes (Dakhli et al., 2021; Enaïme et al., 2020; Ioannou-Ttofa et al., 2017; Tubeileh and Souikane, 2020).. This application was supported by significant qualitative and quantitative differences in stress indicators such as phenolics, peroxidases, and chlorophyll levels observed between raw and treated OMW.

As the Mediterranean basin countries, Moroccan olive agriculture has attracted unprecedented interest in last recent years, covering more than 65% of the Moroccan tree area. This agricultural sector is expanding rapidly, thanks to the new strategy “Generation Green 2020-2030” which aims to consolidate the achievements of the “Green Morocco Plan” (Ministère de l’agriculture,

2020). The basis of this strategy is the implementation of resilient and eco-efficient agriculture, through doubling water efficiency, conservation of agricultural soils, and support for farmers in the transition to renewable energy (Dziedzic et al., 2022). Agricultural reuse of treated OMW could be considered a cost-effective way to solve problems related to OMW pollution, including replacing chemical fertilization, a low-cost water source for irrigation, and a bio-source of weed control. In this perspective, the present study proposes the integral valorization of OMW regarding the needs of the deteriorated lands of the arid and semi-arid zones of the Mediterranean basin, especially in Morocco. An integrated approach was proposed using membrane filtration treatment of OMW (UF-NF) before its exploitation in fertigation practice and weed control. The aim was first to study the phytotoxicity of NF retentate on two crops: maize (*Zea mays*) and flax (*Linum usitatissimum*), and examine the effect on (i) seed germination, (ii) plant growth, and (iii) chloroplast pigment Contents. Secondly, evaluate the bioherbicidal properties of NF retentate fraction (NFR) on wild mustard (*Sinapis arvensis*) seed germination. This species is an aggressive weed indigenous throughout most of the Mediterranean area, able to colonize all agricultural systems (Luzuriaga and Escudero, 2005). Finally, highlight the fertilizer potential of UF retentate and NF permeate fractions depleted in phenolic compounds and salts on maize growth.

2. Materials and methods

2.1. Feed samples

The raw OMW used in the present study was collected from a semi-modern unit located in the province of Marrakech (Morocco) which used a three-phase centrifugation process. A physicochemical characterization of the initial OMW was reported in **Table 1**.

Table 1

Main qualitative characteristics of raw OMW samples (mean values)

Parameters	Units	Value
pH		4.54±0.01
Electrical Conductivity	mS.cm ⁻¹	16.17±0.04
Total dry matter	g.L ⁻¹	80.57±3.77
Mineral matter	g.L ⁻¹	17.27± 2.35
Suspended matter	g.L ⁻¹	14.40±2.13
COD*	g.L ⁻¹	192.85±12.16
Total phosphorus	g.L ⁻¹	2.07±0.03
Orthophosphate	g.L ⁻¹	0.31±0.01
Nitrite	g.L ⁻¹	0.21±0.01
Ammonia nitrogen	g.L ⁻¹	0.20±0.09
Total polyphenols	g.L ⁻¹	5.63±0.03
Total sugars	g.L ⁻¹	10.25±1.19

*COD (Chemical oxygen demand)

2.2. Experimental set up and procedure

The valorization process of the fractions generated after filtration of OMW by UF-NF adopted was developed in **fig.1**. The chosen pre-treatment was based on the acidification of OMW until the isoelectric point of OMW reaching to destabilize the particles and promote their, aggregation before their elimination by decantation (Bazzarelli et al., 2015). The isoelectric point was obtained at a pH 2 with addition of 8 mL.L⁻¹ of sulfuric acid (95-98% purity) (Alfano et al., 2018; Frascari et al., 2019). After 3 h of decantation, OMW were filtered through a 5 µm porosity filter. Based on a previous study, the influence of pre-treated OMW pH on membrane system productivity, selectivity and fouling establishment revealed that the most relevant pH was around 6 (Saf et al., 2022). Therefore, 5M NaOH solution was used to elevate the OMW pH. A stainless steel pilot scale UF-NF system with a feed tank capacity of 70 L was used (Firmus, France). The OMW was filtered with a 150 kDa UF ceramic membrane.

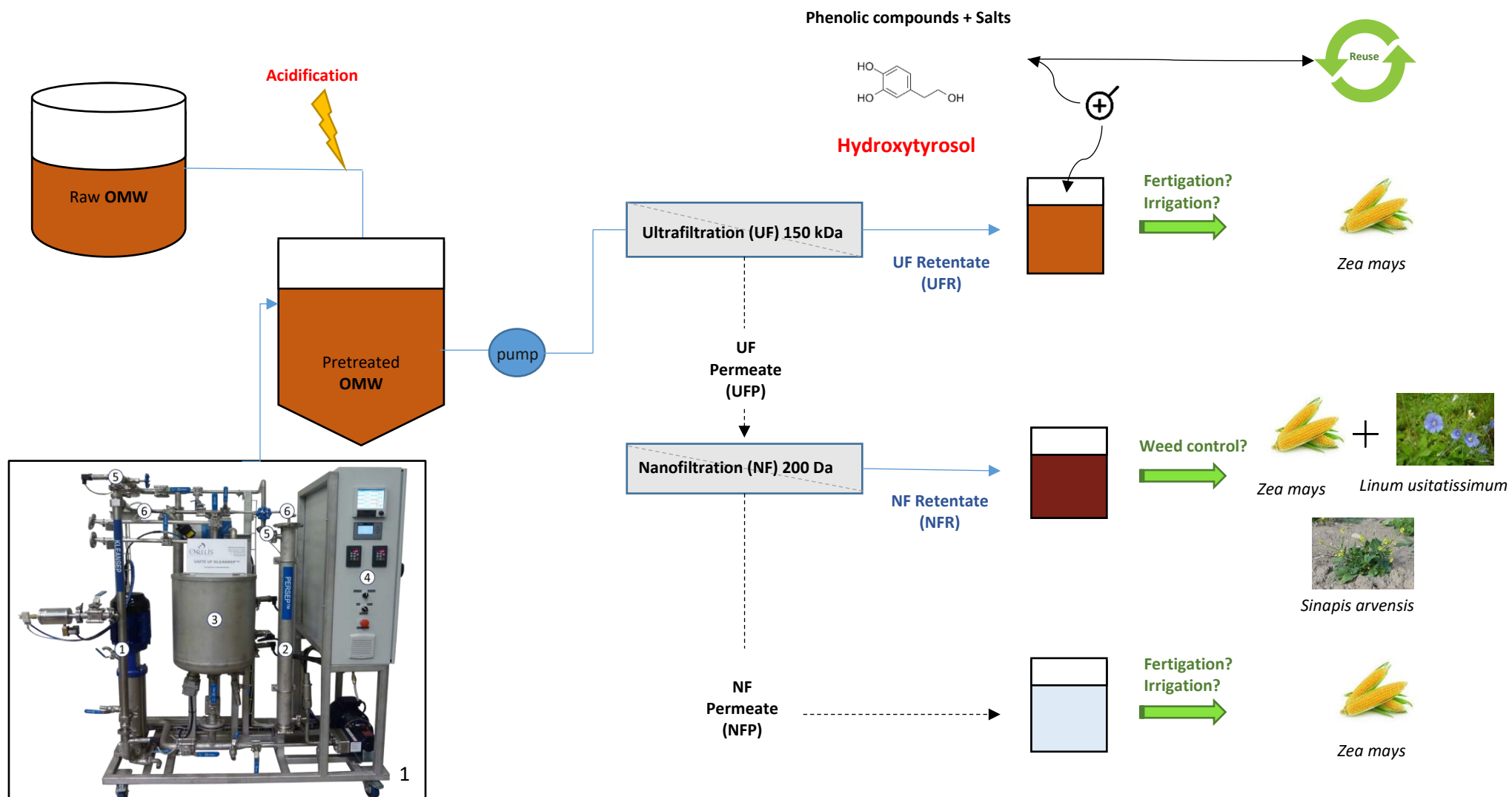


Fig. 1: Ultrafiltration-Nanofiltration process studied for the agricultural valorization of OMW fractions. Filtration pilot; 1) ceramic module, 2) organic module, 3) feed tank, 4) control unit, 5) retentate and 6) permeate.

The UF permeate was then filtered through a polyamide membrane with molecular weight cut-off of 200 Da. The membranes characteristics as well as optimized conditions of filtration were indicated in **Table 2**. Optimized operating conditions (*i.e.*, pH, transmembrane pressure, and cross-flow velocity) were determined in total recycling mode. Then, the filtration experiments were carried out in concentration mode under optimized conditions where permeates were collected in a separate container and retentates were recirculated in the feed tank. Pressures, temperature, permeate and retentate flows were recorded on a data acquisition device (Ecograph T, Endress +Hauser). Three fractions were generated: UF retentate (UFR), NF retentate (NFR) and NF permeate (NFP) at the output of UF-NF system. The putative agricultural applications of the fractions generated were tested after their characterization (**Table 3**).

Table 2

Characteristics of the membrane and conditions of filtration.

Membrane type	UF 150 kDa	NF 200 Da
Module type	Ceramic tubular	Spiral wound
Membrane material	TiO ₂ -ZrO ₂	Polyamide
Number of channels	19	-
Length (m)	1.178	1.016
External diameter (mm)	25	61
Hydraulic diameter	3.5	19
Membrane Area (m ²)	0.24	2.6
Supplier	Orelis Kleansep TM	Suez DK
TMP (bars)	1.5	25
Temperature (°C)	30	30
Cross flow velocity (m.s ⁻¹)	5	1

2.3. Analytical methods

During the filtration assays, samples were collected from the feed, permeate, and retentate of both UF and NF. Dry matter (DM), mineral matter (MM), total polyphenols (TPP) and total sugars (TS) concentrations were assessed on each sample. Analyses were carried out in triplicate.

For DM concentration, sample was dried in an oven at 40°C until constant weight. MM concentration was determined by weight after 2h at 550°C. Quantification of TPP concentration in gallic acid equivalent was carried out using the Folin-Ciocalteu method (Singleton *et al.*, 1999). TS concentration was analyzed by the colorimetric method described by Dubois *et al.* (1956).

Table 3

Chemical composition of the treated OMW fractions provided for the agronomic potential use experiments.

Parameters	Units	Feed	UF retentate	NF retentate	NF permeate
Total dry matter (DM)	g.L ⁻¹	123.3±3.2	83.4±3.9	179.2±3.6	9.2±0.8
Mineral matter (MM)	g.L ⁻¹	37.6±0.3	23.3±1.8	89.8±2.8	4.2±0.8
Total sugars (TS)	g.L ⁻¹	6.5±0.6	7.8±0.3	8.9±0.1	1.26±0.06
Total polyphenols (TPP)	g.L ⁻¹	4.2±0.2	2.4±0.1	5.6±0.1	1.02±0.05
K	mg.L ⁻¹	6168±84	6113±79	13232±135	911±15
P	mg.L ⁻¹	516±9	510±11	1114±14	67±5
Ca	mg.L ⁻¹	250±5	328±4	521±7	17.7±0.6
Mg	mg.L ⁻¹	191±3	186±2	438±6	4.4±0.3
Fe	mg.L ⁻¹	49±1	54.4±0.6	105±1	<1

2.4. Plant culture and treatments

2.4.1. Maize and flax culture

Tests were performed in plastic pots (8cm × 6cm × 6.5). Each pot was filled with 30 g of soil; Hawita potting soil (HAWITA Gruppe GmbH, Germany) was used for phytotoxicity, irrigation and fertilization assessment. The soil was composed of blond peat, brown peat, volcanic clay, perlite, Organic matter 40%, Nitrogen (N) 0.2% and pH: 6.1. Two plant species were tested: maize (*Zea mays*) and common flax (*Linum usitatissimum*). Each pot was watering with 120 ml of solution. The pots were incubated at 21±1 °C. The crop experiment was conducted in a randomized complete block design with three replications (n = 9).

