

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOULOU D MAMMERI TIZI-OUZOU



FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE
MEMOIRE DE MASTER

Spécialité : Chimie
Option : Chimie de l'Environnement

Réalisé par :

M^{elle} HAMPLA Lynda

M^{elle} KABECHE Sonia

Sujet :

**Traitement des margines d'olives par coagulation-
floculation**

Devant le jury d'examen composé de :

Mr MOUSSAOUI Ramdane	M.C(A)	UMMTO	Président
Mr ELIAS Abdelhamid	Professeur	UMMTO	Promoteur
Mme DERRIDJ Fazia	M.C (A)	UMMTO	Examinatrice

Soutenu le 29/09/2016

REMERCIEMANTS

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de Chimie Appliquée et Génie chimique (LCAGC) de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou ; Nous tenons à remercier le directeur du laboratoire Monsieur **S. TAZKRATT** ainsi que toute son équipe.

Ce sujet a été proposé par Monsieur **Abdelhamid ELIAS**, professeur à l'Université de Tizi-Ouzou, nous lui exprimons nos plus vifs remerciements ainsi que notre profonde gratitude pour avoir orienté, dirigé ce travail et également pour tous ses conseils dans l'élaboration et la conception de ce mémoire.

Nous remercions également Monsieur **R. MOUSSAOUI**, Maître de conférence classe A à l'Université de Tizi-Ouzou pour sa disponibilité et son aide précieuse dans la réalisation de ce travail ainsi pour l'honneur qui nous fait d'être le président de ce jury.

Nous remercions de même Madame **F. DERRIDJ**, Maître de conférence classe A à l'Université de Tizi-Ouzou d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Un grand merci à Monsieur **A. ADKHIS** professeur à l'Université de Tizi-Ouzou pour les analyses d'IR et de la conductivité effectuées au sein de son laboratoire.

Nous remercions chaleureusement nos familles qui, nous ont soutenus et contribués à la concrétisation de ce travail.

Nous remercions vivement tous ceux ou celles qui ont participé de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail.

Liste des tableaux

Tableau I.1. Composition chimique des margines.....03

Tableau I.2. Caractéristiques physico-chimiques des margines.....04

Tableau I.3. Méthodes de traitement des margines.....05

Tableau I.4. Exemples de substances chimiques utilisées comme coagulant et floculant.....12

Tableau I.5. Quelques propriétés de l'hydroxyde de calcium.....13

Tableau I.6. Composition chimique du jus de cactus.....14

Tableau II.1. Conditions opératoires appliquées dans les essais de coagulation avec la chaux.....24

Tableau II.2. Conditions opératoires appliquées dans les essais de coagulation-floculation en utilisant la chaux et le jus de cactus.....25

Tableau II.3. Conditions opératoires appliquées en utilisant divers réactifs.....25

Tableau II.4. Conditions opératoires appliquées en utilisant divers réactifs.....26

Tableau III.1. Caractéristiques physico-chimiques de la margine mère.....27

Tableau III.2. Bandes infrarouge caractéristiques de la margine.....30

Tableau III.3. Caractéristiques physico-chimiques du jus de cactus.....31

Tableau III.4. Bandes infrarouge caractéristiques du jus de cactus.....34

Tableau III.5. Volumes des surnageants récupérés dans les essais de coagulation avec la chaux.....36

Tableau III.6. Teneurs des constituants mesurées dans les échantillons de surnageants.....38

Tableau III.7. Proportions des constituants dans les échantillons de surnageants –chaux seule-.....38

Tableau III.8. Variation du volume du surnageant en fonction du temps au cours de la décantation.....	40
Tableau III.9. Teneurs des constituants mesurés dans les échantillons de surnageants recueillis dans le cas de l'utilisation de la chaux et jus de cactus.....	41
Tableau III.10. Proportions des constituants dans les échantillons de surnageants –chaux et jus de cactus-	41
Tableau III.11. Proportions des surnageants et des composés phénoliques.....	43
Tableau III.12. Volumes des surnageants récupérés dans les essais de coagulation avec l'acide sulfurique et le chlorure de sodium.....	46

Liste des figures

Figure I.1. Schéma décrivant les processus de coagulation-floculation.....06

Figure I.2. Structure des particules colloïdales.....09

Figure I.3. Structure UV- Visible du jus de cactus.....14

Figure I.4. Schéma représentant la structure d'une micelle (ou bien : représentation schématique d'une micelle).....16

Figure I.5. La couleur des précipités se formant après l'ajout des cations métalliques.....16

Figure II.1. Droite d'étalonnage $A=f(C)$ à $\lambda = 755 \text{ nm}$19

Figure III.1. Courbe de titrage de la margine mère par la soude.....28

Figure III.2. Spectre UV-Visible de la margine mère.....29

Figure III.3. Spectre infrarouge de la mère.....30

Figure III.4. Courbe de titrage du jus de cactus par la soude.....32

Figure III.5. Spectre UV-Visible du jus de cactus.....33

Figure III.6. Spectre infrarouge de jus de cactus.....34

Figure III.7. Aspects apparents de la margine mère (1) et des phases obtenues au cours (2) et après (3) l'opération de coagulation.....36

Figure III.8. Spectre UV-Visible de la margine mère (diluée 500 fois) et celui du surnageant N°4 (dilué 500 fois).....37

Figure III.9. Spectre UV-Visible de la margine mère (diluée 500 fois) et celui traité avec la chaux et le jus de cactus (diluée 500 fois)40

Figure III.10. La mousse qui se forme en mélangeant le solide avec l'eau.....44

Figure III.11. La couleur du précipité se formant après l'ajout de CuSO_4 (1) et NaCl (2)..45

Sommaire

Introduction	01
I. Partie théorique	03
I.1. Les sous-produits oléicoles.....	03
I.1.1. Caractéristiques physico-chimiques des margines.....	03
I.1.2. Impact des margines sur l'environnement.....	04
I.1.3. Méthodes de traitement des margines.....	04
I.1.4. Valorisation des margines.....	06
I.2. Procédé de traitement des effluents par coagulation-floculation.....	06
I.2.1. Application du procédé de la coagulation-floculation.....	07
I.2.2. Généralités sur les colloïdes.....	08
I.2.2.1. Structure des colloïdes.....	08
I.2.2.2. Nature des particules colloïdales-stabilité des dispersions.....	10
I.2.3. Paramètres influençant la coagulation-floculation.....	11
I.2.4. Coagulants et floculants.....	12
I.2.4.1. La chaux-application dans l'opération de coagulation-floculation.....	12
I.2.4.2. Le jus de cactus-application dans l'opération de coagulation-floculation.....	13
I.3. Réaction de saponification.....	15
II. Partie expérimentale	17
II.1. Méthodes de caractérisation.....	17
II.1.1. Caractérisation de la margine.....	17
a) UV-Visible.....	17
b) Infrarouge.....	18
c) Dosage des composés phénoliques.....	18
d) Teneur en matière sèche (T_{MS}).....	19
e) Teneur en cendres (T_C).....	20
f) Teneur en matière volatile (T_{MV}).....	20
g) Teneur en matière en suspension (T_{MES}).....	20
h) Teneur en matière organique (T_{org}).....	21

i) Demande chimique en oxygène (DCO).....	21
j) Mesure du pH-dosage volumétrique.....	22
k) Conductivité électrique.....	22
l) Densité.....	22
m) Indice de réfraction.....	22
II.1.2. Caractérisation du jus de cactus du figuier de barbarie (bio-floculant organique).....	23
II.2. Traitement des margines par coagulation-floculation.....	23
II.2.1. Procédure.....	23
II.2.2. Expériences de coagulation-floculation en utilisant la chaux éteinte.....	24
II.2.3. Expériences de coagulation-floculation par la chaux en présence du jus de cactus.....	24
II.2.4. Action de la soude sur la margine.....	25
a) Réaction de la soude à froid.....	25
b) Réaction de la soude à reflux.....	26
II.2.5. Action de l'acide sulfurique et du chlorure de sodium sur la margine.....	26
III. Résultats et interprétations.....	27
III.1. Caractérisation.....	27
III.1.1. Caractérisation de la margine.....	27
III.1.1.1. Dosage volumétrique de la margine par la soude.....	28
III.1.1.2. UV-Visible.....	29
III.1.1.3. Infrarouge.....	30
III.1.2. Caractérisation de jus de cactus.....	31
III.1.2.1. Dosage volumétrique du jus de cactus par la soude.....	32
III.1.2.2. UV-Visible.....	33
III.1.2.3. Infrarouge.....	34
III.2. Traitement des margines par coagulation-floculation.....	35
III.2.1. Tests de coagulation en utilisant la chaux éteinte seule.....	35
III.2.2. Tests de coagulation-floculation par la chaux et le jus de cactus.....	39

III.2.3. Tests de coagulation-floculation en utilisant de la soude à froid.....	42
III.2.4. Réaction à reflux de la soude sur la margine.....	43
III.2.5. Action de l'acide sulfurique et du chlorure de sodium sur la margine.....	45
Conclusion générale	47
Références bibliographiques	48

INTRODUCTION

INTRODUCTION

La gestion des déchets est devenue un enjeu important pour la préservation de l'environnement et de la santé humaine. Dans les pays industrialisés, des règlements spécifiques et des moyens techniques sophistiqués sont mis en place. Mais dans les pays en voie de développement la situation est plus complexe, les déchets que ce soient industriels, urbains, domestiques ou agricoles sont tout simplement évacués dans la nature sans traitement (cours d'eau, oueds, mer, barrages,.....).

En Algérie et particulièrement dans la région de Kabylie, l'industrie oléicole constitue une source importante de pollution. Les huileries d'olives génèrent de grandes quantités de sous-produits oléicoles, principalement les grignons et les margines. La valorisation de ces résidus est devenue une double nécessité écologique et économique. Elle permettrait, d'une part la réduction de la pollution et d'autre part l'amélioration de la rentabilité du secteur.

Ce travail se focalise sur l'étude des margines qui sont des rejets liquides qui posent de sérieux problèmes environnementaux à cause de leur charge importante en matières minérales et surtout organiques (acides, composés phénoliques).

Divers procédés physiques, chimiques et biologiques ont été étudiés et proposés pour le traitement des margines par de nombreux laboratoires et aussi par notre équipe de recherche dans le laboratoire de génie chimique et chimie appliquée. L'objet de ces études est de trouver un procédé efficace et peu coûteux avec des conditions de traitement souples et réalisable à l'échelle industrielle.

Parmi les procédés étudiés et appliqués dans le traitement de divers effluents aqueux, celui de la coagulation-floculation reste actuellement le moins cher par rapport aux autres vu les grands volumes de fluide qui peuvent être traités, la quantité et la diversité des particules éliminées. Ce sont ces raisons qui ont justifié cette étude et dont l'objet est de tester les opérations de coagulation et de floculation dans le traitement des margines en utilisant de nouveaux procédés et conditions opératoires et des réactifs disponibles et peu coûteux, notamment la chaux comme coagulant et le jus de cactus comme floculant.

Notre étude est présentée, en trois parties, dans ce mémoire:

La première concerne l'étude bibliographique, où on présente essentiellement les margines, leurs caractéristiques et leurs impacts sur l'environnement, des généralités concernant le procédé de coagulation-floculation et les réactions de saponification.

La deuxième partie est consacrée à la présentation des procédures expérimentales de traitement et d'analyse des margines et des réactifs utilisés dans les opérations de coagulation et de floculation.

La troisième partie est réservée à la présentation, la comparaison et l'interprétation des résultats des tests effectués.

PARTIE THEORIQUE

I.PARTIE THEORIQUE

I.1. LES SOUS PRODUITS OLEICOLES

Il existe différents types de sous-produits rejetés par les huileries lors du processus d'extraction de l'huile d'olive. On distingue: le grignon (brut, épuisé, partiellement dénoyauté) et les margines [1].

Les margines constituent l'objet de cette étude; leurs caractéristiques, les procédés utilisés dans leur traitement et les domaines de valorisation, cités dans la littérature, seront décrits dans les paragraphes suivants.

I.1.1. Caractéristiques physico-chimiques des margines

La margine est le résidu liquide aqueux brun qui s'est séparé de l'huile d'olive après le pressage et l'opération de centrifugation ou de sédimentation. Ce liquide a une odeur agréable mais un goût amer [1]. Elle présente une composition et des caractéristiques plus au moins variables qui dépendent de la qualité des olives, de leur degré de maturité, du système d'extraction et de la qualité d'eau rajoutée lors de la phase d'extraction de l'huile. Ces effluents sont généralement composés de divers constituants, comme c'est indiqué dans le tableau suivant:

Tableau I.1. Composition chimique des margines [1]

Constituants	Proportions (%)
eau	83 - 88
matières minérales	1,5 - 2
matières azotées totales	1.25 - 8
matières grasses	0,03 - 1

D'autres caractéristiques des margines sont mentionnées aussi dans le tableau I.2.

Tableau I.2. Caractéristiques physico-chimiques des margines[2-3-4]

Paramètres	Valeurs
pH	4,2 à 5,9
Conductivité(mS/cm)	5 à 41
DCO (g/l)	16,5 à 190
DBO ₅ (g/l)	41,3 à 46
Matière organique (g/l)	16,7 à 81,6
Composés phénoliques (g/l)	3 à 5

DCO : demande chimique en oxygène, DBO : demande biologique en oxygène

I.1.2. Impact des margines sur l'environnement

Les différents types de pollutions générés par les margines sont :

• Pollution de l'air

- Dégagement d'odeur désagréable liée à la formation d'hydrogène sulfureux (H₂S) lors du processus de fermentation [5].

• Pollution des eaux

- Nuisance de la qualité des eaux de surfaces
- La coloration des eaux naturelles
- Perturbation et empêchement de l'autoépuration des eaux
- Toxicité de la microflore[6].

• Pollution du sol

- Sols obturés et suffoqués
- Mauvaise odeur
- Pollution de l'aquifère
- Effet phytotoxique sur la population microbienne du sol [6].
- Inhibition de la germination des graines [5,6].

I.1.3. Méthodes de traitement des margines

Les méthodes de traitement étudiées et/ou appliquées sont mentionnées dans le tableau suivant:

Tableau I.3. Méthodes de traitement des margines [6]

Type de traitement	Le procédé
Thermiques	Evaporation naturelle Evaporation forcée
Biologique	Lagunage
Aérobie	Anaérobie Aérobie-anaérobie Enzymatique : laccase
Physique	Procèdes membranaires Neutralisation, précipitation / floculation Procédés d'adsorption
Bio- filtration	
Physicochimique	L'électrocoagulation La coagulation –floculation
Traitement d'oxydation	Oxydation humide
Avancé Ozonation	
Procédés électrochimiques	
Procédés Fenton	
Traitement combinés	Ultrafiltration-oxydation avancé Oxydation avancée –traitement biologique Coagulation-oxydation avancée

I.1.4. Valorisation des margines

La margine peut être exploitée dans différents domaines notamment pour :

- Production de biogaz ;
- Production de compost ;
- Utilisation des margines en génie civil ;
- Utilisation des margines en alimentation animale ;
- Production des protéines d'organismes unicellulaires ;
- Production d'enzyme ;
- Epannage[5];
- Extraction et récupération des polyphénols ;
- Production de biocarburants[6].

