

N° d'ordre : ...

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU

Faculté des Sciences
Département de Chimie



Domaine : **Science de la matière**
Filière : **Chimie**
Spécialité : **Chimie physique**

Mémoire de Master

Thème

***Etude de l'adsorption des composés phénoliques
des margines d'olive sur la pouzzolane***

Présenté par :
Baguenane Liza

Dahmani Sadia

Soutenu publiquement, le 14 / 07 / 2022, *devant le Jury composé de :*

MOUSSAOUI Ramdane	Professeur	UMMTO	Président
LATEB Yacine	M.A.A	UMMTO	Encadrant
YAHIAOUI Nouara	M .C.B	UMMTO	Examinatrice

Session 2021 / 2022

Remerciements

Ce modeste travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Appliquée et Génie Chimique (**LCAGC**) de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou. Nous tenons à remercier toute l'équipe du laboratoire de recherche des sous-produits oléicoles de nous avoir accueillies.

Aussi, nous adressons nos remerciements à toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail. En particulier les ingénieurs des laboratoires de pédagogie du département de chimie qui n'ont ménagé aucun effort et pour avoir mis à notre disposition les moyens et matériels nécessaires à l'aboutissement de notre projet.

Nous tenons à exprimernos plus vifs remerciements à Monsieur **Y. LATEB**, Maitre-assistant classe A à l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, pour tout le temps précieux qu'il nous a consacré, pour son sérieux, son aide, son soutien, sa gentillesse, sa sympathie et son effort à mettre à notre disposition tous les moyens nécessaires pour le bon déroulement de ce mémoire.

Nous adressons nos remerciements les plus sincères à Monsieur **R. MOUSSAOUI**, Professeur à l'université de Tizi-Ouzou, d'avoir accepté d'examiner ce travail et de présider le jury. Nous sommes très sensibles à l'honneur que nous a fait Madame **N. YAHIAOUI**, Maître de Conférences à l'Université de Tizi-Ouzou, d'avoir accepté de juger ce travail. Qu'ils trouvent ici l'expression de notre sincère gratitude.

Merci à nos familles, particulièrement nos parents, qui nous ont soutenues et encouragées durant nos études. Nous leurs sommes profondément reconnaissantes.

Dédicace

A mes chers parents qui n'ont jamais cessé de formuler des prières à mon égard, de me soutenir et de m'épauler pour que je puisse atteindre mes objectifs.

A mes chères sœurs « Yasmine et Sarah » pour leurs soutiens moral et leurs encouragements précieux tout au long de mon parcours.

A mes chères grands-mères pour leurs prières et encouragements durant toutes ces années d'études.

A mes chers proches et amis(es) pour leurs aides et supports dans les moments difficiles.

A ma chère Binôme Sadia, pour sa patience, son soutien moral, et sa compréhension tout au long de ce projet.

Baguenane Liza

Dédicace

Je dédie cet ouvrage

A mes parents qui m'ont soutenue et encouragé durant ces années d'études, qu'ils trouvent ici le témoignage de ma profonde reconnaissance.

A mes sœurs Yasmina et Lisa, mes grands parents, mes tantes Karima et Sadia, et ma cousine Baya

A toute ma famille pour leur soutien, que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allégués, et le fruit de votre soutien infailible, Merci d'être toujours là pour moi.

A mes chers amis(es) pour leurs aides et supports dans les moments difficiles.

A ma chère Binôme Liza, que j'ai eu la chance d'avoir .

Ainsi que Ceux qui ont partagé avec moi tous les moments d'émotion lors de la réalisation de ce travail.

Dahmani Sadia

Table de matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale1

Chapitre I : Généralités sur les margines

1.	Production de la margine	3
2.	Caractéristiques physico-chimiques.....	4
3.	Caractéristiques microbiologiques.....	4
4.	Composition des margines.....	5
5.	Composés phénoliques des margines.....	5
5.1	Les monomères phénoliques.....	5
5.2	Les polymères phénoliques.....	6
6.	Effets biologiques des composés phénoliques.....	7
7.	Valorisation des margines.....	7

Chapitre II :généralités sur la pouzzolane

1.	Définitions du terme « Pouzzolane ».....	8
2.	Classification des pouzzolanes.....	8
3.	Mode de formation de la pouzzolane naturelle.....	9
4.	Constituants actifs des pouzzolanes naturelles.....	9
5.	Caractéristiques de la pouzzolane.....	9
5.1	Couleur.....	9
5.2	Compositions chimique.....	10
6.	Structure et texture des pouzzolanes.....	10
7.	Utilisations de la pouzzolane	11

Chapitre III :Traitement des margines par adsorption

1.	Mécanisme d'adsorption.....	13
2.	Adsorbants utilisés.....	14

3.	Paramètres influant sur l'adsorption.....	16
3.1	Concentration initiale en composés phénoliques.....	16
3.2	Taille des particules d'adsorbant.....	17
3.3	Dose d'adsorbant.....	17
3.4	Temps du contact.....	18
3.5	Le pH initial.....	18
3.6	La température.....	19
3.7	Porosité de l'adsorbant.....	20
4.	Isothermes et cinétique d'adsorption.....	20