2.4.2 *In vitro* Culture of wild mustard and flax

In vitro cultures were investigated according to (Smykalova et al., 2010) on wild mustard (GESTAD, INRAE de Dijon) and flax (semences du Puy-France). Seeds were sterilized by continuous stirring in 70% ethanol for 2 minutes, and then in a commercial bleach solution with 5% active chlorine and 0.1% (v/v) Tween 20 for 5 minutes. Seeds were washed three times with sterile distilled water for 2 minutes. Germinated seedlings were cultured on MS medium including vitamins (Murashige and Skoog, 1968 (Duchefa biochimie, The Netherlands), supplemented with 20 g/l of sucrose and 8 g/l of agar (Sigma–Aldrich), pH 5.8. After autoclaving (121°C, 30 min), the medium was distributed in sterile trays (100 mL / tray). 20 seeds were sown / tray and were incubated at 25 °C/16-h day and 8-h night cycle, for 15 days. It should be noted that only the measurement of growth was performed for the flax and wild mustard seedlings *in vitro* test flax because of the low quantity of material obtained.

2.4.3. OMW fractions preparation and treatment

Experiments were carried out with OMW fractions (**Table 4**): in experiment 1, four dilutions were used for fertigation and irrigation investigation. Murashige and Skoog solution (MS) (solution enriched in the nutrient of inorganic salts, vitamins) used as a control to highlight the fertilizer properties of UF retentate and NF permeate), UF retentate (dilution 1/4 and 1/8), NF permeate (dilution 1/2 and 1/6).

The second experiment *in vivo* was developed on maize (*Zea mays*) and flax (*Linum usitatissimum*), to evaluate the phytotoxicity of NF retentate (distilled water, NFR 1/20, 1/15, 1/10), the phytotoxicity index (PI) of NF retentate extract was calculated according to Rusan et al. (2015). PI was estimated based on root elongation of both species according to the following equation:

$$PI = 1 - \frac{RLT}{RLC} \quad (1)$$

RLT is the root length in the treated seeds and RLC is the root length in the control seedlings.

A preliminary *in vitro* test was used to highlight the NFR bioherbicidal properties on fields of mustard (*Sinapis arvensis*) and flax (distilled water, NFR 1/75, 1/100, 1/125). The test aims to eliminate adsorption phenomena resulting from the different components presents in soil used for *in vivo* tests.

Table 4

Experiments and dilutions overview

Fraction	Dilution	Target plant species
UF retentate	1/ 4 and 1/8	Maize
NF retentate	1/ 20, 1/15 and 1/10	Maize and Flax

	1/125, 1/100, 1/75 and 1/50	Flax and Wild mustard (grown <i>in vitro</i>)
NF permeate	1/2 and 1/ 6	Maize

2.4.4. Growth assessment

The root and shoot length of seedlings was measured after 10 days of culture. The shoot length was measured from the base of the primary leaf to the base of the hypocotyl and the average shoot length was expressed in centimeters (cm). The shoot and root length was measured from the tip of the primary root to the base of the hypocotyl, and the mean root length was expressed in cm.

2.4.5. Chlorophyll and carotenoid content

1 g of fresh leaf material was ground with 3 ml extraction buffer (Tris HCl 0.01M pH 7.4/ MgCl₂ 0.01M/ Sucrose 0.4M), then centrifuged for 5min at 5500 rpm, the pellet was suspended in 3 ml of buffer. A second centrifugation was performed and the pellet was preserved in 2 ml of acetone 80%. Chloroplast pigments (chlorophyll a, b and carotenoids) were quantified by spectrophotometry using predetermined extinction coefficients (Lichtenthaler and Buschmann, 2001).

2.4.6. Protein content

The amount of protein was determined according to the Bradford assay method: 1 g of fresh material was ground with sand using an extraction buffer (0.1 M Tris HCl pH 7.1), the extract was centrifuged at 10000 rpm for 10 minutes. 2.0 mL of Bradford stain (BIO-RAD) was added and the samples were incubated for 5 minutes in the dark. Absorbance was observed at 595 nm. Protein concentration was calculated using a Bovine serum albumin (BSA) standard curve.

2.4.7. Determination of total phenols

The total phenolic (TPP) content of maize and flax seedlings was quantified using a modified (Bhatt et al., 2017) method. Powdered shoots and roots samples (100 mg) were extracted twice with methanol: water (80:20, v/v) and centrifuged at 10000 g for 20 min at 4°C. Quantification of TPP concentration in gallic acid was carried out using the Folin-Ciocalteu method.

2.4.8. GST activity

Glutathione-S-transferase activity in the protein extract was determined using 1-chloro-2,4-dinitrobenzene (CDNB) complexation with GSH at 340 nm (ϵ of complex = $9.6 \text{ mM}^{-1}\text{cm}^{-1}$) for 30s (Sousa et al., 2021). The assay was carried out in a total volume of 3 mL of the reaction medium containing 0.1 M Tris HCl (pH 7.7), 1 mM reduced glutathione (GSH), 1 mM CDNB and 100 μl protein extract.

2.4.9. Data analysis

Data were analysed by one way ANOVA. When the ratio F was significant, a comparison of multiple means was performed using Tukey's multiple range test (0.05 probability level). Statistical analyses were performed using IBM SPSS Statistics Version 22.

3. Results

3.1. UF-NF process

An integrated approach was applied using an OMW pre-treatment step followed by a UF-NF process to reuse the effluent in agriculture. As shown previously in **Table 3**, large amounts of DM were removed from the raw OMW after UF-NF filtration. After acidification, pre-treatment, phenolic compounds (TPP) and salt content (MM) in the feed tank were 4.2 and 37.6 g.L⁻¹, respectively. These amounts were reduced at the output of the UF-NF system, the PPT and MM content was 1.02 and 4.2 g.L⁻¹, respectively. Regarding nutrient levels (*i.e.*, P and K), the amount of potassium and phosphorus was 6.1 and 0.5 g.L⁻¹ in the feed. At the system output, this concentration was 0.9 and 0.067 g.L⁻¹ for K and P respectively. The amount of salt and phenolic compounds were used to predict the valorization pathway for each fraction. This system allowed the NF permeate to be reused mainly for irrigation purposes, while the UF retentate can be used as a bio-fertilizer and the NF retentate can be applied in weed control due to their high concentration of salts and TPP.

3.2. Phytotoxic effect of NF retentate on maize and flax

To investigate the benefits of our filtration system on the agronomic potential use of OMW, the effects of NF retentate were first studied on two crops. The experiment was carried out on both maize and flax seedlings with three dilutions of NF retentate (1/20, 1/15, and 1/10). The results were expressed as equivalent of polyphenols content in each dilution of NF retentate (0.3, 0.4, and 0.6 g.L⁻¹ respectively). The germination rate for both species was not significantly affected by all the dilutions tested: it was similar to the control and was between 100 and 86 %. However, the application of NF retentate dilutions resulted in a significant growth inhibition for both species studied, especially high for root growth (**fig.2** and **fig.3a**). The dose-effect relationship

due to the application of NF retentate dilutions 1/20, 1/15 and 1/10 on maize seedlings revealed a reduction of 16, 46 and 69% of the shoot length, respectively, when compared to the control. Root elongation was even highly inhibited by NF retentate: the three dilutions 1/20, 1/15, and 1/10 exhibited 50, 64 and 78 % of root growth inhibition when compared to the control. On the other hand, shoot growth measurements of flax seedlings showed that the difference was not significant between the control and 1/20 and 1/15 dilutions. In fact, a reduction of 50% of the shoot height was obtained with 1/10 treatment. Flax root growth showed an immediate decline after the application of 1/20 treatment, while the root response was at a steady state with 1/15 and 1/10 dilutions. Unlike flax, root growth of maize seedlings was significantly influenced by increasing the concentration of the tested extract.

The fresh weight (**fig.3b**) decreased to the same extent than growth upon the dilutions applied. As compared with the control, the seedlings weight was negatively affected, 50 % of root weight was inhibited for maize after the treatment with NF retentate 1/20 dilution, while it reached 27 % for flax plant. Moreover, PI revealed the significant resistance of flax towards the tested dilutions, corresponding to TPP concentration higher than 0.3 g. L⁻¹ (**Fig.3c**). The observed trends confirm the previous results where the lowest PI value (0.57) was obtained with 1/15 dilution on flax and the highest PI value found was 0.67 for 1/10, while for maize seedlings, the values found were higher: 0.59, 0.73, and 0.83 were determined for 1/20, 1/15, and 1/10 dilutions respectively.

The photosynthetic pigments concentrations were also influenced by the treatment with NF retentate dilutions in flax and maize. A dose-response relation was observed between increasing the TPP concentration in the NFR fraction and the reduction of chlorophylls and carotenoids concentrations (**Table 5**). Seedlings treated with 1/10 NFR dilution revealed higher loss of the photosynthetic pigments in their leaves when compared with seedlings treated with 1/20 dilution for both crops. The results on chloroplast pigments reflected the same trend as growth

and PI results. Indeed, the effect of NFR was more significant for maize seedlings: 60, 72, and 95% of chloroplast content inhibition was obtained after treatment of seedlings with the dilutions 1/20, 1/15, and 1/10 respectively compared to the control, while the values for the same dilutions treatments are 41, 47, and 73% for flax seedlings.



Fig .2 *in vivo* test trays of (a) maize and (b) flax seedlings treated with NF retentate dilutions: control (distilled water), 1/20 (0.3 g.L⁻¹TPP) NF retentate, 1/15 (0.4 g.L⁻¹TPP) NF retentate and 1/10 (0.6 g.L⁻¹TPP) NF retentate . Bar = 2 cm.