I.2. Procédé de traitement des effluents par coagulation-floculation

La coagulation et la floculation sont des processus, souvent indissociables, résultants d'un ensemble de phénomènes physico-chimiques permettant de séparer, en deux phases distinctes, une suspension stable de particules de très petite taille (colloïde) (Figure I.1).

A titre d'exemple: le lait est une émulsion stable constituée de globules de matières grasses en suspension dans une solution aqueuse. L'ajout d'un acide ou d'une enzyme, engendre la séparation du lait en deux phases: un gel de caséine (le caillé) et un liquide surnageant (le petit lait); on dit alors que le lait a coagulé[7].

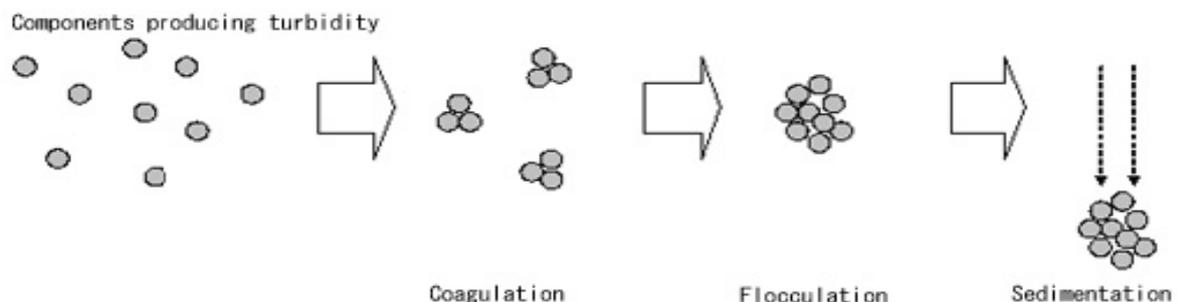


Figure I.1. Schéma décrivant les processus de coagulation-floculation

La coagulation consiste en la diminution des forces de répulsion entre les particules, ce qui favorise les collisions, la formation d'agrégats et l'apparition de deux phases distinctes.

La floculation, consiste en la croissance des agrégats pour former des flocons et accélérer ainsi la séparation des phases par sédimentation ou décantation. Ce phénomène est réversible, c'est à dire que l'on peut retourner à l'état de la suspension colloïdale initiale en détruisant les agrégats ou les flocons formés par une forte agitation du milieu [7].

I.2.1. Applications du procédé de la coagulation-floculation

Les applications industrielles de la coagulation et de la floculation sont nombreuses. L'industrie agroalimentaire implique souvent des opérations de coagulation et de floculation, comme dans la séparation de la caséine du lait qui est l'une des premières étapes de la fabrication de nombreuses spécialités fromagères. Ce procédé est également appliqué dans la clarification de certaines boissons telles que les vins ou les bières. Il est utilisé aussi dans d'autres secteurs industriels comme dans la fabrication du papier, notamment pour retenir les pigments minéraux opacifiants au sein des fibres de cellulose lors de la formation des feuilles.

Mais la principale application du procédé de coagulation-floculation est le traitement des eaux (eaux de rivière, des rejets industriels ou usées). Ces eaux contiennent de nombreux composés, des matières en suspension, des colloïdes et des matières dissoutes qui sont à l'origine de leur turbidité, couleur et toxicité.

Le traitement des eaux, en particulier à usage domestique, implique des opérations de très grande échelle. Les techniques membranaires se développent de plus en plus dans ce domaine, elles sont efficaces mais très coûteuses. La sédimentation est le procédé de séparation le plus économique en termes de consommation d'énergie mais ne permet pas de séparer correctement les bactéries isolées dont la vitesse de sédimentation est de cinquante centimètres par heure et encore moins les virus qui mettraient deux années pour parcourir un mètre. Ainsi, la coagulation-floculation permet d'agréger les particules colloïdales en flocs d'une taille comprise entre 100 microns et quelques millimètres, suffisamment denses pour sédimenter facilement.

Plusieurs études ont été déjà mentionnées concernant l'application des opérations de coagulation-floculation aux effluents d'huileries d'olives, notamment les margines qui sont des suspensions; milieux qui se prête généralement bien à ce type de traitement [7].

I.2.2. Généralités sur les colloïdes

* **Une suspension** désigne généralement un milieu constitué par une phase solide dispersée dans une phase fluide. Les matières en suspension sont des particules solides minérales (sables, argiles, hydroxydes minéraux...) ou organiques ainsi que des micro-organismes (algues, bactéries...) dont la taille est supérieure à un micron environ.

* **Une suspension colloïdale** est constituée aussi de particules de même origine que celles des suspensions mais dont la taille est comprise entre environ un micron et un nanomètre. Elle peut être une substance sous forme de liquide ou semi-solide. Elle est intermédiaire entre :

- les suspensions ou les particules dispersées sont de taille supérieure au micromètre et
- les solutions vraies ou les particules sont de taille inférieure au nanomètre qui sont généralement des matières dissoutes (molécules, cations, anions et complexes de petites tailles, gaz dissous).

A titre d'exemple : la pectine (polysaccharide), certaines protéines, la gélatine, forment des suspensions colloïdales, dites macromoléculaires et permettent de fabriquer des flans et des gelées. Le lait ou le plasma sanguin sont des suspensions colloïdales. Les composés tensio-actifs (détergents) forment aussi des suspensions colloïdales dites micellaires[8-9].

I.2.2.1. Structure des colloïdes

Dans les phases aqueuses, les particules colloïdales portent des charges négatives situées à leur surface. Ces charges négatives attirent les ions positifs en solution dans l'eau. Ceux-ci sont étroitement collés aux particules colloïdales et forment la couche liée ou de STERN, qui attire à son tour des anions accompagnés d'une faible quantité des cations : c'est la couche diffuse ou de GOUY. Il y a donc formation d'une double couche ionique, l'un accompagnant la particule lors de ces déplacements, l'autre se déplaçant indépendamment ou avec un certain retard[10].

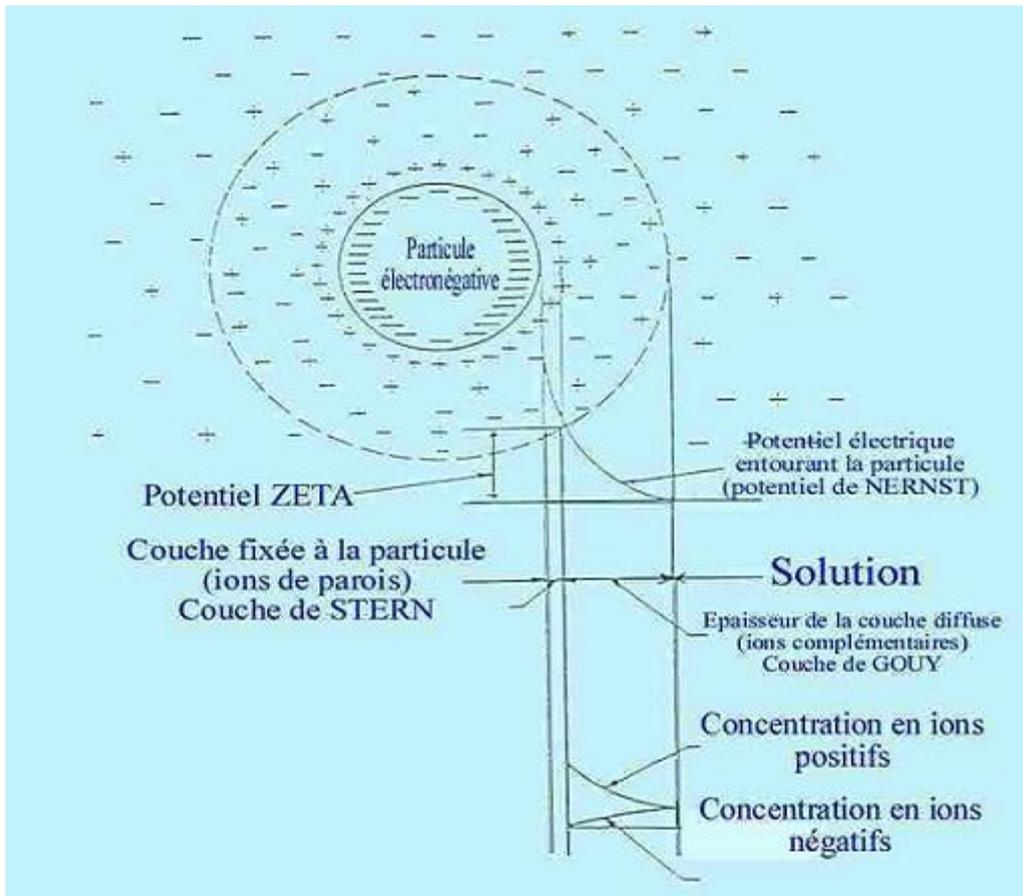


Figure. I.2. Structure des particules colloïdales

Il existe entre ces deux couches un potentiel électrostatique ou de NERNST, qui varie en fonction de la distance par rapport à la surface de la particule.

Dans la couche liée, le potentiel de NERNST décroît linéairement car les cations constitutifs sont empilés uniformément. En revanche, dans la couche de GOUY, le potentiel électrostatique varie de manière non linéaire, étant donné que la répartition ionique résulte d'un mélange aléatoire de cations et d'anions. La valeur du potentiel à la surface de la couche de NERNST est appelé potentiel zêta. Les particules colloïdales étant chargées négativement, ce potentiel est négatif. Dans les eaux naturelles, sa valeur varie de -30 à -35 mV. Les particules de potentiel zêta négatif se repoussent très fortement[10].

Le potentiel zêta caractérise la stabilité d'une suspension de colloïdes : plus sa valeur absolue est élevée et plus le système est stable. Il est possible de mesurer la différence de potentiel qui existe entre le voisinage d'une particule et le sein du liquide à l'aide d'un appareil appelé zétamètre qui la détermine par observation de la migration des particules sous l'action

d'un champ électrique sous lequel ces particules se déplacent jusqu'à atteindre une vitesse limite correspondant à l'équilibre entre la force électrique d'attraction et la force de friction due à la viscosité du milieu. La valeur du potentiel électrique correspondant, appelée "potentiel zêta" ou potentiel électrocinétique, est indépendante du diamètre de la particule [7].

Ainsi, les particules colloïdales sont caractérisées par deux points essentiels : d'une part, elles ont un diamètre très faible et d'autre part, elles ont la particularité d'être chargées négativement, engendrant des forces de répulsions entre elles. Ces deux points confèrent à ces particules une vitesse de sédimentation extrêmement faible ou quasiment nulle dans certains milieux, comme l'eau [11].

I.2.2.2. Nature des particules colloïdales – stabilités des dispersions

Les particules colloïdales peuvent être de caractères hydrophyle ou hydrophobe.

- **Les particules colloïdales hydrophiles** sont en générale de nature organique, présentant des groupements polaires de type R-NH₂, R-OH entre autres. Ces groupements créent des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau. Il se forme alors une couche qui s'oppose au rapprochement des particules en favorisant ainsi la stabilité de la suspension colloïdale.

- **Les particules colloïdales hydrophobes** sont généralement de nature minérale. Leurs surfaces sont constituées de charges négatives qui engendrent une répulsion mutuelle rendant impossible toute agglomération de ces particules ce qui favorise aussi la stabilité de la dispersion.

La stabilité des systèmes colloïdaux dépend de l'interaction entre les particules. Elle met en jeu deux forces contraires :

- une force de répulsion qui tend à écarter les particules les unes des autres. Cette force dépend de la charge des particules qui sont de même signe.
- une force d'attraction (type Van der Waals) qui tend à rassembler les particules pour atteindre l'énergie potentielle minimum. Cette force est fonction de la distance entre particules [12].

Ainsi, sous l'effet du mouvement brownien ou de l'agitation, les particules se rapprochent et s'attirent. Puis les forces électrostatiques deviennent prépondérantes, les particules se repoussent. Cette énergie de répulsion est maximale à un niveau correspondant à l'énergie d'activation (ou barrière d'énergie) E_{\max} . Le système est d'autant plus stable que E_{\max} est élevée. Si l'on arrive à surmonter cette barrière énergétique, les forces attractives deviennent à nouveau prépondérantes ce qui permet l'adhésion des particules (coagulation). Pour cela, il faudrait :

- soit augmenter l'énergie cinétique des particules : dans ce cas il faudrait augmenter l'agitation des particules et/ ou élever la température, ce qui est impossible car les volumes d'eau à traiter sont toujours très importants.
- soit abaisser la barrière de répulsion entre particules. Dans ce cas, il faut annuler les forces de répulsion électrostatique. Cela veut dire que l'élimination des colloïdes passe par l'annulation du potentiel zêta afin d'annuler les forces de répulsion [7].

Pour annuler le potentiel zêta, on peut procéder de différentes manières, notamment en :

- ajustant le pH pour atteindre le point de charge nulle des particules colloïdales,
- augmentant la salinité pour comprimer la couche diffuse,
- neutralisant la charge de surface par des cations polyvalents,
- piégeant les colloïdes dans des précipités ou
- adsorbant les particules colloïdales sur des polymères chargés et à longue chaîne. [13]

I.2.3. Paramètres influençant la coagulation-floculation

Le processus de coagulation-floculation est complexe et peut être influencé par plusieurs facteurs, comme la température, le pH du milieu, la taille et la concentration des particules colloïdales, la concentration du coagulant et/ou du floculant, la vitesse et la durée d'agitation.

Certaines études, montrent que l'élévation de la température accélère la floculation et que le pH permettant la meilleure coagulation se situe souvent dans la plage où la solubilité du coagulant utilisé est minimale, ce qui donne une meilleure précipitation. La diminution de la taille des particules colloïdales rend l'effet des forces de surface des particules prépondérant à celui des forces de masse. La détermination de la concentration optimale du coagulant est un paramètre essentiel pour la déstabilisation des colloïdes. Cela s'applique aussi à la vitesse et à la durée d'agitation; en générale, on procède à une agitation rapide pour la

dispersion et l'homogénéisation de la solution lors de l'introduction du coagulant. Cependant, une agitation intense empêche l'agrégation des particules, tandis qu'une agitation prolongée, permet l'effraction des liaisons entre coagulant et la surface des particules[14].

I.2.4. Coagulants et flocculants

Un coagulant est un produit chimique minéral ou organique utilisé pour favoriser la coagulation des colloïdes contenus dans l'eau à traiter. Il doit être non toxique et insoluble dans un milieu de pH neutre.