Chapitre IV Matériels et méthodes

1.	Matériels.....	23
1.1	La margine.....	23
1.2	La pouzzolane.....	23
2.	Caractérisation de la margine.....	24
3.	Caractérisation de la pouzzolane.....	27
3.1	Courbe granulométrique de la pouzzolane.....	27
3.2	Détermination du point de charge nulle.....	28
4.	Techniques de caractérisation.....	28
4.1	Spectroscopie UV visible.....	28
4.2	Spectroscopie Infrarouge.....	28
4.3	Microscopie électronique à balayage (MEB)	29
5.	Adsorption des composés phénoliques des margines.....	29
5.1	Effet du temps de contact.....	30
5.2	Etude de l'effet du pH initial sur l'adsorption.....	30
5.3	Etude de l'effet de la masse de l'adsorbant.....	30
5.4	L'effet de la concentration initiale sur l'adsorption.....	31
5.5	Etude de l'effet de la température sur l'adsorption.....	31

Chapitre V : Résultats et discussions

1.	Caractérisation de la margine.....	32
2.	Caractérisation de la pouzzolane.....	33
2.1	Courbe granulométrique.....	33
2.2	pH de point de charge nulle.....	33

3.	Effets de l'adsorption sur la pouzzolane.....	34
3.1	Effet du temps de contact.....	34
3.1.1	Suivit du rendement de réduction des composés phénoliques.....	34
3.1.2	Suivit de la conductivité électrique.....	35
3.1.3	Suivit du pH.....	35
3.1.4	Suivit du rendement de réduction de la matière sèche.....	36
3.2	Effet du pH initial.....	37
3.3	Effet de la masse des adsorbant.....	38
3.4	Effet de la température.....	39
3.5	Effet de la concentration.....	39
3.5.1	Suivit du rendement de réduction des composés phénoliques....	39
3.5.2	Suivit de la quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant....	40
3.6	Effet de la granulométrie.....	41
4.	Modélisation.....	41
4.1	Isothermes d'adsorption.....	41
4.1.1	Modèle de Langmuir.....	41
4.1.2	Modèle de Freundlich.....	43
4.1.3	Modèle de Temkin.....	43
4.2	Cinétique d'adsorption.....	45
4.2.1	Modèle de pseudo-premier ordre (modèle Lagergren).....	45
4.2.2	Modèle de pseudo-second ordre (modèle de Ho et Mckay).....	46
4.3	Etude thermodynamique.....	47
5.	Caractérisation par infrarouge.....	49
6.	Caractérisation par spectroscopie UV-Visible.....	50
7.	Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB).....	51

LISTE DES FIGURES

Figure II.1 : procédés d'extraction de l'huile d'olive (Nikoletta et al)	P.4
Figure II.2 : Valorisation de la margine d'olive.	P.7
Figure IV.1 : pouzzolane avant broyage.	P.24
Figure V.1 : Courbe granulométrique : tamisat cumulé (%) = f (diamètre des mailles).	P.32
Figure V.2 : pH au point de charge nulle de la pouzzolane.	P.33
Figure V.3 : Effet du temps de contact sur le rendement d'adsorption des composés phénoliques.	P.34
Figure V.4 : Evolution de la conductivité électrique en fonction du temps de contact.	P.34
Figure V.5 : Evolution du pH du surnageant en fonction du temps de contact.	P.35
Figure V.6 : Taux de réduction de la matière sèche en fonction du temps.	P.35
Figure V.7 : effet du pH sur le rendement d'adsorption des composés phénoliques.	P.36
Figure V.8 : Mécanismes possibles d'adsorption des composés phénoliques.	P.37
Figure V.9 : effet de la masse du matériau sur l'adsorption des composés phénoliques.	P.37
Figure V.10 : Effet de la température sur le rendement d'adsorption des composés phénoliques.	P.38
Figure V.11 : Taux de réduction des composés phénoliques en fonction de la concentration initiale.	P.39
Figure V.12 : Effet de la concentration sur le rendement d'adsorption des composés phénoliques.	P.39
Figure V.13 : Effet de la granulométrie sur l'adsorption des composés phénoliques.	P.40
Figure V.14 : Isotherme d'adsorption sur la pouzzolane selon le modèle de Langmuir.	P.41
Figure V.15 : Isotherme d'adsorption sur la pouzzolane selon le modèle de Freundlich.	P.42
Figure V.16 : Isotherme d'adsorption sur la pouzzolane selon le modèle de Temkin.	P.43
Figure V.17 : Tracé de la forme linéaire du modèle de pseudo premier-ordre pour l'adsorbant.	P.47
Figure V.18 : Tracé de la forme linéaire du modèle de pseudo second-ordre pour l'adsorbant.	P.46
Figure V.19 : Représentation de $\ln K_C$ en fonction de $1/T$.	P.47
Figure V.20 : Spectres IR de la pouzzolane avant et après adsorption.	P.48
Figure V.21 : Spectres UV-vis de la margine avant et après traitement.	P.49
Figure V.22 : image MEB de la pouzzolane avant et après adsorption des composés phénoliques.	P.50