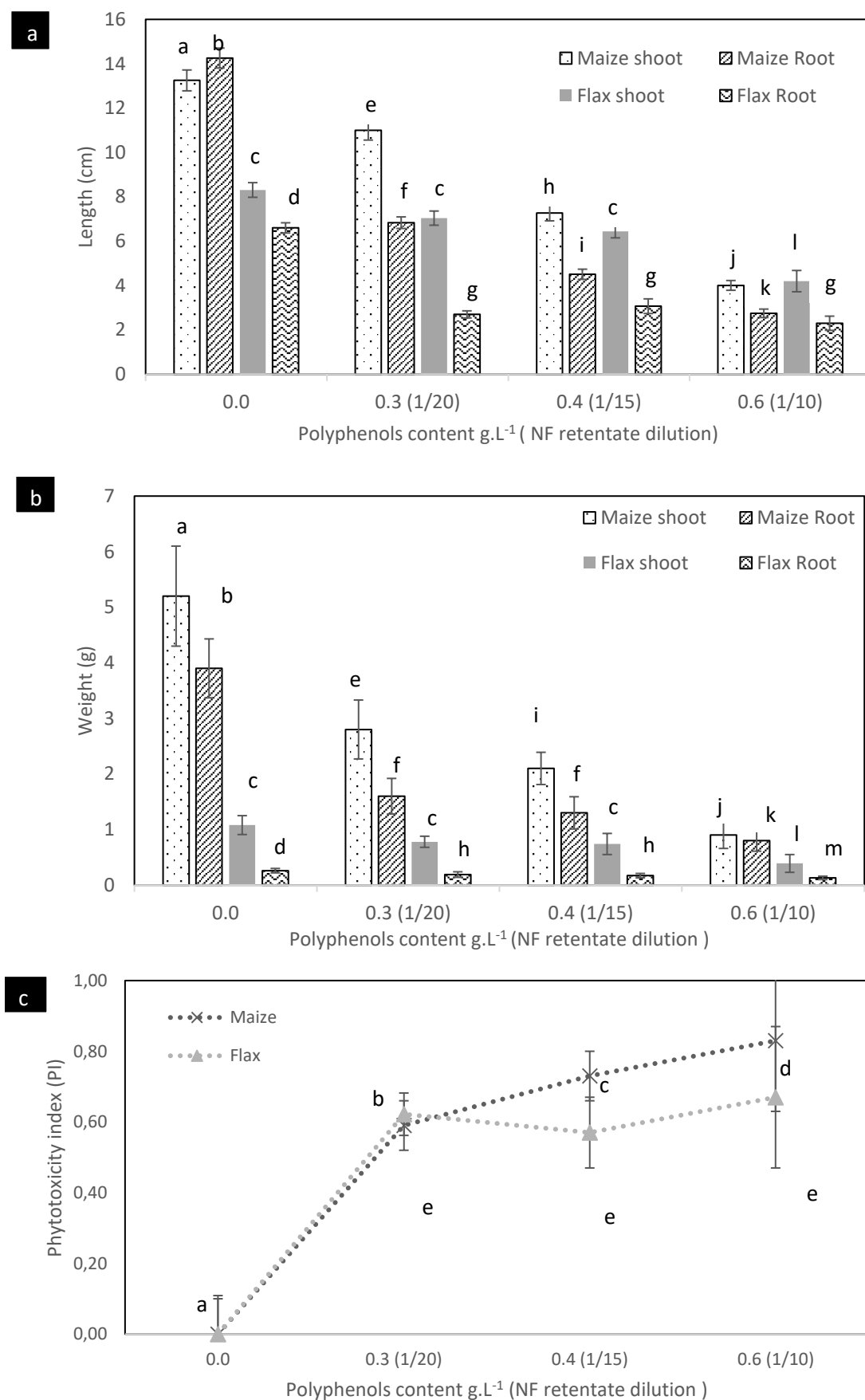


Fig. 3 Effect NF retentate on Maize and flax growth (a), shoot and root length (cm), (b) weight (g) and (c) phytotoxicity index ($PI = 1 - \frac{RLT}{RLC}$) RLT is the root length in the treated seeds and

RLC is the root length in the control seedlings. Different letters within the same sub-graph mean significant difference recorded at $P < 0.05$ within different concentration.

Table 5:

Chloroplast pigments concentration ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ FW) in maize and flax seedlings treated with NF retentate dilutions

Maize					Flax		
Polyphenols content g.L ⁻¹ in NF retentate	µg.g ⁻¹ FW						
	Chlorophyll a+b		Carotenoids		Chlorophyll a+b		Carotenoids
	0	203.8 ±44.7 a	62.4±21.3 d		55.5±7.4 g	27.1±3.04 j	
	0.3 (dil.1/20)	81.1±33.2 b	25.1±15 e		32.3±3.7 h	16.3±2.4 k	
	0.4 (dil.1/15)	56.9±24.4 b	18.1±11.2 e		29.02±4.7 h	14.8±4.2 k	
0.6 (dil.1/10)	10.4±3.9 c	3.11±1.7 f		15.03±7.3 i	7.5±3.3 l		

After revealing the effect of the NFR fraction on growth and photosynthetic pigments concentration, the defense response of both species to induced stress was analysed. Two parameters were studied: GST activity and polyphenol content in extracts of control and NFR-treated plants (**Fig.4a**). NF retentate treatment resulted in a significant increase in GST activity, specifically in the roots for both species tested: GST activation reached its maximal value from treatment with NFR 1/20 dilution. The response of shoots was similar to that of roots for flax. For maize seedlings, the dose-response relation was again noted in shoots. Increasing the concentration of NFR revealed a significant enhancement of GST activity with maximum activation from the 1/15 dilution. The increase in GST activity was significant in maize root,

whereas for total phenols content (**Fig.4b**), the effect was more significant in the leaves. Indeed, for the both parameters the effect was more marked in maize than in flax.

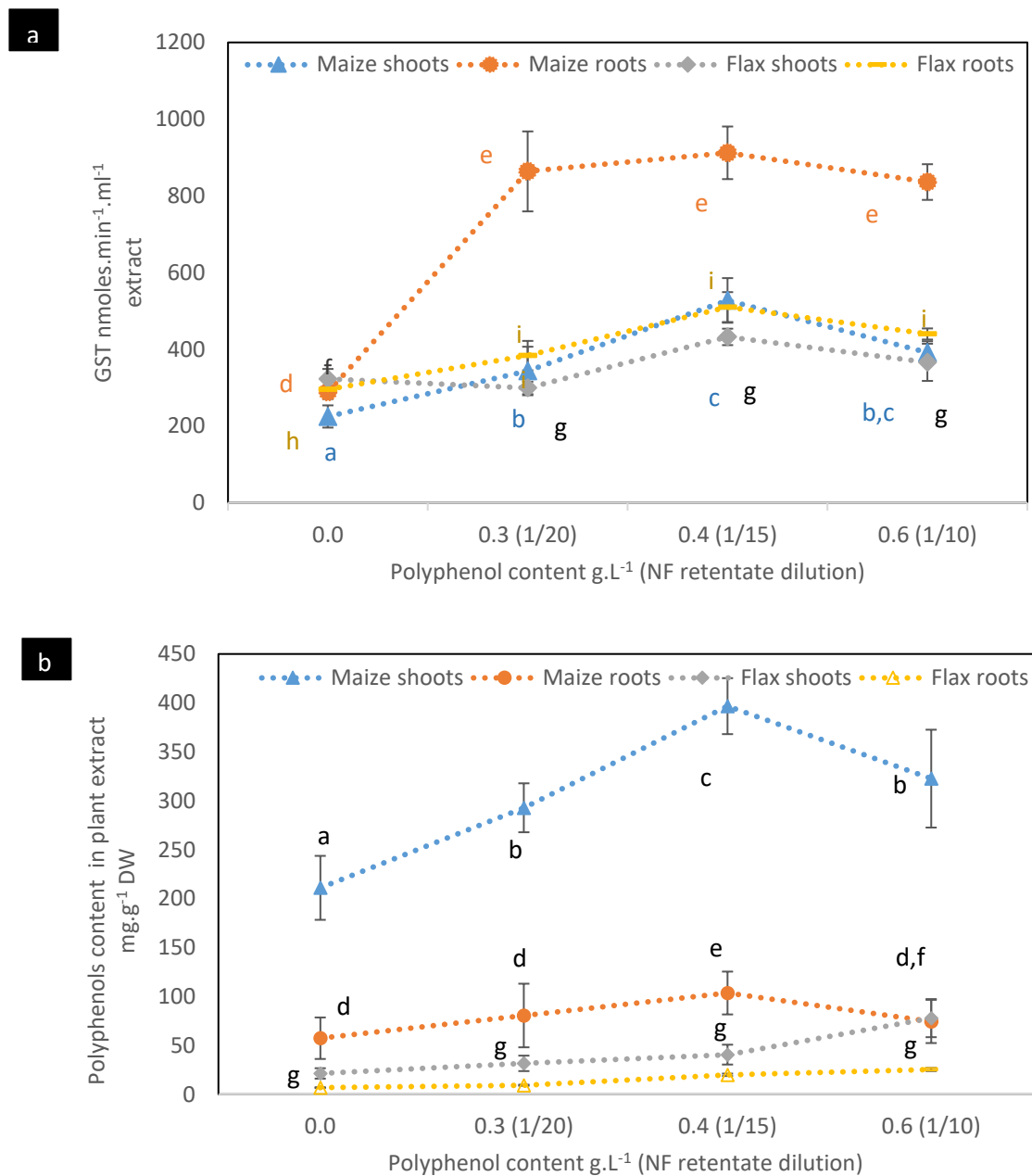


Fig .4 (a) Total phenol content in and (b) GST activity in extracts of maize and flax seedlings treated with NF retentate dilutions. Values represent the means ($\pm$ SE) of three replicates from three independent experiments. Significant differences are indicated by different letters above the bars according to Tukey's test ($P < 0.05$).

3.3. Comparison of effects of NF retentate on *Sinapis arvensis* and flax growth

The effects of NF retentate on growth of *S. arvensis* and flax were studied *in vitro*. The NF retentate completely inhibited seed germination of *S. Arvensis* only, even with very low concentrations (1/125 dilution) (**Fig.5** and **Fig.6**), whereas no effect was observed for flax germination, highlighting the selectivity of the treatment. The application of NFR dilutions on flax seedlings showed a dose-response relation: after the application of the three dilutions 1/125, 1/100, and 1/75, the growth of roots was more affected than shoots: their elongation was reduced by 42, 52, and 78% respectively compared to the control. Similarly, the germination rate was affected: its inhibition reached 15, 40, and 73% respectively.