Un flocculant est une substance, solide ou en solution, qui sert à piéger les particules colloïdales et former des floes. Les flocculants sont généralement des polymères de haut poids moléculaire à structure linéaire qui être non ioniques, anioniques ou cationiques[15].

Tableau I.4. Exemples de substances chimiques utilisées comme coagulant et flocculant [16-18].

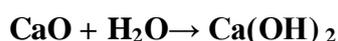
Types de coagulants	Types de flocculants
<p>Coagulants minéraux [16]:</p> <ul style="list-style-type: none"> • sulfates et les chlorures d'aluminium et de fer III: $Al_2(SO_4)_3$, $Fe_2(SO_4)_3$, $AlCl_3$ et $FeCl_3$ • chaux et mélanges de sulfates et de chaux: $M_2(SO_4)_3 + Ca(OH)_2$ • produits mixtes Al^{3+}/Fe^{3+} <p>Coagulants organiques [17]:</p> <ul style="list-style-type: none"> • polyamines (epichlorhydrine ou polydadmac), • résines mélamine-formol, • polyéthylénimines, • certains polymères végétaux (cationiques). 	<ul style="list-style-type: none"> • polymères minéraux: tels que la silice activée (SiO_2), généralement associée au sulfate d'aluminium en eau froide, • polymères naturels: extraits de substances animales ou végétales: amidons, alginates (obtenus à partir d'algues marines), • polymères de synthèse: apparus récemment. Ils sont performants et conduisent souvent à un volume de boue très inférieur[18].

I.2.4.1. La chaux – application dans l'opération de coagulation-floculation

La chaux est le terme qui désigne l'oxyde de calcium CaO , espèce minérale naturelle rare. C'est une matière sèche poudreuse, de couleur blanche, alcaline et hydrophile.

Le terme de **chaux vive** désigne l'oxyde de calcium (CaO) qui est le produit direct de la thermolyse ou calcination du calcaire [19].

Le terme de **chaux éteinte** désigne l'hydroxyde de calcium (Ca(OH)₂) qui est une poudre corrosive et hygroscopique, préparée à partir de la chaux vive ou oxyde de calcium selon la méthode rapide des anciens chauffourniers (extinction de la chaux vive par arrosage à l'eau). L'hydratation de l'oxyde de calcium est une réaction exothermique qui engendre l'hydroxyde de calcium selon la réaction[20] :



Quelques propriétés de la chaux éteinte sont mentionnées dans le tableau suivant:

Tableau I.5. Quelques propriétés de l'hydroxyde de calcium [20]

Propriétés	Formule chimique	Masse molaire (g/mole)	Masse volumique (g/ml)
Valeur	Ca(OH) ₂	74.093	2.24
Propriété	Température de fusion (°C)	Solubilité dans l'eau (g/l) à 20 °C	Solubilité dans l'eau (g/l) à 100 °C
Valeur	580	1.73	0.77

La chaux est utilisée dans plusieurs applications, notamment dans: la correction de pH et la neutralisation d'eaux et d'effluents acides, la coagulation et floculation des matières en suspension, la précipitation des métaux lourds, la déphosphatation et la minéralisation de la biomasse[21].

L'apport de cations (Ca²⁺) dans la solution modifie le potentiel au voisinage des particules et permet aux particules de se rapprocher. C'est ce que l'on appelle "Compression de la double couche" [7].

I.2.4.2. Le jus de cactus – application dans l'opération de coagulation-floculation

Le jus de cactus est extrait des cladodes des figuiers de barbarie après nettoyage et broyage du cactus et séparation de la phase liquide (jus) par filtration. C'est un liquide visqueux de coloration verte miscible à l'eau, de pH d'environ 6 et de masse

volumique approximativement égale à 1,008 kg/l. Il est caractérisé aussi par une bande d'absorption dans le domaine de l'ultraviolet aux environs de 300 nm (figure I.3) [22].

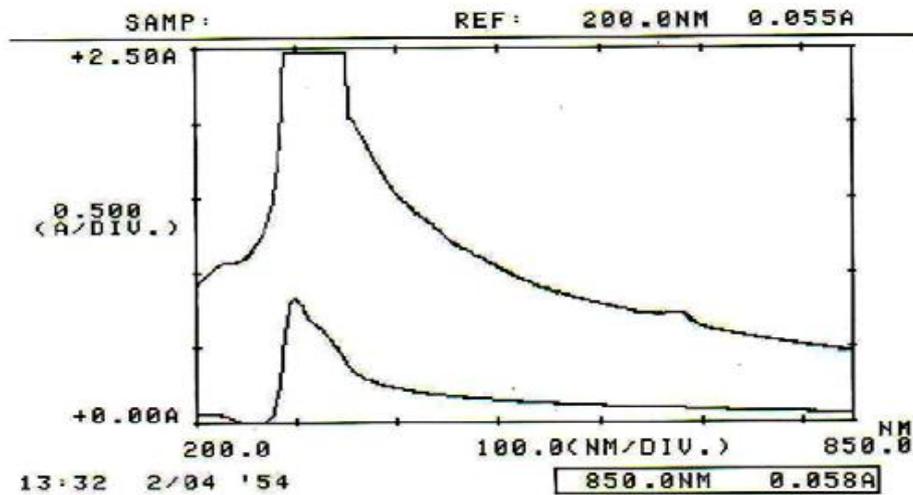


Figure. I.3. Spectres UV-visible du jus de cactus

Jus pur (spectre du haut), jus dilué à 10 % dans l'eau (spectre du bas)

La composition chimique du jus de cactus, mentionnée dans la littérature, est présentée dans le tableau suivant:

Tableau I.6. Composition chimique du jus de cactus [23]

Composé	valeur	unité
Polyphénols	455,65 – 542,70	µg /ml
Isoquercitrine	645,90	µg/ml
Hype roside	164,50	µg/ml
Sucre	0,66 – 1,45	g/100ml
Acide ascorbique	17,60 – 22,28	mg/100ml
Potassium	44,23 – 409,35	mg/100ml

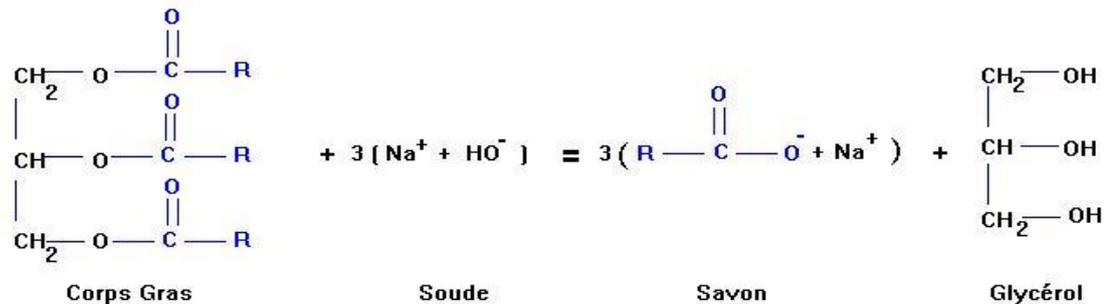
Une étude récente faite au Maroc a montré que le jus de cactus, dilué dans l'eau (≈ 10 %), peut être utilisé comme floculant organique (bio-floculant) dans le traitement des effluents liquides chargés en cuivre, en zinc et en matière en suspension. L'étude comparative avec un floculant industriel a montré une très bonne compétitivité avec un fort pouvoir de floculation pour le jus de cactus. L'association des deux étapes de neutralisation et de coagulation avec la

chaux suivie d'une étape de floculation en utilisant comme agent floculant le nouveau produit extrait des cactus marocains puis d'une décantation, a montré un effet très significatif sur l'élimination du zinc, du cuivre et de la matière en suspension. Le pourcentage d'abattement des métaux dépasse 95 % pour le cuivre et le zinc [24].

I.3.Réaction de saponification

La saponification est une réaction chimique transformant un ester en un ion carboxylate et un alcool. Il s'agit en fait de l'hydrolyse en milieu basique d'un ester. Cette réaction permet la synthèse d'un savon [25]. C'est une réaction exothermique, lente et totale

L'action de l'hydroxyde de sodium (soude) ou de potassium (potasse) sur un triester conduit à un carboxylate de sodium (ou de potassium) constituant **le savon** et à du propan-1, 2,3-triol (glycérol) [26].



Le savon est un mélange de carboxylate de sodium ou de potassium, de formule générale: (R-COO- + Na+) ou (R-COO- + K+). Il est généralement séparé (précipité) du mélange réactionnel par relargage en additionnant les sels alcalin dans le milieu [26].

Les propriétés détergentes des savons sont dues aux ions carboxylate RCOO- . Les ions carboxylate RCOO- possèdent :

- une tête **hydrophile** polaire (-COO-) chargée négativement, qui s'entoure de molécules d'eau polaires.
- une extrémité **lipophile** (R) : elle a beaucoup d'affinité pour les chaînes carbonées présentes dans les lipides et les graisses, mais hydrophobe car elle n'est pas polaire.

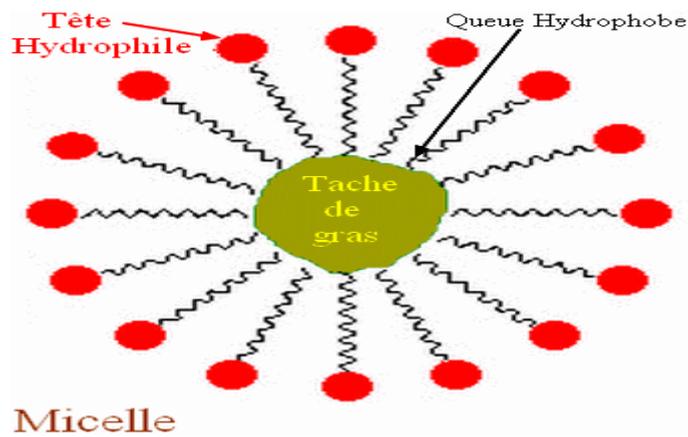


Figure I.4. Schéma représentant la structure d'une micelle.

Le pouvoir moussant du savon est important dans l'eau déminéralisée et diminue considérablement lorsque l'eau est trop dure, notamment quand elle contient une grande quantité d'ions magnésium et calcium; l'action nettoyante du savon est alors diminuée aussi.

Des précipités de différentes couleurs se forment aussi quand on additionne de l'acide ou des sels métalliques à une solution aqueuse de savon, comme c'est illustré dans la figure suivante :

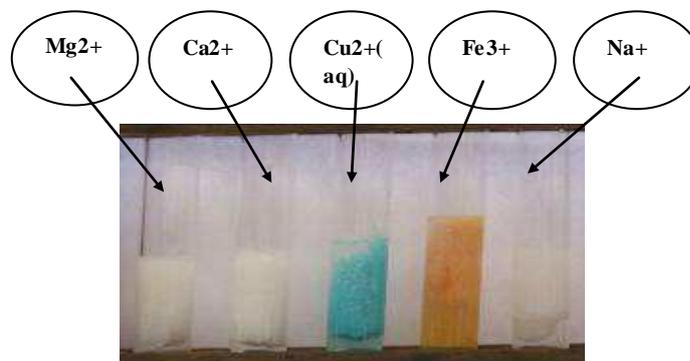
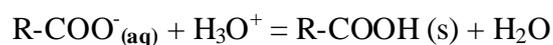


Figure I.5. La couleur des précipités se formant après l'ajout des cations métalliques.

Ainsi, quand on ajoute de l'acide chlorhydrique à une solution aqueuse de savon, il apparaît un précipité blanc qui se forme par la réaction suivante:



Lorsqu'on ajoute un cation métallique à la solution savonneuse, on observe la formation de précipité d'une couleur caractéristique en présence des différents cations[27].

RESULTATS ET INTERPRETATIONS

II. PARTIE EXPERIMENTALE

Cette partie est consacrée à la description des : techniques, procédures et conditions opératoires appliquées dans :

- la caractérisation des échantillons de la margine à traiter,
- la caractérisation du bio-floculant (jus de cactus),
- les essais de traitement de la margine par coagulation-floculation et
- les essais de traitement alcalin et à reflux de la margine.

II.1. METHODES DE CARACTERISATION

II.1.1. Caractérisation de la margine

La margine utilisée (≈ 10 litres) a été prélevée le 20 mars 2016 d'une huilerie d'olives moderne située dans la région de Mâatkas (Tizi Ouzou). Elle est d'une couleur marron foncée et constituée visiblement de trois phases :

- une phase supérieure organique (huile), qu'on sépare par décantation ;
- une suspension aqueuse dense qui constitue la quasi-totalité de l'effluent ;
- une phase inférieure solide qu'on sépare par filtration à l'aide d'un tissu.

La margine, ainsi débarrassée de l'huile et de la phase solide, est conservée à l'abri de la lumière et de la chaleur ($< 10^{\circ}\text{C}$).

Les caractéristiques de la margine déterminées et étudiées sont :

a) UV-Visible

Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre **SHIMADZU** modèle 14200 piloté par un ordinateur et fonctionnant dans un domaine de longueurs d'onde allant de 190 à 900 nm. Des cuves en quartz, de 1 cm de trajet optique, sont utilisées dans l'ensemble des analyses effectuées dans ce travail.

Cette technique a permis de doser les composés phénoliques ou insaturés dans les échantillons de margines mère et traités et du jus de cactus extrait.

b) Infrarouge

Les analyses par spectroscopie infrarouge sont réalisées à l'aide spectrophotomètre **TENSOR 27** fonctionnant dans un domaine de nombre d'onde allant de 400 à 4000 cm^{-1} .

Dans le cas de la margine, la procédure consiste à chauffer un échantillon de volume $V= 10$ ml dans une étuve à une température de 100 $^{\circ}\text{C}$ pendant 24 heures. La matière sèche obtenue est broyée pour obtenir une poudre qui sera analysée par spectroscopie infrarouge.

Dans le cas du jus de cactus, c'est aussi la phase organique obtenue après évaporation totale de l'eau, qui est analysée.

c) Dosage des composés phénoliques

Le dosage des composés phénoliques totaux a été effectué par la méthode décrite dès 1965 par Singleton et Rossi, basée sur un protocole utilisant le réactif de Folin-Ciocalteu et des mesures spectrophotométriques [28].

Le réactif de Folin-Ciocalteu, de couleur jaune, est constitué d'un mélange d'acides phosphomolybdique ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) et phosphotungstique ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) qui sont réduits, lors de l'oxydation des phénols, en un mélange bleu d'oxydes de tungstène (W_8O_{23}) et de molybdène (Mo_8O_{23}). La coloration produite, dont l'absorption maximum est comprise aux environs de 725-750 nm, est proportionnelle à la quantité de polyphénols présents dans la margine ou autres extrait et effluent à analyser.

Le protocole de dosage est le suivant:

- on prélève 0,5 ml de l'échantillon à doser qu'on mettra dans un tube à essai,
- on ajoute 10 ml d'eau distillée puis on agite pour homogénéiser,
- on ajoute 0,5 ml de réactif de Folin-Ciocalteu,
- après 3 min, on ajoute encore 1 ml d'une solution de carbonate de sodium saturée,
- on laisse incuber pendant une heure à température ambiante et à l'abri de la lumière,
- on note l'absorbance du mélange obtenu à la longueur d'onde de 755 nm en utilisant un appareil de spectrophotométrie Uv-visible.

Le même protocole est utilisé pour doser :

- le blanc qui ne contient pas les composés phénoliques, ici c'est 0.5 ml d'eau à la place de l'échantillon de margine.

- les solutions de référence de différentes concentrations en acide gallique (C), analysées dans le but d'obtenir la droite d'étalonnage $A = f(C)$ permettant de réaliser les dosages (figure II.1).

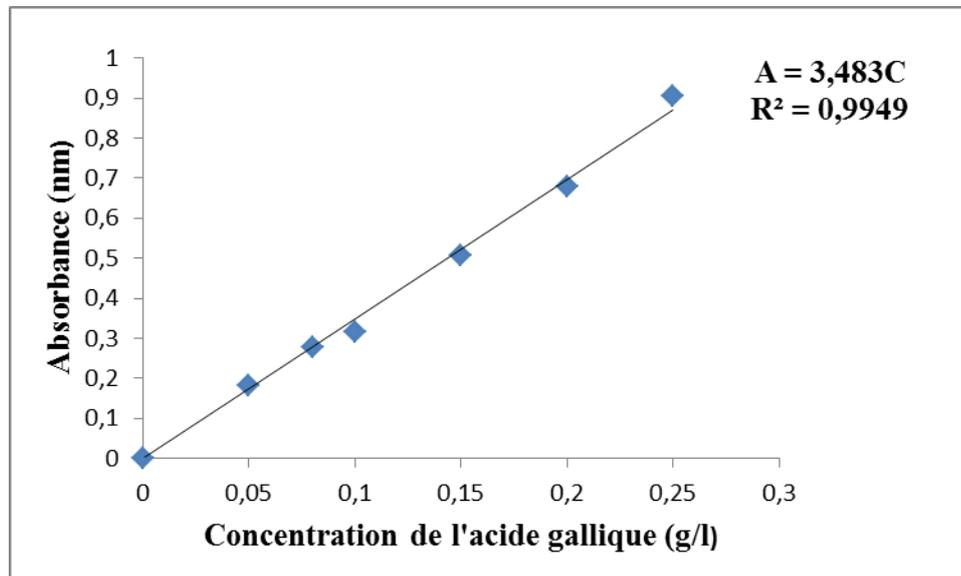


Figure II.1. Droite d'étalonnage $A = f(C)$ à $\lambda = 755$ nm

C : concentration en acide gallique dans les solutions de référence

C'est l'équation de la droite qui va nous permettre de calculer les concentrations inconnues (C) en composés phénoliques dans les échantillons analysés de margine ou autres effluents, et ce par rapport à l'acide gallique.

$$C_p \text{ (g/l)} = A/K \cdot n$$

C_p : concentration des composés phénoliques en g/l.

A : l'absorbance à $\lambda = 755$ nm.

K : tangente de la droite d'étalonnage (K=3,483)

n : nombre de dilution (50 fois)

d) Teneur en matière sèche (T_{MS})

La matière sèche est constituée par l'ensemble des substances organiques et inorganiques en solution ou en suspension, contenues dans les margines [29].

La procédure de détermination de la T_{MS} consiste à sécher un volume de 10 ml de la margine dans une étuve à 105 °C, jusqu'à l'obtention d'une masse constante. La durée de séchage est généralement de 24 h.

La teneur en matière sèche est déterminée alors par la relation suivante :

$$T_{MS} \text{ (g/l)} = 1000 \cdot (m_s / V)$$

m_s : la masse, en gramme, de la matière sèche obtenue après séchage de la margine.

V : volume (en ml) de l'échantillon de margine.

e) Teneur en cendres (T_c)

La teneur en cendre représente la fraction minérale (en g/l) de la margine [30]. Elle est déterminée en procédant à la calcination de la matière sèche à 600°C dans un four à moufle pendant 4 heures. La valeur de la teneur en cendre est calculée alors à partir de la formule :

$$T_c \text{ (g/l)} = 1000 \cdot (m_c / V)$$

m_c : la masse (en g) de la matière obtenue après calcination

V : volume (en ml) de l'échantillon de margine.

f) Teneur en matière volatile (T_{MV})

La teneur en matière volatile, exprimée en g/l, est déterminée par calcul de la différence entre les valeurs des teneurs en matière sèche et en cendre :

$$T_{MV} \text{ (g/l)} = T_{MS} - T_c$$

g) Teneur de la matière en suspension (T_{MES})

La teneur de la matière en suspension, exprimée en g/l, est déterminée expérimentalement en procédant à la centrifugation d'un volume $V = 20$ ml de margine à 8000 tours/min pendant 20 minutes [29]. Le culot obtenu est séparé par filtration, mis dans une coupelle en porcelaine puis séchée à l'étuve à 105 °C pendant 24 heures et en fin pesé pour déterminer sa masse M_{MES} (en g).

La teneur de la matière en suspension est calculée alors par la relation :

$$T_{MES} \text{ (g/l)} = 1000. (M_{MES} /V)$$

h) Teneur en matière organique (T_{Org})

La teneur en matière organique dans la margine est la quantité de matière organique, en gramme, par litre de margine [31].

La procédure appliquée pour estimer la T_{Org} , consiste à extraire la fraction organique de la margine en mettant en contact sous agitation pendant 5 min dans une ampoule à décanter un volume de 40 ml de margine avec 25 ml d'éther. Après décantation (24h), la phase supérieure de l'éther, contenant la fraction organique, est séparée. La phase inférieure (margine appauvrie) est mise encore en contact de l'éther 2 fois.

La phase d'éther est enfin soumise à une distillation simple pour évaporer l'éther et récupérer le résidu, constitué de la phase organique. La teneur en matière organique est calculée par la relation:

$$T_{Org} \text{ (en g/l)} = 1000. (M_{org}/V)$$

M_{org} : masse (en g) du résidu (matière organiques) recueillie après la distillation de l'éther

V : volume (en ml) de la margine mis en contact de l'éther au cours de l'extraction

i) Demande chimique en oxygène (DCO)

La DCO est la masse, exprimée en gramme, d'oxygène nécessaire à l'oxydation complète des substances organiques d'un litre d'un échantillon de matière. C'est donc une teneur, exprimée en gramme d'oxygène par litre de margine [29].

Expérimentalement, la DCO est évaluée en utilisant une prise d'essai de 2 ml de margine convenablement diluée qu'on mettra dans un tube DCO. L'ensemble est mis dans un four DCO à 105 °C pendant 2 heures.

Le four DCO est de marque HANNA Instrument HA 839800 COD Reactor. La valeur de la DCO des margines (en g d'O₂/l) est directement mesurée par un DCO-mètre de type HANNA.

j) Mesure du pH – Dosage volumétrique

Les mesures du pH sont effectuées en utilisant un pH-mètre de marque HANNA pH 211 et une électrode de mesure de type HANNA.

Les pH sont mesurés en plongeant l'électrode de mesure dans un échantillon de 20 à 30 ml de margine sous agitation.

Le dosage volumétrique permet de déterminer le nombre d'équivalent gramme en cations H_3O^+ libérés dans un litre de margine (normalité N).

La procédure de dosage consiste à titrer un échantillon de 20 ml de la margine filtrée par une solution de soude 0,1 N sous agitation et relever les valeurs du pH au cours du titrage. La normalité N_e de la margine (nombre d'équivalent gramme/l) est donnée par l'équation:

$$N_e = N_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} / V_{\text{margine}}$$

N_e : nombre d'équivalents d'acide par litre de margine.

N_{NaOH} : normalité de la soude (0.1 N).

V_{NaOH} : volume de soude (en ml) versée pour neutraliser les acides de la margine (point équivalent)

$V_{\text{margine}} = 20 \text{ ml}$

k) Conductivité électrique

La conductivité électrique de la margine est mesurée par un conductimètre de type Consort C 3030, elle est exprimée en ms/cm.

La sonde du conductimètre, une fois rincée, est plongée dans un bécher contenant 20 à 30 ml de margine à analyser. La conductivité est mesurée à la température $T = 24^\circ\text{C}$.

l) Densité

La densité de la margine mère est déterminée par rapport à l'eau, à 4°C , et à l'aide d'un pycnomètre à une température de 20°C .

m) Indice de réfraction

L'indice de réfraction de la margine est déterminé à l'aide d'un refractomètre d'Abbe à la température de 22°C .

II.1.2. Caractérisation du jus de cactus du figuier de barbarie (bio-floculant organique)

Le bio-floculant organique est un jus de cactus du figuier de barbarie dont les cladodes sont recueillis de la région d'Ait Mesbah (Beni Douala).

L'extraction du floculant organique a été réalisé selon les étapes suivantes :

- Nettoyage et lavage du cactus (cladodes),
- Broyage dans un mixeur, de marque **COBRA**, doté d'une centrifugeuse qui sépare la phase liquide (jus) du solide.

Le jus de cactus obtenu à l'état naturel est un liquide visqueux de couleur verte. Il est conservé à une température $< 10^{\circ}\text{C}$ mais il est relativement stable, il peut conserver sa capacité de floculation pendant plusieurs jours en dehors de tout système de conservation [22].

Les mêmes procédures citées dans la caractérisation de la margine ont été suivies pour déterminer les caractéristiques du jus de cactus, à savoir: les teneurs en matière sèche et en composés phénoliques, le pH, la normalité, la densité et la conductivité.

Les analyses de spectroscopie uv-visible sont effectuées aussi dans une phase aqueuse. Celles de la spectroscopie infrarouge sont réalisées aussi dans les mêmes conditions; c'est-à-dire après évaporation de l'eau qui permet d'obtenir une matière organique très visqueuse et assez dure.

II.2. TRAITEMENT DES MARGINES PAR COAGULATION-FLOCCULATION

Les essais de coagulation-floculation ont été réalisés sur des échantillons de margine en utilisant essentiellement de la chaux éteinte ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, (de pureté 94,5 % et d'une masse molaire de 74,09 g/l) connue pour son action de coagulation [32]. Mais d'autres séries de tests ont été effectués en utilisant d'autres réactifs à la place de la chaux éteinte, on cite: les solutions concentrées de soude, de chlorure de sodium, de l'acide sulfurique ou du jus de cactus.

D'autres expériences ont été effectuées aussi en utilisant de la chaux éteinte en présence d'un jus de cactus utilisé comme floculant.

II.2.1. Procédure

Les essais de coagulation sont réalisés au laboratoire à la température ambiante ($T=19-24^{\circ}\text{C}$) en utilisant un ban de Jar-test.

Cette méthode consiste à introduire un ou plusieurs coagulants en présence (ou non d'un floculant) dans une série de béchers contenant 50 ml d'effluent sous agitation pendant une courte durée (3 min) mais avec une vitesse très rapide (≈ 130 tr/min) permettant ainsi d'assurer une très bonne dispersion des réactifs et une bonne déstabilisation chimique des colloïdes. L'agitation rapide est suivie d'une agitation lente (≈ 30 tr/min) pendant 20 min par un agitateur à pales dans le but de favoriser la mise en contact des particules contiguës et éviter de briser les floccs formés. Après une heure de décantation, le surnageant est séparé par siphonage ou décantation [22].

L'efficacité du traitement a été appréciée visuellement par le changement de la coloration et analytiquement par le suivi du taux d'abattement de la DCO et des teneurs en matières sèches et des composés phénoliques dans la phase de la margine (surnageant) qui semble être débarrassée des particules solides. Dans tous les essais, on observe aussi et on note:

- Les températures et les pH de la margine mère juste avant l'expérience
- Le nombre, le volume, l'aspect et les couleurs des phases, la vitesse de décantation et le pH du surnageant obtenu après l'expérience.

II.2.2. Expériences de coagulation-floculation en utilisant la chaux éteinte

Ces essais ont effectués selon la procédure décrite précédemment, et ce en utilisant des échantillons de margine mère de même volume $V = 50$ ml. Les quantités et les teneurs en chaux mises en contact avec les échantillons de margines sont mentionnées dans le tableau II.1 suivant.

Tableau II.1. Conditions opératoires appliquées dans les essais coagulation avec la chaux

N° de l'essai	1	2	3	4	5	6
Mc (g)	0,2645	0,5291	0,7936	1,0582	1,3227	1,5873
Tc (g/l)	5.3	10.6	15.9	21.2	26.5	31.7

Mc : masse de la chaux éteinte à 94,5% mise en contact de 50 ml de margine mère

Tc : teneur de la chaux dans la margine, exprimée en g de chaux par litre de margine

II.2.3. Expériences de coagulation-floculation par la chaux en présence du jus de cactus

Ces expériences ont été réalisées aussi selon la même procédure citée dans le paragraphe II.2.1, en utilisant plusieurs échantillons de la même margine mère, de même volume $V = 50$ ml et une teneur en chaux de $Tc = 21.2$ g/l; jugée optimale d'après les tests

effectués précédemment (tableau II.1, essais N° 4). A chaque mélange (margine + chaux), on rajoute 2 ml de jus de cactus dilué à une teneur T_j , donnée en pourcentage volumique du jus concentré dans l'eau distillée (tableau II.2).

Tableau II.2. Conditions opératoires appliquées dans les essais Coagulation-floculation en utilisant la chaux et le jus de cactus

N° de l'essai	7	8	9	10
T_j (% v)	10	40	80	100
C_j (% v)	0.38	1.54	3.1	3.8
T (°C)	19	20	23.6	23.9
pH (margine)	4.2	4.2	4.2	4.2
pH (margine + chaux)	11.80	11.81	11.82	11.82
pH (margine + chaux + jus)	11.69	11.81	11.76	11.76

Mc: masse de la chaux éteinte = 1.06 g, T_c : teneur de la chaux éteinte dans la margine mère (21.2 g/l), volume de la margine mère = 50 ml, volume de la solution aqueuse du jus de cactus dilué = 2 ml, T_j : concentration du jus de cactus, donnée en pourcentage volumique du jus concentré dans la solution aqueuse diluée, C_j : concentration (en pourcentage volumique) du jus de cactus concentré dans la margine.

II.2.4. Action de la soude sur la margine

a) Réaction de la soude à froid

Ces essais ont été effectués à la température ambiante ($T=25-27$ °C) en utilisant du NaOH à différentes concentrations dans la margine mère. La procédure et les autres conditions opératoires sont identiques aux expériences précédentes. Les concentrations C de ces réactifs dans la margine sont indiquées dans le tableau II.3 suivant.