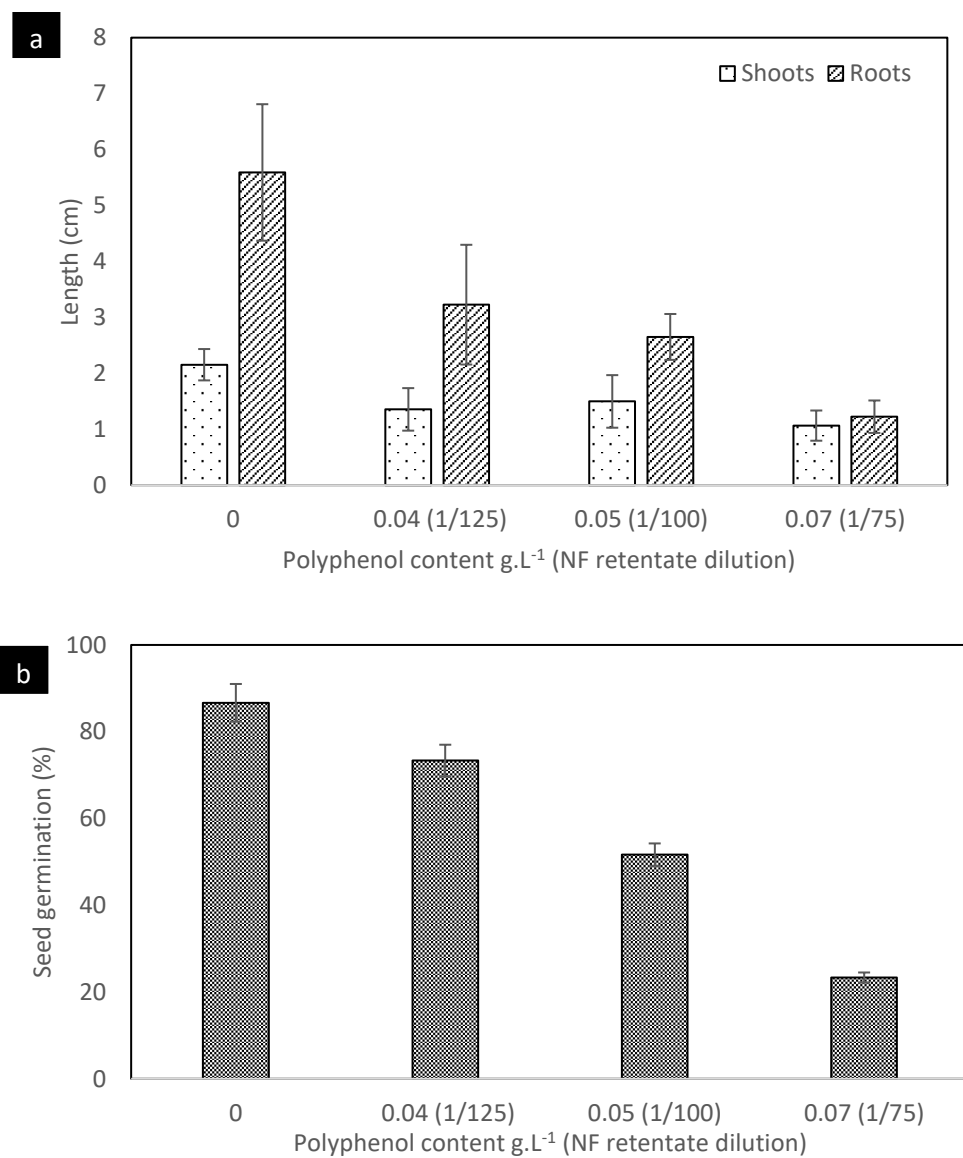


Fig.5 Effect of NF retentate dilutions on flax seedlings grown *in vitro*: (a) shoot and root length (cm) and (b) relative seed germination (%). Values represent the means ($\pm$ SE) of three replicates.

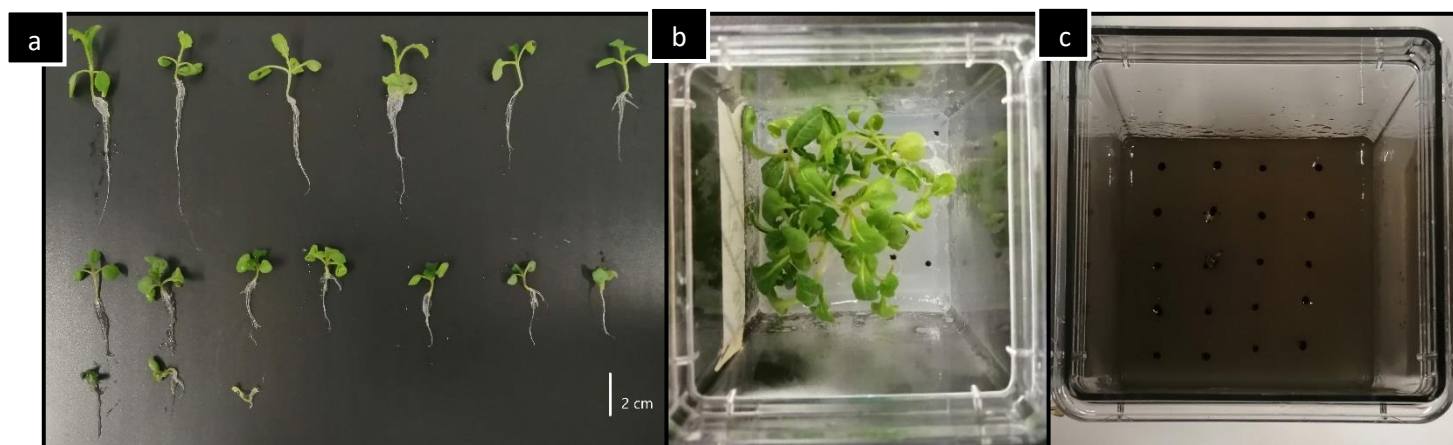
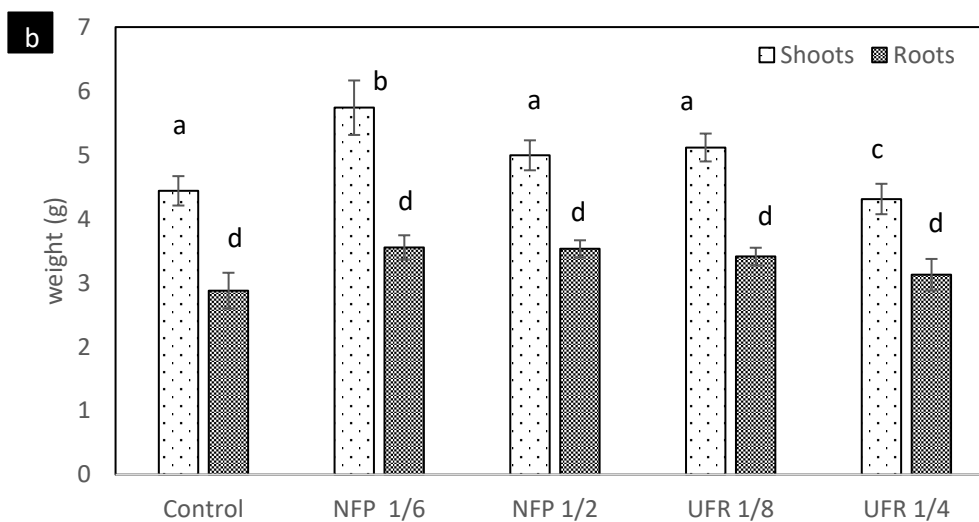
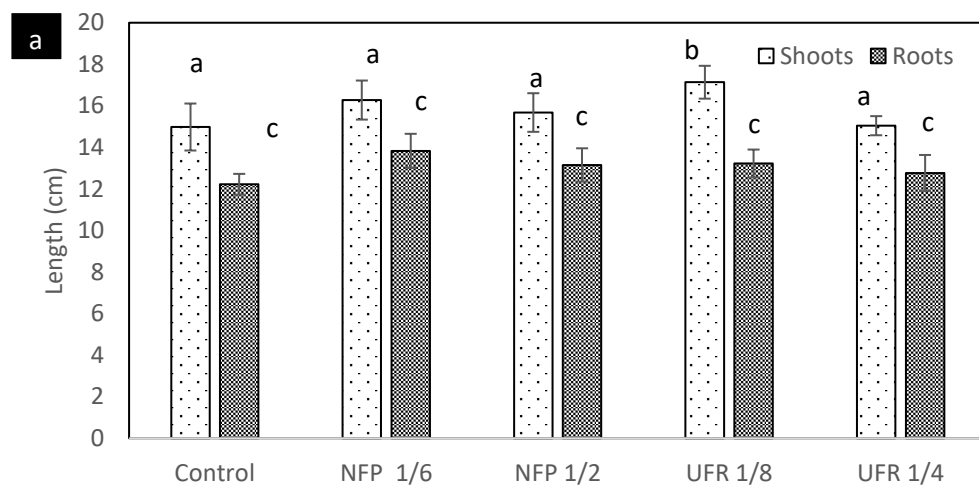


Fig.6 *Sinapis arvensis* germination and growth in the presence of NF retentate dilution: (a) control seedlings (distilled water), (b) control seedlings (top view), (c) 1/125 NF retentate (top view).

3.4. Valorization of UF retentate and NF permeate for irrigation

The current impoverishment of soils in organic matter has consequences on the performance of agricultural soils. Therefore, the fertigation of soils with diluted OMW, after extraction of phenolic molecules (in UF retentate and NF permeate), is an important alternative in the management and valorization of these by-products of the olive industry. The application of UF retentate and NF permeate (**Fig.1**) with a fertigation / irrigation perspective has been studied. In this respect, a study in culture pots was carried out on maize. The measurement of the growth and the concentration in chloroplast pigments of the seedlings under treatment by both fractions showed a significant increase compared to the control (**Fig.7**). Indeed, a significant improvement in growth has been observed after the 1/8 UFR and 1/6 NFP treatments. Shoot elongation and weight were increased by 14% and 30% compared to the control for these two treatments respectively, while the difference was not significant for the other dilutions. The content of chloroplast pigments (chlorophylls and carotenoids) in maize seedlings watered with both UFR and NFP fractions was not significantly different from the control seedlings. Both

UFR and NFP fractions had no phytotoxic effect on growth and chloroplast pigment production of maize seedlings.



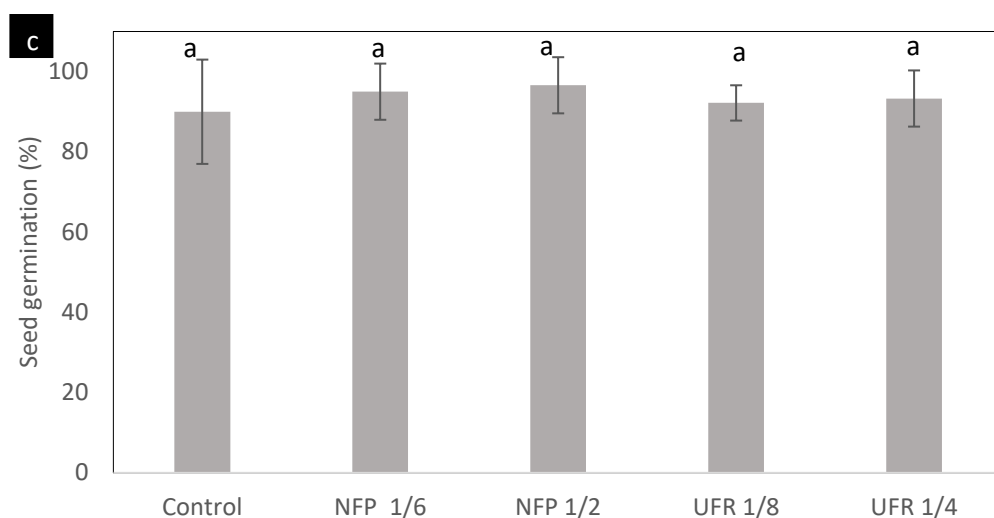


Fig. 7 NF permeate and UF retentate dilutions effects on maize germination and growth (a) length , (b) weight and (c) seed germination (%) of shoots and roots of maize seedlings treated with Murashige and Skoog solution as a control. Dilutions tested: NF permeate 1/6, NF permeate 1/2, UF retentate 1/8 and UF retentate 1/4. Values represent the means ($\pm$ SE) of three replicates from three independent experiments. Significant differences are indicated by different letters above the bars according to Tukey's test ($P < 0.05$).

Table 6:

Chloroplast pigment concentration ($\mu\text{g.g}^{-1}$ FW) in maize seedlings treated with NF permeate and UF retentate. Values represent the means ($\pm$ SE) of three replicates from three independent experiments.

Chloroplast pigments ($\mu\text{g.g}^{-1}$ FW)				
Treatment	Chlorophyll a+b		Carotenoids	
Control	220.01 $\pm$ 13.81	a	63.5 $\pm$ 11.7	b
NFP 1/6	240.9 $\pm$ 13.4	a	64.05 $\pm$ 9.82	b
NFP 1/2	217.3 $\pm$ 21.2	a	67.02.1 $\pm$ 8.63	b
UFR 1/8	204.5 $\pm$ 21.6	a	61.7 $\pm$ 8.6	b
UFR 1/4	191.1 $\pm$ 17.1	a	60.34 $\pm$ 8.63	b

Significant differences are indicated by different letters above the bars according to Tukey's test ($P < 0.05$).

4. Discussion

In the present research, the investigation of the agricultural potential use of the fractions generated by the OMW UF-NF process was developed. First, the phytotoxicity of the NF retentate fraction was studied on maize and flax seedlings. Our results on growth and chloroplast pigments (essentials for photosynthesis) clearly show the phytotoxic effect of NF retentate on both crops. Moreover, the activation of GST, needed for xenobiotics detoxification, as well as the increase in phenolics concentration, as an indicator of antioxidant metabolic response, clearly showed that OMW NF retentate fraction is recognized as an environmental stress by maize seedlings.

This paper aims to highlight the selectivity of NF retentate as bioherbicide towards crops belonging to monocotyledons (maize) and dicotyledons (flax). The results found in this research showed that the effect of the NF retentate fraction was more significant on maize compared to flax. On the other hand, the effect of the NFR fraction on flax seedlings was stronger *in vitro*, because of the direct absorption of the components of the culture medium, which increases the phytotoxicity of the fraction. According to Ouzounidou et al. (2008), OMW phytotoxic effect depends on the plant species and the mode of cultivation. The phytotoxicity of OMW also differs according to the type of plant growth substrate: toxic symptoms are more severe in plants grown in hydroponics or sand than in those grown in cultivated soil, because no adsorption or biodegradation phenomenon take place in this case.

Furthermore, the phytotoxicity of the fractions tested is a complex phenomenon resulting from a synergy between polyphenols and other compounds like salts, aldehydes and short-chain fatty acids (Pierantozzi et al., 2012). Many authors have reported that seed germination is inhibited in the presence of phenolic extracts (Asfi et al., 2012; Belaqqiz et al., 2016; Enaïme et al., 2020; García-Sánchez et al., 2012; Hanifi and Hadrami, 2008; Rusan et al., 2015), enriched in derivatives of cinnamic and benzoic acids. The phytotoxicity of OMW seems to be determined not only by monomeric phenols but also by other non-phenolic organic components (Enaïme et

al., 2020). The present results showed that the phytotoxicity of NFR OMW fractions was related to the phenolic compounds and salts content. To highlight the contribution of salts and phenolic compounds in the NFR fraction, the phytotoxicity of feed fraction was also tested. The content of phenolic compounds in the feed and the NFR fractions (4.2 g.L^{-1} and 5.6 g.L^{-1} , respectively) was quite equal, while the salts content in feed fraction (37.6 g.L^{-1}) was 2.4 fold lower compared to the NFR (89.8 g.L^{-1}) **Table 3**. The results on feed fraction phytotoxicity (data not shown) revealed no significant difference with increasing the concentration, which highlights the involvement of salt in NFR phytotoxicity. The different plant responses to OMW treated with different technologies (including NF) were probably attributed to the osmotic and ionic effects of the salts contained in the OMW (Kırmızı and Bell, 2012; Rusan et al., 2015). The same results were reported by Popolizio et al.(2022): OMW and retentates from nanofiltration and reverse osmosis showed a great inhibitory effect on tomato, cress and wheat seeds germination, suggesting a general allelopathic activity of these fractions. In the same study, they showed strong correlation between salinity and phytotoxicity.

Indeed, the stress introduced after treatment of seedlings with the NF retentate fraction leads to a reduction in in photosynthetic pigments concentration. According to Ouzounidou et al. (2010), OMW stress influences pigments and photosynthetic components, and damages the photosynthetic apparatus. Bioherbicides disturbs protein activity by abnormal protein up- or down-regulation. Specifically, the reduction of chlorophyll a/b binding protein, resulting in suppression of chlorophyll synthesis and affecting photosynthesis was already showed for bioherbicides extracted from *Sicyos angulatus* seeds (Lee et al., 2015).

In the present study the increase in GST activity observed could be due to the detoxification of NFR, a xenobiotic mixture considered as a stress factor by seedlings. García-Sánchez et al. (2012), have reported that OMW application was able to induce an oxidative stress in tomato seedlings, triggering a defense response through GST activity and antioxidant processes.

On the other hand, the application of the OMW NF retentate fraction as a bioherbicide for weed control was studied on wild mustard (*Sinapis arvensis*), a common weed native to the Mediterranean region. Our results on *S. arvensis* and flax seedlings grown *in vitro* showed that an OMW NF retentate 1/125 dilution leads to a total inhibition of weed seed germination during the first week after application, while no adverse effects were observed on flax germination. This is in accordance with Tubeileh and Souikane (2020) research: they showed that OMW can be used to control four weeds species: redroot pigweed (*Amaranthus retroflexus* L.), little mallow (*Malva parviflora* L.), common purslane (*Portulaca oleracea* L.), and common sowthistle (*Sonchus oleraceus* L.).

Weed growth is also affected due to low rates of root cell division, nutrient uptake, photosynthetic pigment synthesis, and plant growth hormone synthesis (Radhakrishnan et al., 2018). In addition, there is currently insufficient information on the effects of small doses of OMW on weed seed germination in the absence of soil physical and biological factors (Mekki et al., 2013). Establishing this effect on different weed species would help improve our understanding of weed control practices, and may open the possibility of developing bioherbicides from these materials.

This study may raise questions about selectivity, which is linked to several factors such as absorption, translocation, and crop metabolism. Boz et al. (2010) observed the phytotoxicity effect of OMW on certain major weed species without adverse effects on maize, sunflower, and wheat crops. In addition, a study of Tubeileh and Souikane. (2020) showed a toxic or stimulating effect depending on plant species. Therefore, additional experiments should be carried out to determine the selectivity effect of NFR fraction.

The valorization of OMW as fertilizer in agriculture is a potential alternative with both agronomic and environmental advantages (Kokkora et al., 2015; Rusan et al., 2015). In the present research, both fractions UF retentate and NF permeate were tested on maize seedlings

for a valorization in fertigation strategy, resulting in a significant increase in crop biomass. The low concentration of phenolic compounds (2.4 and 1.02 g.L⁻¹ for UFR and NFP respectively) and salt (23.3 and 4.2 g.L⁻¹) as well as the presence of nutrient compounds (**Table 3**), were related to this plant growth increase. Several studies on the valorization of OMW have shown that the use of OMW as a fertilizer, with controlled application rates, has beneficial effects for the crops and the host soils (Chehab et al., 2019; de los Santos et al., 2019). According to Mekki et al. (2006), the positive effects of treated OMW (decanting step, then anaerobic digestion) appeared significant, the chlorophyll a/chlorophyll b ratio and the shoot/root ratio were similar to the control values. The amounts of organic nitrogen and protein in plants irrigated with treated OMW were comparable to control species or sometimes higher. Indeed, the lower amount of phenolic compounds in the treated OMW (0.77 g.L⁻¹) did not negatively affect the photosynthetic activities of the plants, and the assimilation of nitrogen was not inhibited. The results consolidate those found in this study, the dilutions tested for the UFR and NFP fractions were between (0.1 and 0.7 g.L⁻¹). The same conclusion was highlighted by Enaïme et al. (2020): irrigation with OMW after filtration on olive stones and coagulation-flocculation, and anaerobic digestion showed promising results for maize regarding relative seed germination. In the same perspective, Ahmali et al. (2020) tested the effect on olive seedlings growth of a mixture of OMW and urban wastewater treated by constructed wetland. As results, the mixture showed a good fertilizing potential, which could be an effective alternative to chemical fertilizers.

Effectively, the OMW heterogeneity is the main issue for their agricultural reuse in the Mediterranean basin. The milling processes, irrigation systems, and the climatic conditions were responsible for this heterogeneity (Dermeche et al., 2013). Some effluents require treatment before agricultural reuse, while for others, low dilution or direct application can give

encouraging results in the case of irrigation, fertigation (Ayoub et al., 2014) and improvement of degraded soils (Bargougui et al., 2019; Chatzistathis and Koutsos, 2017).

5. Conclusion

The agroecological application of OMW after an integrated process of rearrangement filtration through UF-NF membranes was studied. Phytotoxicity was evaluated by growth tests of two crops (maize and flax) and one weed (mustard). The phytotoxic properties of the NF retentate fraction showed different tolerability depending on the plant species: flax seedlings proved to be slightly more tolerant than maize seedlings, while wild mustard germination was inhibited even at low concentrations. In addition, the procedure proposed for OMW treatment was an effective method to reduce the phenolic compounds and salts concentrations, allowing its application for the fertigation purpose. This paper provides clear and valuable information on the potential agricultural use of OMW purified by an environmentally friendly technology. The innovative process studied allows the olive sector to generate water resources for irrigation, natural fertilizer, and organic weed control. The application of the NFR fraction on maize, flax, and wild mustard presented a novel non-selective bioherbicide and an alternative to glyphosate-based products. This research represents an opportunity for the circular economy implementation to improve the sustainability of the olive sector. Further studies are needed to assess the impact of the agricultural application of UF-NF-OMW fractions on toxic effects on wildlife and consumer health. This study raises several questions about the regulation of herbicide registration and reproducibility from year to year.

Acknowledgments

This work was developed thanks to the support of the PHC program TOUBKAL [grant number PHC Toubkal/19/77: 41474PK]. The authors would like to thank the pole GESTAD UMR1347 AGROECOLOGIE INRAe, Centre de Dijon, FRANCE, for the facilitated supply of weeds seeds.