Tableau II.3. Conditions opératoires appliquées en utilisant divers réactifs

N° de l'essai	11	12	13
Réactif	NaOH	NaOH	NaOH
M (g)	0,8569	0,4284	0,0856
C (g/l)	16,1965	8,0982	1,6296

M : masse de NaOH solide additionnée dans 50 ml de margine mère, volume de la margine mère = 50 ml, C : concentration du réactif concentré (g/l de margine mère).

Les concentrations de la soude dans les essais 11, 13 et 14 correspondent, respectivement et approximativement à celles de 1, 0.5 et 0.1 fois le nombre d'équivalent de chaux utilisées dans les des expériences II.2.2 de l'essai N°3.

b) Réaction de la soude à reflux

La procédure dans ce cas, est celle appliquée dans les réactions de saponification des esters d'acides gras [26]. Elle consiste à mettre en contact 50 ml de margine mère avec 15 g de soude pendant une heure, sous agitation à reflux à une température approximativement de 100 °C. La quantité de soude utilisée est très en excès par rapport à la quantité de composés organiques saponifiables dans la margine (≈ 30 g/ 100 ml de margine).

Le relargage des sels organiques formés, après l'étape du chauffage à reflux, est réalisée par addition du NaCl (≈ 15 g) jusqu'à saturation de la solution obtenue. La phase solide qui apparait après refroidissement de la solution est séparée alors par filtration, lavée plusieurs fois avec la solution saturée de NaCl et enfin laissée sécher en dernière étape.

Plusieurs tests sur la phase solide obtenue ont été effectués, à savoir :

- Le test du pouvoir moussant, et ce en découpant une quantité de la phase solide et de l'agiter avec 2 à 3 ml d'eau distillée dans un tube à essais.
- Le test de l'action des cations métalliques (Na^+ et Cu^{2+}) par addition des sels NaCl et CuSO_4 à une solution aqueuse de la phase solide.
- Le test de l'action de l'acide chlorhydrique additionné à une solution aqueuse de la phase solide.

II.2.5. Action de l'acide sulfurique et du chlorure de sodium sur la margine

La procédure appliquée dans ces deux tests, est identique aux expériences précédentes (paragraphe II.2.1.). Les concentrations C de ces réactifs dans la margine sont indiquées dans le tableau II.4 suivant.

Tableau II.4. Conditions opératoires appliquées en utilisant divers réactifs

N° de l'essai	16	17
Réactif	H_2SO_4 (96 %)	NaCl
Quantité	5 ml	1,2530 g
C (g/l)	176.6	23,6832

Volume de la margine mère = 50 ml, C : concentration du réactif concentré dans la margine mère.

RESULTATS ET INTERPRETATIONS

III. RESULTATS ET INTERPRETATIONS

III.1. CARACTERISATION

La margine mère ainsi que le jus de cactus extrait à partir des cladodes de figuiers de barbarie, ont été caractérisés par différentes méthodes. Les résultats obtenus sont interprétés dans les paragraphes suivants.

III.1.1. Caractérisation de la margine

Les propriétés physico-chimiques de la margine mère sont donnée dans le tableau III.1. Les valeurs mentionnées représentent la moyenne de trois mesures.

Tableau. III.1. Caractéristiques physico-chimiques de la margine mère.

Paramètres	Teneur
pH	4,45
Densité	1,014
Conductivité (ms/cm)	7,37
DCO (g d'O ₂ /l)	22,6
Teneur en eau (g/l)	64
Teneur en matière sèche (g/l)	36
Teneur en matière volatile (g/l)	30
Teneur en cendre (g/l)	6
Teneur en matière organique (g/l)	12,25
Teneur en matière en suspension (g/l)	11,05
Indice de réfraction	1,3325
Teneur en Polyphénols (g/l)	4,5

Les teneurs sont exprimées en g de matière par litre de margine

La margine étudiée présente un caractère acide avec un pH de 4,45, valeur proche de celle citées dans la théorie [2-3-4]. Cette acidité peut être expliquée par la présence d'acides organiques comme les acides phénolique[29]. Elle est caractérisée aussi par une conductivité électrique élevée de l'ordre de 7,37 ms/cm, cette valeur élevée est due à la richesse naturelle des olives en sels minéraux[33].

La densité de cette margine est proche de celle de l'eau, cela peut être expliqué par les fortes teneurs en eau ($\approx 96\%$)[1].

Les teneurs moyennes de la margine étudiée en matière sèche et en matière volatile sont respectivement 36 g/l, et 30 g/l. Les proportions en matière volatile présente 83 % de la

matière sèche ce qui confirme la nature organique des matières sèches de la margine mère[34].

La teneur en matières organiques solubles dans la margine est de 12,25 g/l valeur inférieure à celle cités dans le tableau I.2 [2-3-4].

Cette margine est caractérisée par une forte concentration en composés phénoliques 4,5 g/l valeur très proche de celle citée dans la partie théorique dans le tableau I.2 [2-3-4].

La valeur moyenne de la DCO mesurée est de 22,6 g d'O₂/l, cette valeur est très proche de celle citée dans la littérature [2-3-4]

Cette margine représente une teneur en matières en suspension de 11,05 g/l. Cette valeur est très importante par rapport à celle citée dans un autre travail [34]. Cela est dû à l'effet de l'opération de filtration préliminaire subit par la margine.

III.1.1.1. Dosage volumétrique de la margine par la soude

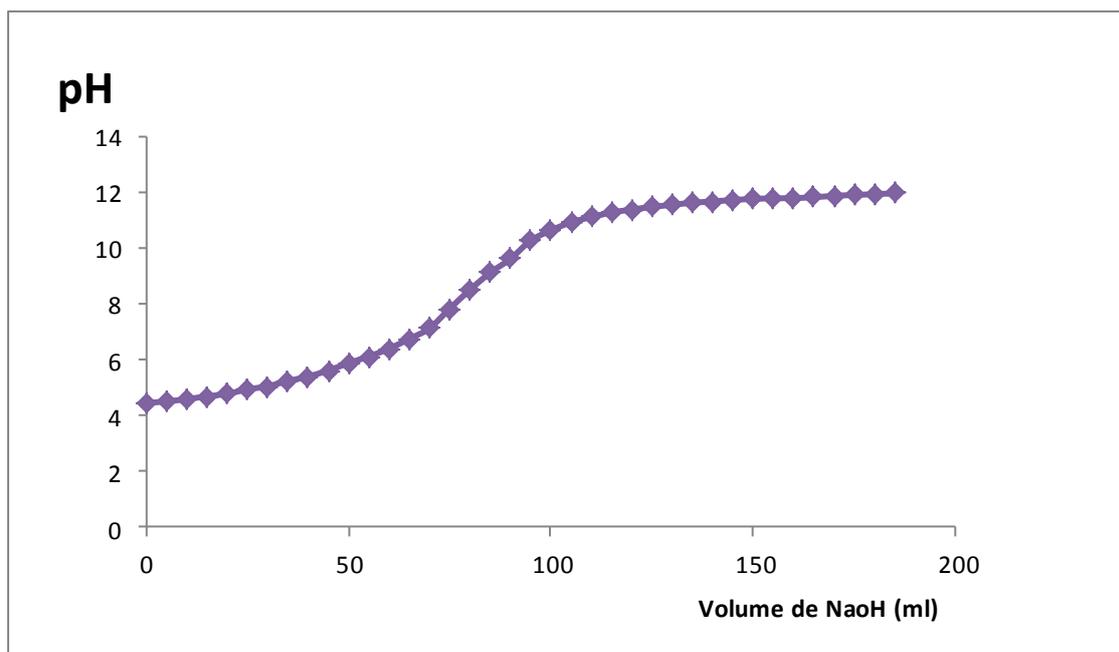


Figure III.1. Courbe de titrage de la margine mère par la soude

Cette courbe montre que la margine est de nature acide, et ce en raison de la présence des acides organiques qu'elle contient, comme les acides phénoliques et les acides gras[4]. Le nombre d'équivalents d'acide par litre de margine N_e est calculé par la relation suivante :

$$N_e = N_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} / V_{\text{margine}} = 0,08 \text{ eq g /L}$$

N_{NaOH} : normalité de la soude (0,1 N).

V_{NaOH} : volume de soude versé (80 ml).

V_{margine} : volume de la margine titré (100 ml).

III.1.1.2.UV-Visible

Le spectre de la margine filtrée et diluée 1000 fois est représenté dans la figure ci-dessous :

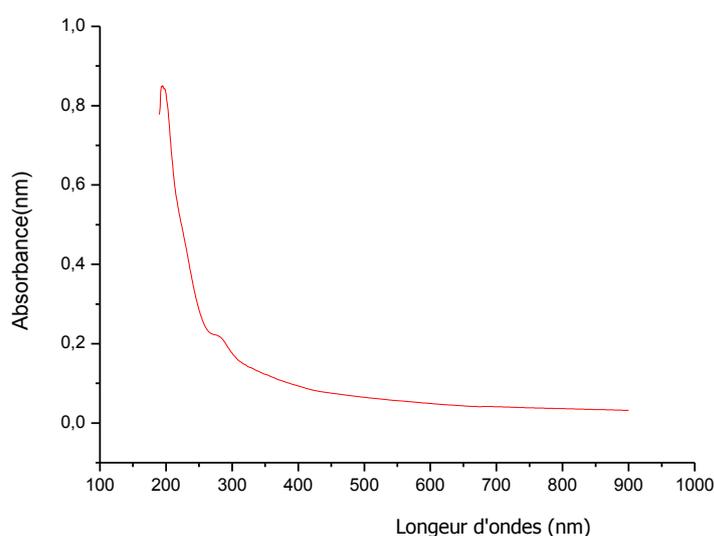


Figure III.2. Spectre UV-V de la margine mère

Ce spectre révèle deux bandes d'absorption dans le proche-UV (190-300 nm).

- Une bande de moindre intensité à 282 nm qui apparaît sous forme d'un épaulement, relative aux transitions :
 - $n \rightarrow \pi^*$: la plus connue de ces transitions est celle qui correspond aux groupements carbonyle C=O comme dans les aldéhydes et les cétones.
 - $\pi \rightarrow \pi^*$: elles ont lieu dans les molécules possédant des liaisons multiples conjuguées dans les composés aromatiques ou aliphatiques.
- Une autre bande très intense à 197 nm relative aux transitions :
 - $n \rightarrow \sigma^*$ observée à la limite inférieure du proche UV, elles se rencontrent dans les composés présentant des hétéroatomes (O, N, S, X,)
 - $\pi \rightarrow \pi^*$ de certaines liaisons multiples isolées.

III.1.1.3. Infrarouge

Le spectre de la matière sèche de la margine mère est représenté dans la figure suivante :

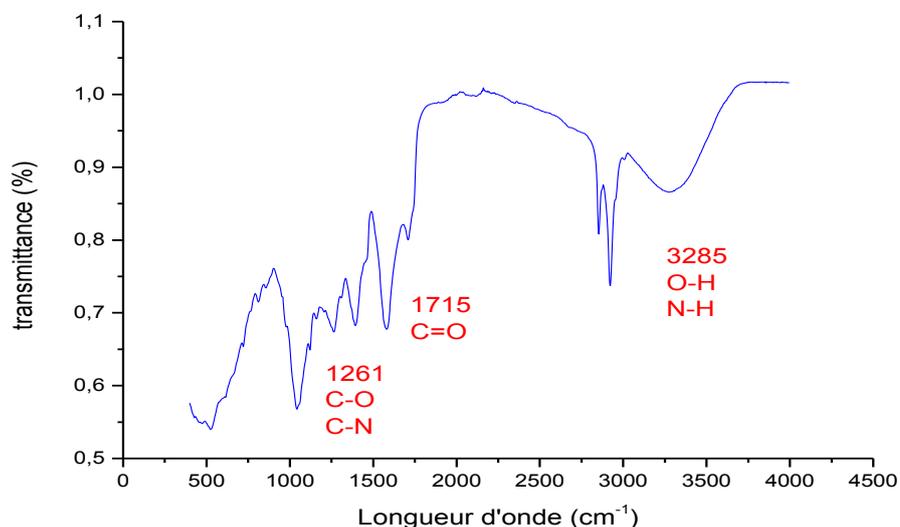


Figure III.3. Spectre infrarouge de la margine mère

L'analyse du spectre de la margine mère fait apparaître les bandes d'absorption IR mentionnées dans le tableau III.2 :

Tableau III.2. Bandes caractéristiques de la margine [35]

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Type de vibration
3285	al. O – H et/ou N-H des alcools, phénols, acides et/ ou composés azotés (amines, amides,..).
2925	al. C – H des groupements : CH ₃ , CH ₂ et CH dans les chaînes hydrocarbonées
1715	al. C=O
1575	al. C-H dans les cycles aromatiques et/ou déf. dans le plan N-H dans les composés azotés
1389-1480	déf. dans le plan : CH ₂ et CH ₃ des chaînes hydrocarbonées
1261	al. C-O lié aux cycles aromatiques, des esters et des acides al. C-N dans les composés azotés
1040	al. C-O lié aux cycles aromatiques et aux chaînes alkyles, al. C-N dans les composés azotés
500-700	déf. hors plan C-H dans les aromatiques et alcènes et déf. hors plan N-H et/ou al. C-X (halogène)

al. : allongement (élongation), déf. :déformation

Les résultats des analyses par spectroscopie infrarouge et UV-visible révèlent la présence de liaisons, des groupements et des fonctions chimiques correspondant bien à la composition des margines, constituées généralement de sucre, de vitamines, de composés phénoliques, d'acides organiques (acides aminés, acides gras, phénoliques, fumarique, glycérique, lactique, malique et malonique)[4].

III.1.2. Caractérisation de jus de cactus

Les caractéristiques physico-chimiques déterminées dans le cas du jus de cactus extrait à partir des cladodes de figuier de barbarie sont mentionnées dans le tableau III.3.

Tableau III.3. Caractéristiques physico-chimiques du jus de cactus

Paramètres	Teneur
pH	4,03
Densité	1,0207
Teneur en Polyphénols (g /l)	1,53
Teneur en matière sèche (g/l)	44,66
Conductivité (ms/cm)	8,32

Le jus de cactus présente un caractère acide avec un pH de 4,03, valeur inférieure à celle citée dans un autre travail [22] mais les deux valeurs présentent le même caractère (acide). Cette acidité peut être expliquée par la présence d'acides organiques (phénoliques). Sa densité est proche de celle de l'eau en raison de la forte teneur en eaux (96 %)[22]. Il est caractérisé aussi par une conductivité électrique élevée (8,32 ms/l) qui peut être expliqué par la présence d'espèces ioniques comme les sels minéraux.

La concentration des composés phénoliques dans le jus de cactus extrait est considérable (1,5251 g/l). Ces composés jouent un rôle de défense de la plante qui les fabrique [36].

La teneur en matière sèche est importante (44,66 g/l). Elle est solide de couleur marron et colle fortement aux parois. Elle est constituée de la matière organique résiduelle après l'évaporation de l'eau [37].