References

- Ahmali, A., Mandi, L., Loutfi, K., El Ghadraoui, A., El Mansour, T.E., El Kerroumi, A., Hejjaj, A., Del Bubba, M., Ouazzani, N., 2020. Agro-physiological responses of Koroneiki olive trees (*Olea europaea* L.) irrigated by crude and treated mixture of olive mill and urban wastewaters. *Scientia Horticulturae* 263, 109101. <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2019.109101>
- Alfano, A., Corsuto, L., Finamore, R., Savarese, M., Ferrara, F., Falco, S., Santabarbara, G., De Rosa, M., Schiraldi, C., 2018. Valorization of Olive Mill Wastewater by Membrane Processes to Recover Natural Antioxidant Compounds for Cosmeceutical and Nutraceutical Applications or Functional Foods. *Antioxidants* 7, 72. <https://doi.org/10.3390/antiox7060072>
- Asfi, M., Ouzounidou, G., Panajiotidis, S., Therios, I., Moustakas, M., 2012. Toxicity effects of olive-mill wastewater on growth, photosynthesis and pollen morphology of spinach plants. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 80, 69–75. <https://doi.org/c>
- Ayoub, S., Al-Absi, K., Al-Shdiefat, S., Al-Majali, D., Hijazeen, D., 2014. Effect of olive mill wastewater land-spreading on soil properties, olive tree performance and oil quality. *Scientia Horticulturae* 175, 160–166. <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2014.06.013>
- Bargougui, L., Guergueb, Z., Chaieb, M., Braham, M., Mekki, A., 2019. Agro-physiological and biochemical responses of *Sorghum bicolor* in soil amended by olive mill wastewater. *Agricultural Water Management* 212, 60–67. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2018.08.011>
- Bazzarelli, F., Poerio, T., Mazzei, R., D'Agostino, N., Giorno, L., 2015. Study of OMWWs suspended solids destabilization to improve membrane processes performance. *Separation and Purification Technology* 149, 183–189. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.05.040>
- Belaqziz, M., El-Abbassi, A., Lakhal, E.K., Agrafioti, E., Galanakis, C.M., 2016. Agronomic application of olive mill wastewater: Effects on maize production and soil properties. *Journal of Environmental Management* 171, 158–165. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.02.006>
- Bhatt, V., Sharma, S., Kumar, N., Sharma, U., Singh, B., 2017. Simultaneous quantification and identification of flavonoids, lignans, coumarin and amides in leaves of *Zanthoxylum armatum* using UPLC-DAD-ESI-QTOF-MS/MS. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 132, 46–55. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2016.09.035>
- Boz, Ö., Ögüt, D., Doğan, M.N., 2010. The phytotoxicity potential of olive processing waste on selected weeds and crop plants. *Phytoparasitica* 38, 291–298. <https://doi.org/10.1007/s12600-010-0100-1>
- Chatzistathis, T., Koutsos, T., 2017. Olive mill wastewater as a source of organic matter, water and nutrients for restoration of degraded soils and for crops managed with sustainable systems. *Agricultural Water Management* 190, 55–64. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2017.05.008>
- Dakhli, R., Gosh, A., Wali, A., Chandra, M.M., Khatteli, H., 2021. Agricultural Valorization of Olive Mill Wastewater in Arid Regions of Tunisia: Short-Term Impact on Soil Biochemical Properties and Faba Bean Growth. *Pol. J. Environ. Stud.* 30, 1117–1128. <https://doi.org/10.15244/pjoes/123903>
- Dermeche, S., Nadour, M., Larroche, C., Moulti-Mati, F., Michaud, P., 2013. Olive mill wastes: Biochemical characterizations and valorization strategies. *Process Biochemistry* 48, 1532–1552. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2013.07.010>
- Duke, S.O., 2012. Why have no new herbicide modes of action appeared in recent years? *Pest Management Science* 68, 505–512. <https://doi.org/10.1002/ps.2333>
- Dziedzic, M., Gomes, P.R., Angilella, M., Asli, A.E., Berger, P., Charmier, A.J., Chen, Y.-C., Dasanayake, R., Dziedzic, R., Ferro, F., Huising, D., Knaus, M., Mahichi, F., Rachidi, F., Rocha, C., Smith, K., Tsukada, S., 2022. International circular economy strategies and their impacts on agricultural water use. *Cleaner Engineering and Technology* 8, 100504. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2022.100504>
- El Hajjouji, H., El Fels, L., Pinelli, E., Barje, F., El Asli, A., Merlina, G., Hafidi, M., 2014. Evaluation of an aerobic treatment for olive mill wastewater detoxification. *Environmental Technology* 35, 3052–3059. <https://doi.org/10.1080/09593330.2014.930514>

- Enaïme, G., Baçaoui, A., Yaacoubi, A., Belaqqiz, M., Wichern, M., Lübken, M., 2020. Phytotoxicity assessment of olive mill wastewater treated by different technologies: effect on seed germination of maize and tomato. *Environ Sci Pollut Res* 27, 8034–8045. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06672-z>
- Frascari, D., Rubertelli, G., Arous, F., Ragini, A., Bresciani, L., Arzu, A., Pinelli, D., 2019. Valorisation of olive mill wastewater by phenolic compounds adsorption: Development and application of a procedure for adsorbent selection. *Chemical Engineering Journal* 360, 124–138. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.188>
- García-Sánchez, M., Garrido, I., Casimiro, I. de J., Casero, P.J., Espinosa, F., García-Romera, I., Aranda, E., 2012. Defence response of tomato seedlings to oxidative stress induced by phenolic compounds from dry olive mill residue. *Chemosphere* 89, 708–716. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.06.026>
- Gourguillon, L., Rustenholz, C., Le Gélébart, E., Lobstein, A., Gondet, L., 2022. Methyl Jasmonate Elicited *Helichrysum stoechas* (L.) Moench Cell Suspensions, A Promising Source of Extracts with Allelopathic Activity? *JOJHA* 3, 1–9. <https://doi.org/10.19080/JOJHA.2022.03.555613>
- Greco, Guido, Colarieti, M.L., Toscano, G., Iamarino, G., Rao, M.A., Gianfreda, L., 2006. Mitigation of Olive Mill Wastewater Toxicity. *J. Agric. Food Chem.* 54, 6776–6782. <https://doi.org/10.1021/jf061084j>
- Haddad, K., Jeguirim, M., Jellali, S., Thevenin, N., Ruidavets, L., Limousy, L., 2021. Biochar production from Cypress sawdust and olive mill wastewater: Agronomic approach. *Science of The Total Environment* 752, 141713. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141713>
- Hanifi, S., Hadrami, I.E., 2008. Phytotoxicity and fertilising potential of olive mill wastewaters for maize cultivation. *Agron. Sustain. Dev.* 28, 313–319. <https://doi.org/10.1051/agro:2007047>
- Ioannou-Ttofa, L., Michael-Kordatou, I., Fattas, S.C., Eusebio, A., Ribeiro, B., Rusan, M., Amer, A.R.B., Zuraiqi, S., Waismand, M., Linder, C., Wiesman, Z., Gilron, J., Fatta-Kassinou, D., 2017. Treatment efficiency and economic feasibility of biological oxidation, membrane filtration and separation processes, and advanced oxidation for the purification and valorization of olive mill wastewater. *Water Research* 114, 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.02.020>
- Isidori, M., Lavorgna, M., Nardelli, A., Parrella, A., 2005. Model Study on the Effect of 15 Phenolic Olive Mill Wastewater Constituents on Seed Germination and *Vibrio fischeri* Metabolism. *J. Agric. Food Chem.* 53, 8414–8417. <https://doi.org/10.1021/jf0511695>
- Kırmızı, S., Bell, R.W., 2012. Responses of barley to hypoxia and salinity during seed germination, nutrient uptake, and early plant growth in solution culture. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 175, 630–640. <https://doi.org/10.1002/jpln.201100209>
- Kokkora, M., Vyrilas, P., Papaioannou, Ch., Petrotos, K., Gkoutisidis, P., Leontopoulos, S., Makridis, Ch., 2015. Agricultural Use of Microfiltered Olive Mill Wastewater: Effects on Maize Production and Soil Properties. *Agriculture and Agricultural Science Procedia* 4, 416–424. <https://doi.org/10.1016/j.aaspro.2015.03.047>
- Lee, S.-M., Radhakrishnan, R., Kang, S.-M., Kim, J.-H., Lee, I.-Y., Moon, B.-K., Yoon, B.-W., Lee, I.-J., 2015. Phytotoxic mechanisms of bur cucumber seed extracts on lettuce with special reference to analysis of chloroplast proteins, phytohormones, and nutritional elements. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 122, 230–237. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.07.015>
- Li, Z.-H., Wang, Q., Ruan, X., Pan, C.-D., Jiang, D.-A., 2010. Phenolics and Plant Allelopathy. *Molecules* 15, 8933–8952. <https://doi.org/10.3390/molecules15128933>
- Lichtenthaler, H.K., Buschmann, C., 2001. Chlorophylls and Carotenoids: Measurement and Characterization by UV-VIS Spectroscopy. *Current Protocols in Food Analytical Chemistry* 1, F4.3.1-F4.3.8. <https://doi.org/10.1002/0471142913.faf0403s01>
- Luzuriaga, A.L., Escudero, A., 2005. Environmental maternal effects on seed morphology and germination in *Sinapis arvensis* (Cruciferae).
- Mekki, A., Dhoub, A., Aloui, F., Sayadi, S., 2006. Olive wastewater as an ecological fertiliser. *Agron. Sustain. Dev.* 26, 61–67. <https://doi.org/10.1051/agro:2005061>
- Mekki, A., Dhoub, A., Sayadi, S., 2013. Effects of olive mill wastewater application on soil properties and plants growth. *International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture* 2. <https://doi.org/10.1186/2251-7715-2-15>

- Mseddi, S., Chaari, L., Belaid, C., Chakchouk, I., Kallel, M., 2016. Valorization of treated olive mill wastewater in fertigation practice. *Environ Sci Pollut Res* 23, 15792–15800. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4353-6>
- Ouzounidou, G., Asfi, M., Sotirakis, N., Papadopoulou, P., Gaitis, F., 2008. Olive mill wastewater triggered changes in physiology and nutritional quality of tomato (*Lycopersicon esculentum* Mill.) depending on growth substrate. *Journal of Hazardous Materials* 158, 523–530. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.01.100>
- Ouzounidou, G., Zervakis, G., Gaitis, F., 2010. Raw and microbiologically detoxified olive mill waste and their impact on plant growth. *Terrestrial and Aquatic Environmental Toxicology* 4, 21–38.
- Parida, A.K., Das, A.B., 2005. Salt tolerance and salinity effects on plants: a review. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 60, 324–349. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2004.06.010>
- Pérennité du développement agricole | Ministère de l’agriculture [WWW Document], n.d. URL <https://www.agriculture.gov.ma/fr/ministere/generation-green-2020-2030/perennite-du-developpement-agricole> (accessed 10.19.22).
- Pierantozzi, P., Torres, M., Verdenelli, R., Basanta, M., Maestri, D.M., Meriles, J.M., 2013. Short-term impact of olive mill wastewater (omww) applications on the physico-chemical and microbiological soil properties of an olive grove in argentina. *Journal of Environmental Science and Health, Part B* 48. <https://doi.org/10.1080/03601234.2013.742398>
- Pierantozzi, P., Zampini, C., Torres, M., Isla, M.I., Verdenelli, R.A., Meriles, J.M., Maestri, D., 2012. Physico-chemical and toxicological assessment of liquid wastes from olive processing-related industries: Assessment of liquid wastes from olive processing-related industries. *J. Sci. Food Agric.* 92, 216–223. <https://doi.org/10.1002/jsfa.4562>
- Pinho, I.A., Lopes, D.V., Martins, R.C., Quina, M.J., 2017. Phytotoxicity assessment of olive mill solid wastes and the influence of phenolic compounds. *Chemosphere* 185, 258–267. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.07.002>
- Popolizio, S., Fracchiolla, M., Leoni, B., Cazzato, E., Camposeo, S., 2022. Phytotoxic Effects of Retentates Extracted from Olive Mill Wastewater Suggest a Path for Bioherbicide Development. *Agronomy* 12, 1378. <https://doi.org/10.3390/agronomy12061378>
- Radhakrishnan, R., Alqarawi, A.A., Abd_Allah, E.F., 2018. Bioherbicides: Current knowledge on weed control mechanism. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 158, 131–138. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.04.018>
- Rusan, M.J.M., Albalasmeh, A.A., Zuraiqi, S., Bashabsheh, M., 2015. Evaluation of phytotoxicity effect of olive mill wastewater treated by different technologies on seed germination of barley (*Hordeum vulgare* L.). *Environ Sci Pollut Res* 22, 9127–9135. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-4004-3>
- Saf, C., Villain-Gambier, M., Belaqqiz, M., Ziegler-Devin, I., Trebouet, D., Ouazzani, N., 2022. Fouling control investigation by pH optimization during olive mill wastewater ultrafiltration. *Process Safety and Environmental Protection* 164, 119–128. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.06.010>
- Scognamiglio, M., Esposito, A., D’Abrosca, B., Pacifico, S., Fiumano, V., Tsafantakis, N., Monaco, P., Fiorentino, A., 2012. Isolation, distribution and allelopathic effect of caffeic acid derivatives from *Bellis perennis* L. *Biochemical systematics and ecology*.
- Smykalova, I., Vrbova, M., Tejklova, E., Vetrovcova, M., Griga, M., 2010. Large scale screening of heavy metal tolerance in flax/linseed (*Linum usitatissimum* L.) tested in vitro. *Industrial Crops and Products* 32, 527–533. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2010.06.027>
- Sousa, B., Lopes, J., Leal, A., Martins, M., Soares, C., Azenha, M., Fidalgo, F., Teixeira, J., 2021. Specific glutathione-S-transferases ensure an efficient detoxification of diclofenac in *Solanum lycopersicum* L. plants. *Plant Physiology and Biochemistry* 168, 263–271. <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2021.10.019>
- Tubeileh, A.M., Souikane, R.T., 2020. Effect of olive vegetation water and compost extracts on seed germination of four weed species. *Current Plant Biology* 22, 100150. <https://doi.org/10.1016/j.cpb.2020.100150>
- Yaakoubi, A., Chahlaoui, A., Rahmani, M., Elyachoui, M., Nejdi, I., 2010. Effect of olive mill wastewater spreading on the physicochemical characteristics of soil. *Desalination and Water Treatment* 16, 194–200. <https://doi.org/10.5004/dwt.2010.1088>

5. Conclusion

Les effluents d'huilerie d'olive ont le potentiel d'être une source riche et peu coûteuse de composés bioactifs, en particulier de composés phénoliques. Le développement d'un processus de fractionnement/valorisation éco-compatible pour les effluent des huileries marocaines était l'objectif de cette étude. L'ensemble des résultats obtenus constitue un savoir scientifique avantageux pour le secteur oléicole local et international. En revanche, le choix des voies spécifiques étudiées (la fertirrigation / irrigation et la production de bioherbicides) s'est basé sur plusieurs critères liés à la situation actuelle du Maroc, tels que l'appauvrissement des sols, la pénurie des ressources en eaux en raison du changement climatique ainsi que l'usage anarchique et excessif des herbicides chimiques pour augmenter le rendement des cultures. Ce contexte nous a poussé à mettre en place un plan de valorisation qui s'inscrit dans le développement durable du secteur oléicole.

Les résultats ont montré que le processus intégré proposé pour le traitement/valorisation des margines est une méthode efficace pour diminuer sa concentration en composés phénoliques et en sels, et ainsi réduire sa phytotoxicité, permettant son application dans le processus de fertirrigation. L'application agro-écologique des margines après un processus intégré regroupant une cascade de filtrations membranaires (UF-NF) a été étudiée. La phytotoxicité a été évaluée par des tests de croissance de deux cultures (maïs et lin) et d'une mauvaise herbe (moutarde des champs). Les propriétés phytotoxiques de la fraction de rétentat de la NF ont révélé différents niveaux de tolérance selon l'espèce végétale : les plantules de lin sont apparues légèrement plus tolérantes que celles de maïs, tandis que la germination était totalement inhibée pour la moutarde des champs, même à faible concentration.

Ainsi, la production de l'huile d'olive permettra de générer à la fois une ressource en eau pour l'irrigation, un fertilisant naturel et un bioherbicide non sélectif.

6. Références

- Belaqziz, Majdouline, Abdelilah El-Abbassi, El Khadir Lakhal, Evita Agrafioti, et Charis M. Galanakis. 2016. « Agronomic Application of Olive Mill Wastewater: Effects on Maize Production and Soil Properties ». *Journal of Environmental Management* 171 (avril): 158-65. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.02.006>.
- Coskun, Tamer, Eyup Debik, et Neslihan Manav Demir. 2010. « Treatment of Olive Mill Wastewaters by Nanofiltration and Reverse Osmosis Membranes ». *Desalination* 259 (1-3): 65-70. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.04.034>.
- El Hajjouji, Houda, Loubna El Fels, Eric Pinelli, Farid Barje, Abdelghani El Asli, Georges Merlina, et Mohamed Hafidi. 2014. « Evaluation of an aerobic treatment for olive mill wastewater detoxification ». *Environmental Technology* 35 (24): 3052-59. <https://doi.org/10.1080/09593330.2014.930514>.
- Enaïme, Ghizlane, Abdelaziz Baçaoui, Abdelrani Yaacoubi, Majdouline Belaqziz, Marc Wichern, et Manfred Lübken. 2020. « Phytotoxicity Assessment of Olive Mill Wastewater Treated by Different Technologies: Effect on Seed Germination of Maize and Tomato ». *Environmental Science and Pollution Research* 27 (8): 8034-45. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06672-z>.
- Hanifi, Siham, et Ismaïl El Hadrami. 2008. « Phytotoxicity and Fertilising Potential of Olive Mill Wastewaters for Maize Cultivation ». *Agronomy for Sustainable Development* 28 (2): 313-19. <https://doi.org/10.1051/agro:2007047>.
- Luzuriaga, A. L., et A. Escudero. 2005. « Environmental maternal effects on seed morphology and germination in *Sinapis arvensis* (Cruciferae) ».
- Mekki, Ali, Abdelhafidh Dhoub, Fathi Aloui, et Sami Sayadi. 2006. « Olive Wastewater as an Ecological Fertiliser ». *Agronomy for Sustainable Development* 26 (1): 61-67. <https://doi.org/10.1051/agro:2005061>.
- Ochando-Pulido, J.M., J.R. Corpas-Martínez, et A. Martínez-Ferez. 2018. « About Two-Phase Olive Oil Washing Wastewater Simultaneous Phenols Recovery and Treatment by Nanofiltration ». *Process Safety and Environmental Protection* 114 (février): 159-68. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.12.005>.
- Ochando-Pulido, J.M., S. Pimentel-Moral, V. Verardo, et A. Martínez-Ferez. 2017. « A Focus on Advanced Physico-Chemical Processes for Olive Mill Wastewater Treatment ». *Separation and Purification Technology* 179 (mai): 161-74. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.02.004>.
- Tubeileh, Ashraf M., Justin T. Schnorf, Israel Mondragon, et Gary A. Gray. 2019. « Exploiting Olive Mill Byproducts and Other Waste for Organic Weed Management ». *Horticulturae* 5 (3): 59. <https://doi.org/10.3390/horticulturae5030059>.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

Les déchets liquides des huileries d'olive représentent un challenge environnemental important dans les régions méditerranéennes où ils sont générés en grandes quantités sur de courtes périodes de temps. Ces déchets contiennent également des composés d'intérêt tels que les composés phénoliques et une large gamme de nutriments qui peuvent être recyclés. Les scénarios de gestion des margines (traitement + valorisation) dépendent majoritairement du climat et de l'économie de chaque pays. Le Maroc comme la majorité des pays méditerranéens est exposé au problème de la pénurie d'eau accentuée par le changement climatique. Ces défis représentent une opportunité pour la mise en œuvre de stratégies d'économie circulaire, avec l'adoption de systèmes à cycle fermé pour améliorer la durabilité du secteur oléicole. Dans l'objectif d'assurer la durabilité de ce secteur, une filière de fractionnement a été évaluée pour la récupération des composés phénoliques et leur application agro-écologique. La technologie proposée pour cette filière de valorisation utilise l'acidification suivie d'une chaîne de filtrations membranaires (UF-NF) avec des seuils de coupure de 150 kDa et 200 Da.

Les premières étapes de la filière correspondent à la clarification et ont pour objectif à la fois d'éliminer le maximum de composés qui pourraient entraver le fractionnement par NF et de non retenir les composés polyphénoliques. Ces opérations correspondent à une acidification suivie d'une filtration à 5 μ m puis d'une UF à l'aide d'une membrane de 150 kDa. Ce choix est issu de l'étude bibliographique. L'acidification de l'effluent à pH 2 s'est avérée efficace pour éliminer 53% de la turbidité et seulement 11,5% des polyphénols. L'optimisation des conditions d'ultrafiltration (150 kDa) des margines en termes de vitesse de circulation, de pression transmembranaire et de pH a mis en évidence que le pH a un effet important sur la productivité

de la filtration (flux de perméation). Les flux de perméation mesurés à des pH de 6 et 9 sont stables et élevés à des valeurs d'environ $120 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ pendant 80 min, soit environ 3 fois supérieurs à ceux obtenus à un pH de 2. Le flux maximal obtenu à $\text{pH} = 2$ n'est que de $50 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$. Un pH 6 appliqué à l'alimentation de l'UF a été considéré comme le plus approprié en raison du flux de perméat initial et de la réduction volumique obtenu avec des valeurs respectivement de $160 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ et 80%. Seulement 20 % du volume d'alimentation a pu être converti en perméat à un pH de 2 alors qu'aux deux autres pH des valeurs de 80 % ont été atteintes. A $\text{pH} = 2$, la résistance hydraulique totale liée au colmatage correspond à 29 fois la résistance de la membrane alors qu'elle est d'environ 6 et 8 fois à des pH de 6 et 9 respectivement. Une étude bibliographique ayant révélé un manque de données pour comprendre la limitation du transfert de matière en ultrafiltration, une caractérisation globale du colmatage membranaire a été réalisée en combinant différents outils (modèle des résistances en série, caractérisation des eaux de lavage) et méthodes analytiques aux vues de la composition complexe des margines. Les quantités de pectines mais aussi d'hémicelluloses présentes dans les margines associées à un contenu minéral important ont été identifiées comme les principaux responsables du colmatage de l'UF 150 kDa. A pH acide ($\text{pH} = 2$), Le pKa des fonctions carboxyliques des acides galacturoniques présents dans les pectines est d'environ 3,5. Ces fonctions sont donc sous forme protonée ce qui favorise la formation de liaisons hydrogène. De plus, le contenu élevé en Na^+ des margines réduit les répulsions électrostatiques entre les fonctions chargées le long des chaînes de pectine, ce qui favorise une association intermoléculaire. Ces conditions aboutissent à un gel de pectine compact à la surface de la membrane, bloquant le transfert de matière. Cette étude du colmatage constitue l'une des originalités de ce travail de thèse. Enfin, le pH de 6 a également été choisi pour la suite de l'étude en raison de la bonne rétention de la turbidité (98 %) d'une faible rétention des polyphénols (1%) et d'un fractionnement partiel des sucres (25 % de rétention).