III.1.2.1. Dosage volumétrique du jus de cactus par la soude

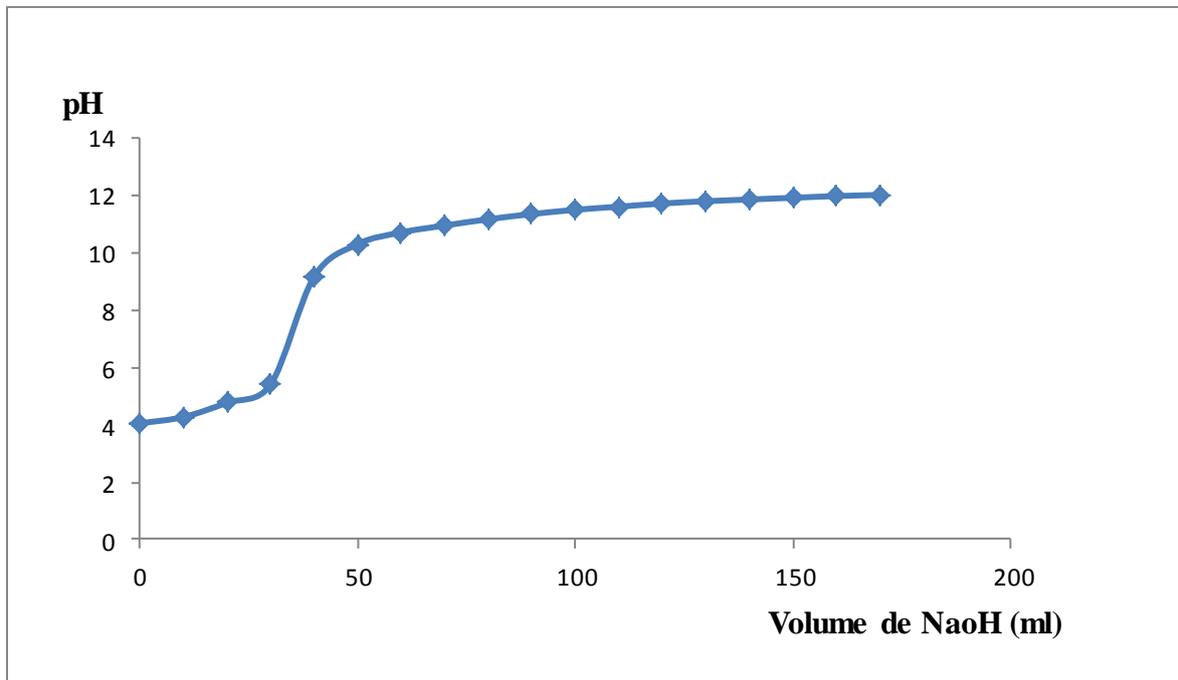


Figure III.4. Courbe de titrage du jus de cactus par la soude

Cette courbe montre que le jus de cactus est de nature acide, en raison des acides organiques qu'elle contient, comme les acides phénoliques et ascorbique [23].

Le nombre d'équivalents d'acide N_e par litre de jus de cactus est calculé par la relation suivante :

$$N_e = N_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} / V_{\text{jus}} = 0,0725 \text{ eq g /L}$$

N_{NaOH} : normalité de la soude (0,1 N).

V_{NaOH} : volume de soude versé (36,25 ml).

V_{jus} : volume de jus de cactus titré (50 ml).

III.1.2.2. UV-Visible

Le spectre UV-Visible du jus de cactus dilué 1% (100 fois) est représenté dans la figure ci-après :

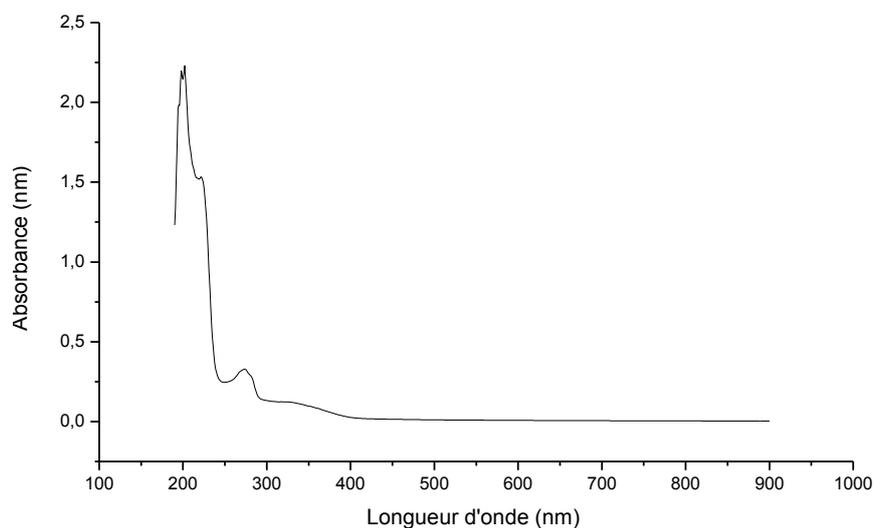


Figure III.5. Spectre UV-V du jus de cactus

Ce spectre révèle deux bandes importantes dans le domaine du proche-UV (190 – 400 nm).

- Une bande de faible intensité à 273 nm, relative aux transitions :
 - $n \rightarrow \pi^*$ des groupements carbonyles $C=O$ comme dans les cétones et les aldéhydes ;
 - $\pi \rightarrow \pi^*$ des liaisons multiples conjuguées dans les aromatiques et/ aliphatiques.
- Une autre bande très intense à 201 nm, relative aux transitions :
 - $n \rightarrow \sigma^*$ des molécules comportant des hétéroatomes ;
 - $\pi \rightarrow \pi^*$ des liaisons multiples isolées.

III.1.2.3. Infrarouge

Le spectre infrarouge de la matière sèche du jus de cactus est représenté dans la figure suivante :

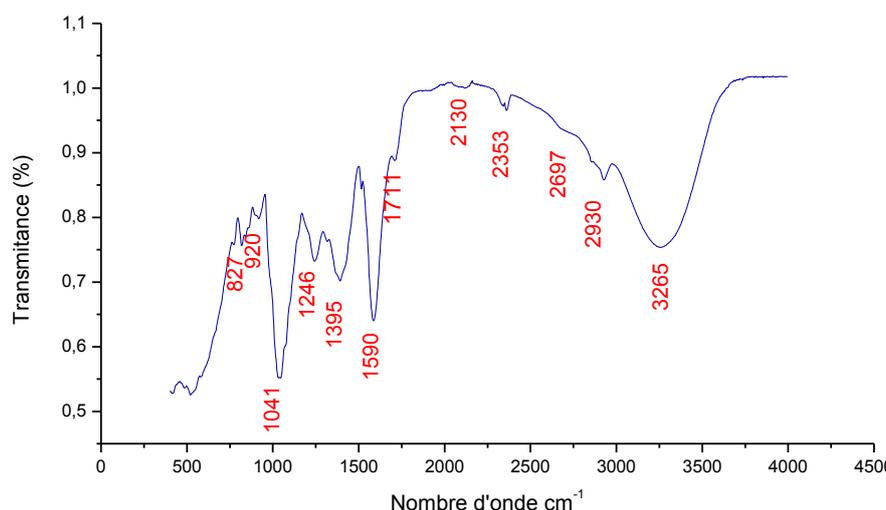


Figure III.6. Spectre infrarouge de jus de cactus

L'analyse du spectre du jus de cactus fait apparaître les bandes d'absorption IR mentionnées dans le tableau III.4 :

Tableau III.4. Bandes infrarouge caractéristiques du jus de cactus [35]

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Types de vibration
3265	al. O-H et/ou N-H des alcools, phénols, acides et/ ou composés azotés
2697-2930	al. C-H (CH ₃ , CH ₂ et CH) des chaînes alkyles et éventuellement al.=C-H de groupement aldéhyde.
2130	al. C≡C
1711	al. C=O
1590	al. C-H dans les cycles aromatiques et/ou déf. dans le plan N-H dans les composés azotés
1395-1500	déf. dans le plan : CH ₂ et CH ₃ des chaînes hydrocarbonées
1041-1246	al. C-O lié aux cycles aromatiques et aux chaînes alkyles, al. C-N dans les composés azotés
827-920	déf. hors plan C-H dans les aromatiques et alcènes
500-700	déf. hors plan C-H dans les aromatiques et alcènes et déf. hors plan N-H et/ou, éventuellement al. C-X (halogène)

al. : allongement (élongation), déf. : déformation

La bande à 2353 cm⁻¹ est relative à l'allongement C=O du CO₂ de l'atmosphère

Les résultats des analyses par spectroscopie infrarouge et UV-visible révèlent la présence de liaisons, des groupements et des fonctions chimiques qui concordent avec la composition du jus de cactus, constituées généralement de composés phénoliques comme l'isoquercitrine et l'hyperoside, de sucres et d'acide ascorbique [23].

III.2. Traitement des margines par coagulation-floculation

La stabilité des systèmes colloïdaux dépend de l'interaction entre les particules. Elle met en jeu deux forces contraires : une force de répulsion qui tend à écarter les particules, de même charge, les unes des autres et une force d'attraction (type Van der Waals) qui tend à rassembler les particules [12].

Pour favoriser la coagulation, il est généralement recommandé d'abaisser la barrière de répulsion entre les particules. Dans ce cas, il faut annuler les forces de répulsion électrostatique. Cela veut dire que l'élimination des colloïdes passe par l'annulation du potentiel zêta afin d'annuler les forces de répulsion.

Pour annuler le potentiel zêta, on peut procéder de différentes manières, on cite notamment: l'ajustement du pH pour atteindre le point de charge nulle des particules colloïdales, l'augmentation de la salinité pour comprimer la couche diffuse ou la neutralisation de la charge de surface par des cations polyvalents.

En se basant sur ces données, des essais de coagulation-floculation ont été réalisés sur des échantillons de margine mère en utilisant essentiellement de la chaux éteinte (Ca(OH)_2), connue pour son action de coagulation [32]. Mais d'autres séries de test ont été effectués en utilisant d'autres réactifs à la place de la chaux éteinte, on cite: les solutions concentrées de soude, de chlorure de sodium, de l'acide sulfurique ou du jus de cactus.

D'autres expériences ont été effectuées aussi en utilisant de la chaux éteinte en présence d'un jus de cactus utilisé comme flocculant.

III.2.1. Tests de coagulation en utilisant la chaux éteinte seule

Les essais de coagulation sont réalisés à la température ambiante ($T \approx 20^\circ\text{C}$) en utilisant un ban de Jar-test selon la procédure décrite dans le paragraphe II.2.1. Six tests ont été effectués à différentes teneurs (5-32 g/l) de la chaux (coagulant) dans la margine.

Le pH de la margine mère augmente aux environs de 11.8 en rajoutant de la chaux etsa couleur vire du marron clair vers le marron foncé.

Au cours des expériences, on a constaté, pour l'ensemble des tests, que la décantation est lente après l'opération de coagulation; on ne commence à la remarquer qu'au bout d'une heure. Après 24 heures, on remarque la formation de deux phases, séparées nettement : une phase inférieure qui apparait sous forme d'une suspension dense (boue) de couleur marron foncée et une phase supérieure liquide (surnageant) plus claire.



(1) (2)(3)
Figure III.7. Aspects apparents de la margine mère (1) et des phases obtenus au cours (2) et après (3) l'opération de coagulation.

Le volume du surnageant est mesuré et le pourcentage volumique de cette phase, par rapport au volume (50 ml) de la margine traitée, est déterminé pour chaque essais (tableau III.5).

Tableau III.5. Volumes des surnageants récupérés dans lesessais de coagulation avec la chaux

N° de l'essai	1	2	3	4	5	6
Tc (g/l)	5.3	10.6	15.9	21.2	26.5	31.7
V _S (ml)	44,7	31,6	23,7	18,4	14,3	12,5
V _S /V _{margine} (%)	89.4	63.2	47.4	36.8	28.6	25

Tc : teneur de la chaux dans la margine mère avant le traitement, exprimée en g de chaux par litre de margine, V_S : Volume du surnageant (ml), V_S/V_{margine}(%) : le pourcentage volumique du surnageant récupéré par rapport au volume de la margine mère traitée.

Le volume du surnageant diminue considérablement avec l'augmentation de la teneur de la chaux dans la margine. En effet, dans le cas de la teneur la plus élevée (Tc = 31.7 g/l), on obtient 12.5 ml de surnageant qui correspond à 25 % seulement du volume de la margine traitée;l'autre phase : la suspension ou la boue(≈ 37.5 ml), constitue approximativement 75% du milieu. L'intérêt de l'opération de coagulation diminue quand la proportion de la boue est très importante puisqu'on revient quasiment à l'état de la suspension initiale. Ces résultats

préliminaires montrent que la teneur en chaux ne doit pas être très importante pour obtenir un volume de surnageant considérable. De ce point de vue, le résultat du premier test, correspondant à la plus faible teneur en chaux, est plus intéressant car le volume du surnageant constitue plus de 89 % de la margine initiale.

Le surnageant est considéré comme étant l'effluent traité qui doit engendrer moins de pollution pour l'environnement. Ainsi des mesures des teneurs en composés phénoliques Cp, en matière sèche [MS], en matières en suspension [MES] et en demande chimiques en oxygène DCO, ont été effectuées sur les échantillons de surnageants récupérés dans les différents essais. L'ensemble de ces mesures ont montré une diminution notable de ces paramètres dans les surnageants obtenus, comme c'est indiqué par les spectres UV-visible (figure III.8) et dans le tableau III.6.

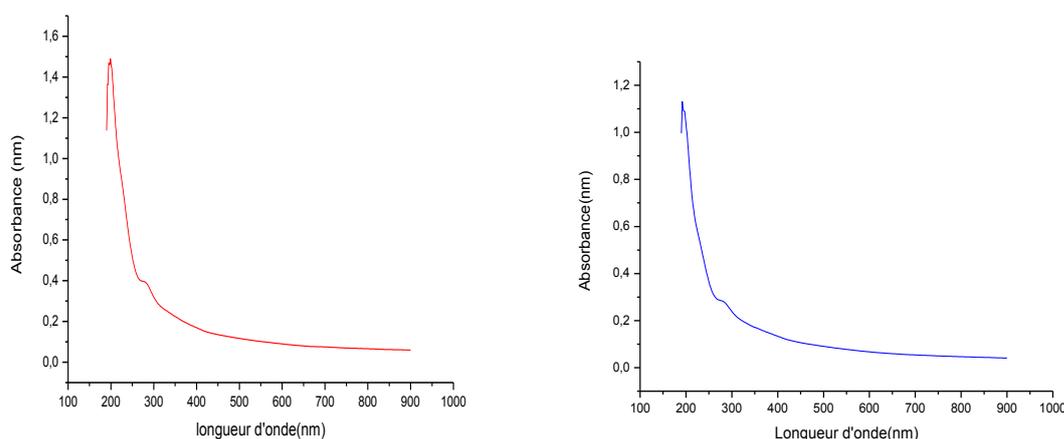


Figure III.8. Spectres UV-Visible de la margine mère (diluée 500 fois) et celui du surnageant N°4 (diluée 500 fois)

En effet, ces deux spectres montrent que l'absorbance dans l'échantillon de surnageant est bien inférieure à celle de l'échantillon de la margine mère, et ce pour une même dilution.

Cela révèle la diminution de la teneur en matière organique dans le surnageant.

Tableau III.6. Teneurs des constituants mesurées dans les échantillons de surnageants

N° de l'essai	1	2	3	4	5	6	Margine mère
Tc (g/l)	5.3	10.6	15.9	21.2	26.5	31.7	-
C _p (g/l)	2,75	0,66	0,36	0,34	0,42	0,43	4.5
[MS] (g/l)	39,2	27,6	23,6	22,4	24,0	24,4	36
[MES] (g/l)	4,34	5,7	6,09	9,7	7,05	2,35	11.05
DCO (g _{O2} /l)	/	/	12.0	8,7	/	/	22.6

Tc : teneur de la chaux dans la margine mère avant le traitement, exprimée en g de chaux par litre de margine, C_p : teneur ou concentration en composés phénoliques, [MS] : teneur en matières sèches, [MES] : teneur en matière en suspension, DCO : demande chimique en oxygène.

Le surnageant, obtenu avec une faible teneur en chaux (test N°1), a le volume le plus important, presque égale à celui de la margine traité mais l'inconvénient est qu'il possède aussi des teneurs les plus élevées en composés phénoliques, en matières sèches.

Les teneurs les plus basses, en composés phénoliques et en matières sèches, dans le surnageant sont obtenues dans le test N°4 correspondant à la teneur en chaux Tc = 21.2 g/l qui semble être optimale pour la coagulation de ces espèces dans l'autre phase (phase inférieure). Le volume du surnageant est considérable aussi, il constitue plus de 36 % volumique de la margine traitée.

Dans un but de comparaison, les pourcentages massiques des composés phénoliques, des matières sèches et des matières en suspension dans les échantillons de surnageant obtenus, sont calculés par rapport à leur masse dans les 50 ml de la margine traitée (tableau III.7):

Tableau III.7. Proportions des constituants dans les échantillons de surnageants -chaux seule -

(% massique) en Constituants	Teneur en chaux Tc (g/l)					
	5.3	10.6	15.9	21.2	26.5	31.7
ΔM _{cp} (%)	54.7	9.3	3.8	2.8	2.7	2.4
ΔM _{MS} (%)	97.3	48.4	31	22.9	19	16.9
ΔM _{MES} (%)	35.1	32.6	26.1	32.3	18.2	5.3

ΔM_{Cp}, ΔM_{MS} et ΔM_{MES} sont respectivement les pourcentages massiques des : composés phénoliques, matières sèches et matières en suspension dans les surnageant recueilli dans les différents tests, calculés par rapport aux masses initiales dans 50 ml de margine traitée.

Les proportions de l'ensemble des constituants dans les surnageants diminuent en allant du test N°1 au test N°6, c'est-à-dire de la concentration en chaux la plus faible vers la plus élevée. Mais le volume des surnageants diminue aussi.

A titre d'exemple :

* 54,7% des composés phénoliques de la margine initiale se retrouvent dans le surnageant du test N°1 dont le volume est presque égale à celui de la margine initiale (89%)

* 2.22 % seulement de composés phénoliques de la margine initiale se retrouve dans le surnageant du test N°6 mais dont le volume ne constitue que 25 % de la margine initiale.

Le cas le plus intéressant est celui où les pourcentages des constituants précités sont faibles dans un échantillon de surnageant de volume considérable. Le résultat du test N°4 semble être optimale car avec une teneur de chaux de 21 g/l, on peut obtenir 37 % de surnageant et avec des proportions faibles en composés phénoliques (2.7%), en matière sèches (23%) et de matières en suspension (32%) et une DCO de 8.7gO₂/l.

III.2.2. Tests de coagulation-floculation par la chaux et le jus de cactus

Plusieurs essais de coagulation-floculation (paragraphe II.2.1 et II.2.3) des particules de la margine mère ont été effectués en utilisant cette fois-ci de la chaux, à une teneur jugée optimale (21 g/l) d'après les expériences précédentes, en présence du jus de cactus à différents pourcentages volumiques ($C_j = 0.38-3.8\%$) dans la margine mère. Les expériences ont été effectuées à des températures allant de 19 à 24 °C. La margine mère a un pH de 4.2 qui augmente aux environs de 11.8 en rajoutant de la chaux; sa couleur marron claire vire alors au marron foncé. Le pH de la margine mère en présence de la chaux garde approximativement la même valeur (11.7-11.8) après addition du jus de cactus.

Après les expériences de coagulation-floculation, on constate le début de la décantation au bout de 10 minutes et le phénomène s'amplifie rapidement avec le temps pour obtenir deux phases : une phase inférieure sous forme de suspension dense (boue) et une phase supérieure liquide plus limpide et plus claire (surnageant) dont les volumes sont notés au cours du temps (tableau III.8).

Tableau III.8. Variation du volume du surnageant en fonction du temps au cours de la décantation

N° de l'essai →		7	8	9	10
Cj (%) →		0.4	1.6	3.2	4
t (h) ↓					
Vs (ml)	0.5 h	-	-	10.8	3.2
	1 h	18.6	15.0	13.5	9.1
	20 h	21.3	24.0	20.3	18.3
	Vs/V _{marginé} (%) (après 20 h)	42.6	48	40.6	36.6

Cj : concentration du jus de cactus concentré dans la margine, t (h) : durée de la décantation, Vs : volume du surnageant, Vs/V_{marginé} (%) : le pourcentage volumique du surnageant récupéré par rapport au volume de la margine mère traitée après 20 h de décantation.

Les volumes du surnageant augmentent au cours du temps pour atteindre un volume considérable d'environ : 36 à 48% du volume de la margine initiale. Ils sont globalement plus importants que ceux obtenus avec de la chaux seule.

Les mesures des teneurs en composés phénoliques Cp, en matière sèche [MS], en matières en suspension [MES], en demande chimiques en oxygène DCO et en matière organique, ont été effectuées sur les échantillons de surnageants récupérés dans les différents essais (figure III.9, tableau III.9).

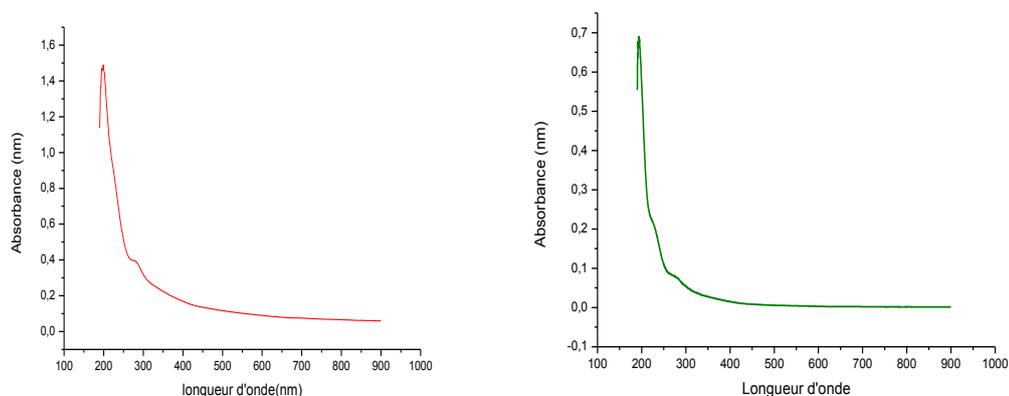


Figure III.9. Spectre UV-V de la margine mère (diluée 500 fois) et celui du surnageant obtenu avec la chaux et le jus de cactus (diluée 500 fois)

En effet, ces deux spectres montrent que l'absorbance dans l'échantillon de surnageant est notablement inférieure à celle de l'échantillon de la margine mère, et ce pour une même dilution. Cela révèle la diminution de la teneur en matière organique dans le surnageant d'une façon remarquable et très importante.

Tableau III.9. Teneurs des constituants mesurées dans les échantillons de surnageants recueillis dans le cas de l'utilisation de la chaux et du jus de cactus

N° de l'essai	7	8	9	10
V _S (ml)	21,42	24,00	20,26	18,27
C _p (g/l)	0,44	0,43	0,34	0,49
[MS] (g/l)	23,4	24,2	24,0	25,0
[MES] (g/l)	6,6	3,0	1,1	1,9
DCO (gO ₂ /l)	/	/	4,64	/

V_S: Volume du surnageant (ml), C_p: teneur ou concentration en composés phénoliques, [MS]: teneur en matières sèches, [MES]: teneur en matière en suspension, DCO: demande chimique en oxygène.

Le surnageant, obtenu avec une proportion en jus de cactus de 1,6 % (essai N° 8), a le volume le plus important, mais l'inconvénient est qu'il possède aussi des teneurs importantes en composés phénoliques, en matière sèche et en matière en suspension.

Les teneurs les plus basses, en composés phénoliques et en matière en suspension, dans le surnageant sont obtenues dans le test N°9 correspondant à la proportion en jus de cactus C_j=3,2% qui paraît être optimale pour la floculation de ces espèces dans la phase inférieure (boue). Le volume du surnageant est considérable aussi, il constitue plus de 40% volumique de la margine traitée.

Dans un but de comparaison, les pourcentages massiques des composés phénoliques, des matières sèches et des matières en suspension dans les échantillons de surnageant obtenus, sont calculés par rapport à leur masse dans les 50 ml de la margine traitée (tableau III.10):

Tableau III.10. Proportions des constituants dans les échantillons de surnageants -chaux et jus de cactus -

(% massique) en Constituants	Proportions C _j (%)			
	0,38	1,54	3,1	38
ΔM _{cp} (%)	4,19	4,59	3,06	3,98
ΔM _{MS} (%)	27,85	32,27	27,01	25,37
ΔM _{MES} (%)	25,59	13,03	4,03	6,28

ΔM_{CP} , ΔM_{MS} et ΔM_{MES} sont respectivement les pourcentages massiques des : composés phénoliques, matières sèches et matières en suspension dans les surnageant recueilli dans les différents tests, calculés par rapport aux masses initiales dans 50 ml de margine traitée.

Les proportions de l'ensemble des constituants dans les surnageants diminuent en allant du test N°7 au test N°10, c'est-à-dire de la concentration en jus de cactus la plus faible vers la plus élevée. Mais le volume des surnageants diminue aussi.

A titre d'exemple :

- 13,03% de la matière en suspension de la margine initiale se trouve dans le surnageant du test N°8 dont le volume est le plus élevé (48% du volume de la margine initiale).
- 6,28% seulement de la matière en suspension de la margine initiale se trouve dans le surnageant du test N°10 mais dont le volume ne constitue que 36,6% de la margine initiale.

Le cas le plus intéressant est celui où les pourcentages des constituants précités sont les plus faibles dans un échantillon de surnageant de volume considérable. C'est le cas du test N°9 qui semble être le résultat optimal car avec une proportion de 3,2% en jus de cactus, on peut obtenir 40,6% de surnageant et avec des proportions faibles en composés phénoliques (3,06%), en matière sèche (27,01%) et en matière en suspension (4,03%) et avec une DCO de 4,64 gO₂/l.

III.2.3. Tests de coagulation-floculation en utilisant de la soude à froid

Plusieurs essais de coagulation-floculation (paragraphe II.2.4-a) des particules de la margine mère ont été effectués en utilisant cette fois-ci de la soude à la température ambiante (T= 25-27°C).

Les concentrations de la soude dans ces essais (11-13) sont égales, respectivement et approximativement à celles de 1, 0.5 et 0.1 fois le nombre d'équivalent de la chaux utilisées dans l'essai N°3 des expériences II.2.1. La margine mère a un pH de 4.2 qui augmente aux environs de pH =12,68 en rajoutant de la soude; sa couleur marron claire vire alors au noir.

L'étape de la décantation est beaucoup plus lente dans ce cas. Les volumes des deux phases : inférieure (suspension ou boue) et supérieure (surnageant) n'ont été mesurés qu'après

73 heures. Les pH et les volumes des surnageants obtenus ainsi que leur concentration en composés phénoliques sont donnés dans le tableau III.11 :

Tableau III.11. Proportions des surnageants et des composés phénoliques

N° de l'essai	11	12	13
C_{NaOH} (g/l)	16,20	8,10	1,62
$\text{pH}_{\text{surnageant}}$	12.45	9.97	5.35
V_s (ml)	33	43	41
V_s/V_{Margines} (%)	66	86	82
C_p (g/l)	2.33	2.72	3.01
ΔM_{cp} (%)	34,03	51,95	54,87

C : concentration de NaOH (g/l de margine mère), V_s : Volume du surnageant (ml), C_p : teneur ou concentration en composés phénoliques, $V_s/V_{\text{margine}}(\%)$: le pourcentage volumique du surnageant récupéré par rapport au volume de la margine mère traitée, ΔM_{cp} : le pourcentage massique des composés phénoliques.

Le pH du surnageant augmente avec la concentration de NaOH dans les échantillons de margine mère, et ce contrairement à la teneur en composés phénoliques résiduelles dans le surnageant qui semble avoir plus d'affinité pour les surnageants les moins alcalins.

Le volume le plus important (43 ml – 86 % de la margine mère) en surnageant est obtenu pour une concentration en NaOH de 8,10 g/l mais l'inconvénient est qu'il possède une teneur importante en composés phénoliques.

Le cas le plus intéressant est celui où le pourcentage des composés phénoliques est le plus faible dans un échantillon de surnageant de volume considérable. De ce fait, le résultat du test N°11 semble être optimal car avec une concentration en NaOH (16,20 g/l), on obtient 66% de surnageant avec la proportion la plus faible en composés phénoliques (34,03%).

III.2.4. Réaction à reflux de la soude sur la margine

La procédure dans ce cas (paragraphe II.2.4.-b), est celle appliquée dans les réactions de saponification des esters d'acides gras [26] mais avec une quantité de soude est nettement en excès par rapport à la quantité de matière organique saponifiable dans la margine.

Comme dans le cas de la saponification des acides gras, on obtient aussi deux phases : solide et liquide.

La phase liquide (le filtrat) de volume 50ml et de pH basique (13.68) contient 1.6 g/l de composés phénoliques qui correspond à un pourcentage massique de 35,56%, calculé par rapport à la teneur dans la margine mère traitée.