Le travail s'est ensuite concentré sur l'objectif principal de la thèse c'est-à-dire au fractionnement, à la récupération des composés phénoliques puis à leur valorisation agricole de façon écoresponsable. La nanofiltration (200 Da) a été employée pour récupérer sélectivement les composés phénoliques des margines, et conserver leurs propriétés biologiques afin de les valoriser ultérieurement. Le flux maximal initial observé lors de la filtration est d'environ 25 L.m⁻².h⁻¹ à une PTM de 25 bars. La filtration 200 Da permet d'augmenter les taux de rétention de la matière sèche au-delà de 92 % garantissant ainsi des concentrations importantes dans les rétentats 200 Da. La quantité de matière sèche dans le rétentat NF est alors de 179.2 g.L⁻¹ pour une RV de 80 %. Cette concentration est importante et explique aisément la forte diminution du flux en fin de filtration par un dépôt de solutés à la surface de la membrane. Les polyphénols sont fortement retenus avec la membrane 200 Da avec un taux de rétention de 75 %, atteignant ainsi une concentration globale en polyphénols de 5.6 g_{eq AG}.L⁻¹ dans le rétentat NF.

La valorisation intégrale des fractions générées par le procédé d'UF-NF (rétentats UF et NF et perméat NF) est étudiée dans le dernier volet de la thèse et s'inscrit dans le cadre du développement durable du secteur oléicole. L'application agro-écologique de ces fractions permet au secteur oléicole de générer une ressource en eau pour l'irrigation, des engrais naturels et un contrôle biologique des adventices. La phytotoxicité de la fraction enrichie en composés phénolique (RNF) a été évaluée par des tests de croissance de deux cultures (maïs et lin) et d'une adventice (moutarde des champs). Les propriétés phytotoxiques de la fraction de rétentat NF ont révélé différents niveaux de tolérance en fonction de l'espèce végétale : les plantules de lin sont apparues légèrement plus tolérantes que celles de maïs. Le test *in vitro* sur la germination de *Sinapis arvensis* a révélé une inhibition totale de la germination, même à faible concentration (1/125 de RNF). Cette piste représente une application intéressante comme bioherbicide non sélectif de cette fraction. Enfin, il a été démontré que le processus intégré proposé pour le fractionnement des margines est une méthode efficace pour récupérer les composés phénoliques

et les sels dans le rétentat de NF, et ainsi réduire la phytotoxicité des autres fractions, permettant leurs applications dans le processus d'irrigation et la fertirrigation (figure 25).

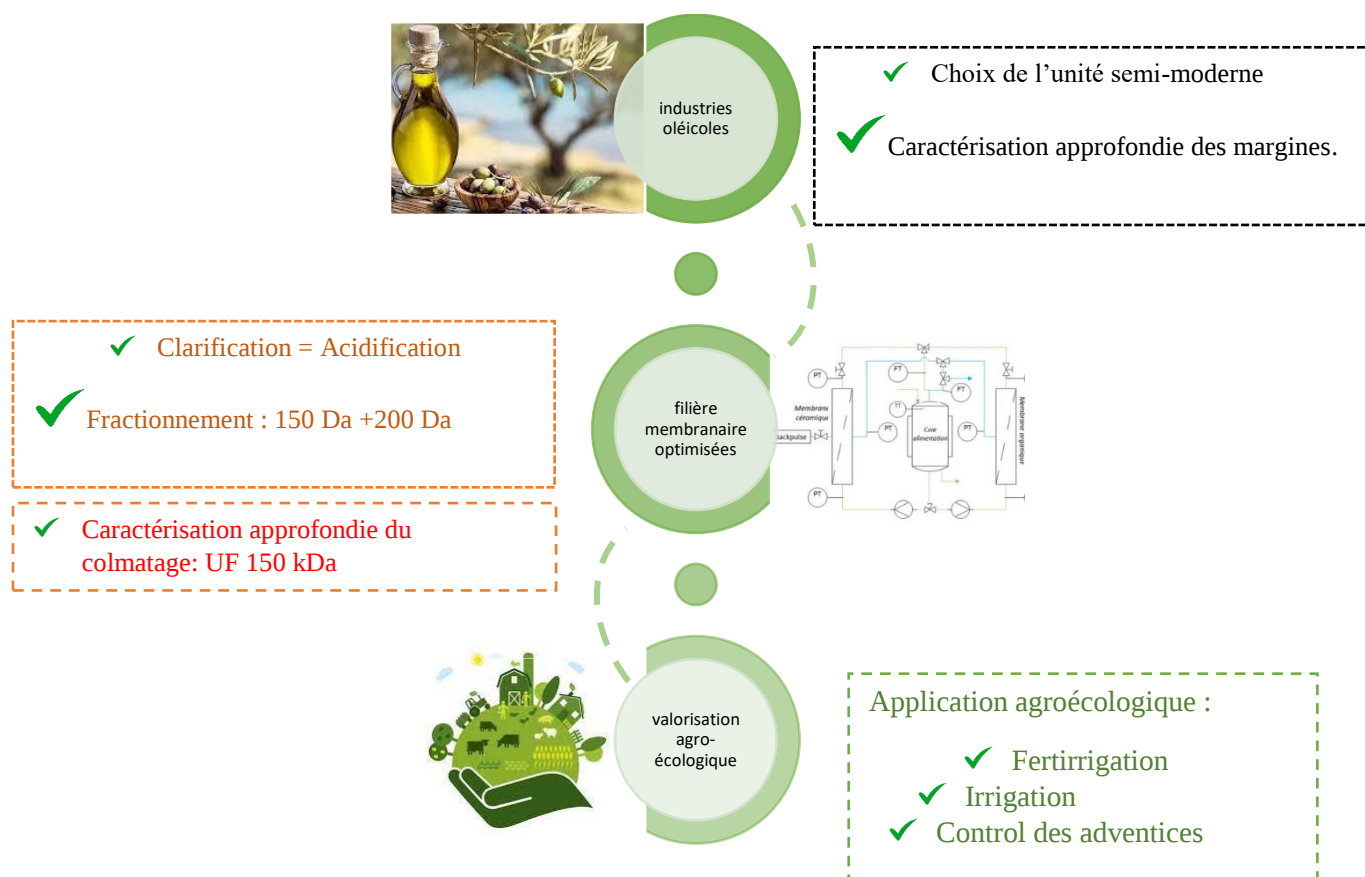


Figure 25 : schéma de valorisation générale des margines : problématiques soulevées et solutions apportés durant les travaux de thèse.

Perspectives

Les perspectives sont nombreuses étant donné les enjeux de la valorisation de cette « matière première secondaire » des industries oléicoles dans le cadre d'une approche zéro rejet liquide et déchets qui promeut le concept d'économie circulaire. Ces perspectives sont séparées en deux catégories : les perspectives pouvant apporter des informations sur la compréhension des phénomènes mis en jeu lors des filtrations, plus particulièrement avec la nanofiltration et des perspectives plus appliquées afin de permettre une meilleure valorisation des fractions.

- Les travaux de cette thèse soulèvent un certain nombre de questions sur les mécanismes de transfert de matière et les phénomènes de colmatage ayant lieu avec les margines. La composition physico-chimique de cet effluent n'étant pas stable dans le temps et fort complexe, elle empêche l'interprétation poussée des phénomènes ayant lieux. Afin d'approfondir la compréhension des phénomènes de colmatage et d'identifier l'influence des biomolécules, il serait intéressant d'effectuer les opérations de séparation avec des solutions modèles préparées en laboratoire et possédant une composition proche des margines (polyphénols, polysaccharides, acides gras et sels). Notamment une étude pourrait être menée afin de comprendre l'influence du pH sur le comportement de ces solutions modèles vis-à-vis des membranes de UF et plus particulièrement vis à vis des membranes NF.
- Les travaux de cette thèse se sont orientés vers la valorisation agricole des composés phénoliques. Afin de valoriser d'autres biomolécules, des études complémentaires de séparation, de caractérisation sur le rétentat UF peuvent permettre de valoriser les pectines (polymères largement utilisé pour ses propriétés gélifiantes dans le secteur agroalimentaire).
- La valorisation agro-écologiques des fractions des margines fractionnées par UF-NF, a été réalisée à l'échelle du laboratoire. Il serait pertinent d'envisager des essais à échelle de terrains agricoles au Maroc, pour mieux comprendre les interactions mises en place dans l'agrosystème naturel.
- Une étude sur la faisabilité de la filière UF-NF à l'échelle industrielle ainsi qu'une étude technico-économique, pourrait être également une perspective à l'obtention des couts de production d'un bioherbicide non sélectif alternatif au glyphosates, issu des sous-produits des industries oléicoles.

Enfin, la valorisation dans le domaine agricole des fractions (rétentat UF, rétentat NF et perméat NF) mises à jour au cours de ce travail nécessitera de répondre au préalable aux interrogations suivantes :

- ✓ L'impact sur d'autres espèces de cultures et des adventices.

- ✓ Leur influence physico-chimique, microbiologie sur les sols agricoles à long terme et plus largement sur le milieu naturel
- ✓ Les modes et les périodes d'application (pulvérisation, après germination...).
- ✓ Leur influence sur la santé des consommateurs.
- ✓ La réglementation de l'enregistrement de ce bioherbicide et la reproductibilité d'une année sur l'autre.

Valorisation des effluents liquides de l'industrie oléicole pour une oléiculture durable et respectueuse de l'environnement

Résumé

Les procédés d'extraction d'huile d'olive génèrent d'énormes quantités de déchets liquides (margines) pendant la saison de l'extraction de l'huile d'olives. Ces déchets représentent un grand défi pour les producteurs d'huile d'olive car ils doivent trouver des solutions techniques, environnementales et économiques pour gérer ces sous-produits. La valorisation des composés biologiques des margines constitue l'une des clés permettant de résoudre la problématique de gestion de ces effluents. Aussi il est plus judicieux de les traiter non pas comme un effluent toxique de l'industrie oléicole mais comme un sous-produit nécessitant l'installation d'une filière structurée offrant un avenir prometteur. Dans ce contexte, l'objectif principal de cette thèse était d'explorer et de proposer un cycle complet de traitement des déchets de l'extraction de l'huile d'olives. Cette démarche s'inscrit dans le cadre d'une approche zéro rejet liquide et déchets et promeut le concept d'économie circulaire. Une approche innovante et durable intégrant un processus complet est mise en place, comportant i) un prétraitement et une concentration des composés phénoliques/fractionnement par des technologies éco-compatibles d'ultra et nanofiltration (UF et NF), ii) une étude de transfert de matière et les phénomènes de colmatage impliqués lors de la filtration et iii) une stratégie de valorisation agroécologique des fractions générées.

Mots-clés : Margines, polyphénols, filtration membranaire, caractérisation du colmatage, valorisation, Bioherbicide.

Abstract

Olive oil extraction processes generate considerable amounts of liquid waste olive mill wastewater (OMW) during the olive oil extraction season. This waste represents a great challenge for olive oil producers, as it requires technical, environmental and economical solutions to manage these by-products. The valorization of the biological compounds of OMW constitutes one of the keys to solve the problem of the management of these effluents. In this context, the main objective of this thesis was to explore and propose a complete cycle of treatment of olive oil extraction waste. This approach is in the framework of zero liquid discharge and waste and promotes the concept of circular economy. An innovative and sustainable approach integrating a complete process was set up, including i) a pre-treatment and concentration of phenolic compounds/fractionation by eco-compatible technologies of ultra and nanofiltration (UF and NF), ii) a study of material transfer and fouling phenomena involved during the filtration and iii) a strategy of agro-ecological valorisation of the fractions generated.

Key-words: Olive mill wastewater, Polyphenols, Membrane filtration, Fouling characterization, Valorisation, Bioherbicide.