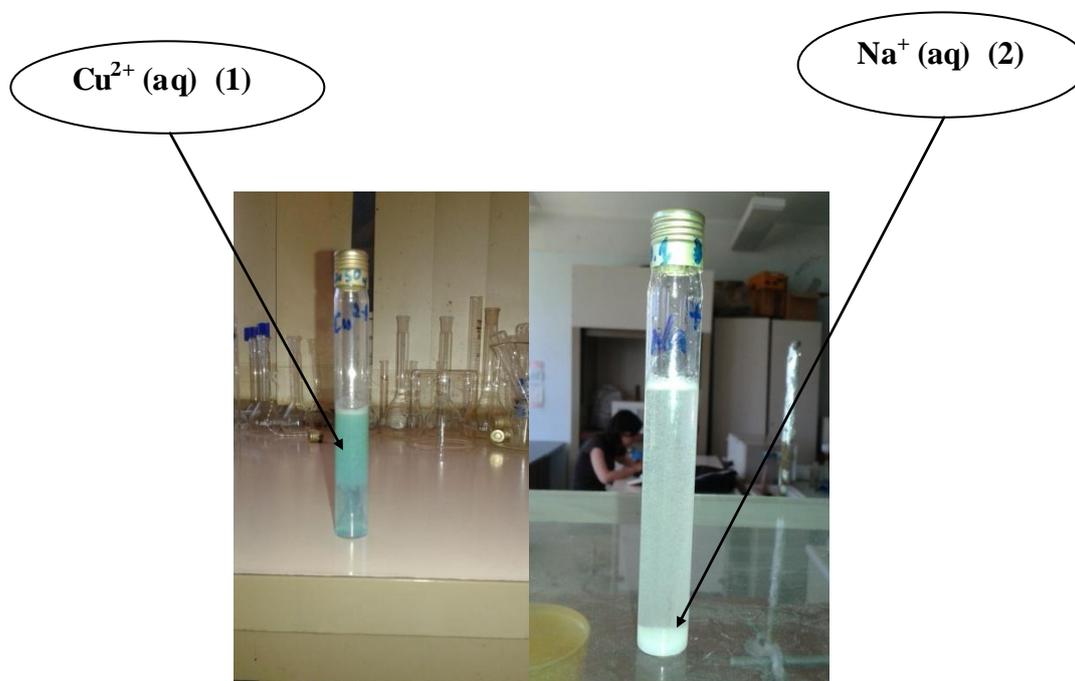
La phase solide de couleur marron très clair est d'une masse $m = 4.7242$ g à laquelle on a effectué quelques tests pour vérifier s'il a des caractéristiques détersives comme celles du savon. Les résultats, montrent que ces caractéristiques ressemblent à celles obtenus dans le cas des savons [27], à savoir :

- **Le pouvoir moussant** : on remarque la formation d'une mousse.



Figure III.10. La mousse qui se forme en mélangeant le solide et l'eau

- **Le caractère basique (action de l'acide chlorhydrique)**: formation d'un précipité blanc.
- **L'action des cations métalliques** :



Formation d'un précipité bleu(1) Formation d'un précipité blanc(2)

Figure III.11. La couleur du précipité se formant après l'ajout de CuSO_4 (1) et NaCl (2).

L'ajout des cations métalliques engendre un précipité bleu dans le cas du CuSO_4 et un précipité blanc dans le cas de NaCl .

III.2.5. Action de l'acide sulfurique et du chlorure de sodium sur la margine

Plusieurs essais de coagulation-floculation (paragraphe II.2.5) des particules de la margine mère ont été effectués en utilisant cette fois-ci l'acide sulfurique et le chlorure de sodium à des températures ambiantes respectivement 24°C et $28,3^\circ\text{C}$.

La margine mère a un pH de 4.28 qui diminue aux environs de pH =4,12 en rajoutant du chlorure de sodium; sa couleur marron clair vire alors au marron foncé et dans l'autre test en ajoutant de l'acide sulfurique à la margine sa couleur vire du marron clair au rouge brique.

L'étape de la décantation est lente dans ce cas. Les volumes des deux phases n'ont été mesurés qu'après 48 heures. Dans le cas du NaCl (test N°17) on remarque la formation de deux phases : inférieure (suspension ou boue) et supérieure (surnageant), par contre dans le

cas de l'acide sulfurique (test N°16), c'est la phase inférieure qui est limpide et la phase supérieure est constituée de la suspension (boue). Les volumes des phases limpides obtenus sont donnés dans le tableau III.12 :

Tableau III.12. Volumes des surnageants récupérés dans les essais de coagulation avec l'acide sulfurique et le chlorure de sodium

N° de l'essai	16	17
C (g/l)	176,6	23,68
V _s (ml)	30	35
V _s /V _{marginé} (%)	60	70

C : concentration du réactif concentré dans la margine mère (g/l), V_s : Volume du surnageant (ml), V_s/V_{marginé}(%) : le pourcentage volumique du surnageant récupéré par rapport au volume de la margine mère traitée.

Dans le cas de l'acide sulfurique (test N°16), on obtient 30 ml de phase limpide qui correspond à 60% du volume de la margine traitée.

Dans le cas du chlorure de sodium (test N°17), on obtient 35 ml de surnageant qui correspond à 70% du volume de margine traitée. La concentration des composés phénoliques dans le surnageant est de 2,55 g/l qui correspond à un pourcentage massique en composés phénoliques de 39,82% par rapport à la masse existante dans la margine mère.

CONCLUSION

CONCLUSION GENERALE

Ce travail a révélé essentiellement par le biais des différentes analyses que :

- La margine est de nature acide et contient une teneur considérable en composés phénoliques et en matière organique.
- L'ensemble des procédures de coagulation-floculation, appliquées dans cette étude, engendre des surnageants (effluents traités) moins polluants pour l'environnement. En effet, les teneurs en composés phénoliques Cp, en matière sèche [MS], en matières en suspension [MES] et en matières organiques, des échantillons de surnageants récupérés dans les différents essais, sont relativement bien faibles par rapport à celles de l'échantillon mère.
- Les quantités d'effluents traités (surnageant) sont généralement plus importantes dans le cas de la coagulation-floculation en utilisant la soude qui peuvent atteindre 86 % de la margine mère.
- La séparation du surnageant est nettement plus rapide quand la coagulation-floculation est effectuée en présence du jus de cactus. La décantation peut s'effectuer en 10 min au lieu de 24 h dans les autres conditions.
- Dans l'ensemble des essais effectués, le meilleur résultat est obtenu en utilisant la chaux comme coagulant mais en présence du jus de cactus comme bio-floculant. Dans ce cas les pourcentages d'abattement des composés phénoliques, de la matière sèche et de la matière en suspension sont respectivement : 96,94 %, 72,99 % et 95,97 % avec une DCO de 4,64 gO₂/l.

Ce travail ne constitue que des tests préliminaires, concernant le traitement des margines par coagulation-floculation. Seuls les effets des teneurs en coagulant et en floculant ont été étudiés et de nombreuses études restent à réaliser en perspective ; on cite notamment : des études paramétriques, d'optimisation et de valorisation.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]. Utilisation des sous produits de l'olivier en alimentation animale dans le bassin méditerranéen. Organisation des nations unies pour l'alimentation et de l'agriculture Rome, FAO, (1984).
- [2]. LAKHTAR.H.Culture du *Lentinula edodes* (Berk). Pegler sur résidus oléicoles en fermentation en milieu solide : transformation des polyphénols des margines. Thèse de doctorat. Université PAUL CERANNE.AIX. Marseille III, (2009).
- [3]. EL-ABBASSI.A. Valorisation des margines par isolement des polyphénols avec des procédés membranaires de séparation. Thèse de doctorat. Université CADI AYYAD-Marrakech, (2013).
- [4]. AISSAM.S. Etude de la biodégradation des effluents des huileries (margines) et leur valorisation par production de l'enzyme tannase. Thèse de doctorat : Microbiologie de l'environnement : Université Sidi Mohamed Ben Abdellah de Fès, (2003).
- [5]. YAHIAOUI N. Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olives sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif. Mémoire de magister : chimie de l'environnement : Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2012).
- [6]. LEULMI.N. La valorisation nutritionnelle des margines et de leur impact sur la réduction de la méthanogène ruminale chez l'ovin. Mémoire pour l'obtention du diplôme de magister en microbiologie appliquée option biotechnologie microbienne, (2011).
- [7]. MOTTOT.Y. Coagulants et floculants. Texte de la 279^e conférence de l'université de tous les savoirs, (2000).
- [8]. W. Gelbart, A. Ben Shaul et D. Roux, « surfactants in solutions : moderne ideas », Ed. Springer Verlag, (1993).
- [9]. Didier Roux, « Colloïdes », Encyclopaedia Universalis, URL : <http://www.universalis.fr/encyclopedie/colloides/>, (2016).
- [10]. LOUNNAS.A. Amélioration des procédés de clarification des eaux de station HAMADI-KROMA de Skikda : Mémoire de magister : université de skikda, (1995).
- [11]. Coagulation floculation. <http://fr.wikipedia.org/>, (2015).

- [12]. BENDAID.J. Contribution à la dépollution des eaux usées par électrocoagulation et par adsorption sur des hydroxydes d'aluminium. Thèse de doctorat, (2009).
- [13]. Coagulation-floculation : principe. hmf.enseiht.fr/travaux/
- [14]. LAKHDARI.B.Effets de la coagulation-floculation sur la qualité des eaux épurées de la STEP de Ain El Houtz. Mémoire de magister. Département de chimie-Université de ABOU BEKR BELKAID-TLEMCEN. Option chimie organique et environnement (2011).
- [15]. E. Fournier, MC Gill. Coagulation, floculation et sédimentation, filtration, university and EPFL. Valorisation et traitement, mars 2008.
- [16]. Coagulation. WWW.ense.fr/~brodha/traitement/fich9-12htm
- [17]. msPROTECH-les coagulants org-produits de traitement. WWW.ms-protech.com/fr/cms/les_coagulants-organiques
- [18]. Floculation. WWW.ense.fr/~brodha/traitement/fich9-13htm
- [19]. Chaux (matière). <http://fr.wikipedia.org/>
- [20]. Hydroxyde de calcium. <http://fr.wikipedia.org/>
- [21]. Chaux chimique éteinte, achat hydroxyde de calcium- mon groguiste.htm
- [22]. ABID.A, ZOUHRI.A, ADER.A.Utilisation d'un nouveau bio-floculant extrait de cactus marocain dans le traitement des rejets chargés en chrome VI par procédé de coagulation floculation. Revue des énergies renouvelables, vol.11, N°2, 251-257.(2009).
- [23]. Etude des voies de valorisation des cladodes de l'Opunita : extraction, caractérisation et valorisation des jus de cladodes du figuier de barbarie. www.theses.fr/s81420
- [24]. ABID.A, ZOUHRI.A, IDER.A et KHOLTEI.S. Valorisation d'un nouveau bio-floculant (extrait de cactus) dans le traitement physico-chimique des rejets liquides chargés en cuivre, en zinc et en matière en suspension. Revue des énergies renouvelables, 12(2), 321-330, (2009).
- [25]. Saponification. <http://fr.wikipedia.org/wiki/saponification>
- [26]. Travaux pratiques de chimie organique. Nadia BOULEKRAS.

- [27]. PHYSAGREG. Classe de TS chimie prof. TPN°13-PROF : fabrication et propriétés des savons.
- [28]. V. SINGLETON, J. ROSSI, « Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents », Am. J. Enol. Vitic, 16, 144-158, (1965).
- [29]. BEKDA H. Traitement des margines des huileries d'olive par les procédés d'oxydation avancée sur le système Fenton-like (H_2O_2/Cu). Thèse de doctorat : chimie des matériaux : Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (2014).
- [30]. YAHIAOUI N. Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olives sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif. Mémoire de magister : chimie de l'environnement : Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2012).
- [31]. KEBBAB.R. Etude du pouvoir antioxydant des polyphénols issus des margines d'olives de la variété *Chamlal* : Evaluation de l'activité avant et après déglycosylation. Mémoire de magister : Université Mouloud Mammeri de Tizi –Ouzou,(2014).
- [32]. ACHAK M, OUZZANI N, YAACOUBI A, MANDI L. Caractérisation des margines issue d'une huilerie moderne et essais de leur traitement par coagulation-floculation par la chaux et le sulfate d'aluminium. Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science, vol 21, n°1, p 53-67.(2008).
- [33]. SABI G, LOUKILI M. Traitement des margines par un procédé couplant la coagulation floculation et la voie électrochimique. EuropeanScientific Journal March, vol 11, n°9, p 158-169. (2015).
- [34]. J.A.Fiestas Ros de Ursinos and R.BorjaPadilla. Use and treatment of olive mill wastewaters : current situation and perspects in Spain. Avda.Padre Garcia Tejero,n°4, 41012-SEVILLA,43,101-105.(1992).
- [35]. Table de correspondance en spectroscopie infrarouge. <http://fr.wikipedia.org/>
- [36]. Métabolites secondaires chez les végétaux
<www.ecosociosystemes.fr/metabolisme_secondaire.html>.
- [37]. Matière sèche : définition Aqua portail.
<https://www.aquaportail.com/définition_5583_matière_sèche.html>

RESUME

L'objectif de notre travail consiste à tester l'opération de coagulation-floculation dans la dépollution d'un effluent d'huilerie d'olive (margine), caractérisé par une forte teneur en composés organiques: phénoliques et acides.

Ainsi, plusieurs essais de traitement de la margine par coagulation-floculation ont été effectués en utilisant comme agent de coagulation la chaux éteinte et la soude et comme bio-floculant le jus de cactus. Une étude paramétrique restreinte, limitée aux concentrations du coagulant et du floculant, a été effectuée en observant les effets générés sur les variations des teneurs en polluants dans la margine.

Les résultats ont montré qu'il y a formation de deux phases non miscibles après décantation: l'une est une suspension dense (boue) et l'autre liquide (surnageant) dans laquelle on a remarqué une diminution notable des teneurs en composés phénoliques, de la matière en suspension, de la matière sèche et de la DCO, et ce comparés aux teneurs déterminées dans la margine mère.

Mots clés : margine, coagulation-floculation, traitement, dosage, composés phénoliques.

ABSTRACT

The objective of our work is to test the coagulation-flocculation step in the decontamination of an effluent olive oil mill (vegetable water), characterized by a high content of organic compounds and phenolic acids.

Thus, several of the vegetable by coagulation-flocculation treatment tests were carried out using as the coagulating agent slaked lime and soda and as bio-flocculant cactus juice. A limited parametric study, limited to concentrations of coagulant and flocculant, was performed by observing the effects generated on changes in levels of pollutants in the vegetable.

The results showed that there is formation of two immiscible phases after settling: one is a dense suspension (sludge) and other liquid (supernatant) in which there has been a significant decrease of the levels of phenolic compounds, of suspended matter, the dry matter and COD, and compared to the levels determined in the vegetable mother.

Keywords: vegetable water, coagulation-flocculation, treatment, dosage, phenolic compounds.