Liste des tableaux

Tableau I.1 : compositions chimiques des margines	P.5
Tableau II.1 : Composition chimique moyenne de la pouzzolane (Alsac (2003)).	P.10
Tableau II.2 : Quelques propriétés de la pouzzolane naturelle.	P.10
Tableau III.1 : Adsorbants conventionnels utilisés pour la récupération de composés phénoliques à partir des margines.	P.15
Tableau III.2 : Application des modèles d'isothermes à l'adsorption des composés phénoliques issus des margines.	P.21
Tableau III.3 : Capacité maximale d'adsorption (q_{\max}) des composés phénoliques des margines sur divers adsorbants.	P.22
Tableau IV.1 : Caractéristiques physico-chimique de la pouzzolane de commerce.	P.23
Tableau V.1 : Caractéristiques physico-chimique de la margine.	P.31
Tableau V.2 : Constantes des modèles d'isothermes d'adsorption sur la pouzzolane.	P.44
Tableau V.3 : Paramètres cinétiques de l'adsorption des composés phénoliques sur la pouzzolane.	P.46
Tableau V.4 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption des composés phénoliques sur la pouzzolane.	P.48
Tableau V.5 : Attribution des bandes et pics caractéristiques du spectre IR de la pouzzolane après adsorption.	P.49
Tableau V.6 : Taux de variation des absorbances dans les conditions optimales.	P.50

LISTE DES ABREVIATIONS :

pH : potentiel hydrogène

pH_i : potentiel hydrogène initiale

pK_a : Constante d'acidité

q_{max} : capacité d'adsorption (mg/g)

d : densité

TH : taux d'humidité (%)

rpm : rotations par minute

σ : conductivité électrique (ms/m) ou (ms/cm)

MES : matière en suspension (g/l)

TMS : teneur en matière sèche (%)

TC : teneur en cendre (%)

TMV : teneur en matière volatiles (%)

ρ : rendement de réduction (%)

C_i : Concentration initiale des margines en composés phénoliques (avant adsorption) (g/l)

C_f : Concentration finale des margines en composés phénoliques (après adsorption)

pH_{PCN} : pH au point de charge nulle

UV-vis : spectroscopie ultraviolet- visible

IR : spectrométrie infrarouge

MEB : microscopie électronique à balayage

λ : longueur d'onde (cm)

ν : nombre d'onde (cm⁻¹)

S/L : rapport solide-liquide (g/l) ou (g/ml)

t : temps (mn)

T : température (C°) ou (K)

m : masse d'adsorbant (g) ou (mg)

K_L : constante de Langmuir

K_T : constante de Temkin

K_F : constante de Freundlich

Introduction

Les margines d'olives sont générées lors du processus de production de l'huile d'olive en tant que sous-produit. Jusqu'à présent, les margines constituent un problème environnemental majeur pour les pays producteurs de l'huile d'olive.

Une des particularités de nombreuses industries agro-alimentaires est aussi la saisonnalité de leur production due à la nécessité de transformer la matière première agricole dès sa récolte. Il en résulte d'importantes quantités de rejets liquides de composition variables.

De manière générale, les margines d'olives renferment une variété de composés organiques et inorganiques de concentration et de nature différentes. Plusieurs facteurs peuvent affecter les quantités produites, leur qualité et leur composition chimique pendant l'extraction et/ou après leur rejet dans le milieu récepteur. Ces facteurs sont la variété de l'olive, la maturité des fruits, les conditions climatiques, la nature du sol, les pratiques agronomiques de culture et de récolte, l'âge des oliviers et les méthodes d'extraction (Aggoun et al. (2016)) etc.

Il est à noter que l'absence des méthodes efficaces de traitement et de valorisation ainsi que du contrôle rigoureux poussent les oléifateurs à rejeter leurs margines directement dans les cours d'eau sans traitement préalable. Le rejet des margines non traitées et extrêmement chargées en matières organiques pose un problème écologique majeur pour les pays producteurs de l'huile d'olive.

La pollution générée par les margines commence par le changement de coloration des eaux naturelles et le dégagement d'odeurs nauséabondes (fermentation) (El-Abassi et al. (2014)). Il en résulte aussi une nuisance sur la santé humaine (Paixao et al. (1999)), sur la santé des animaux (sources d'abreuvement polluées) et aussi au niveau de l'agriculture (sources d'irrigation contaminées) engendrant ainsi une phyto-toxicité et des maladies graves (Komilis et al. (2005)). Cet impact se produit en raison de leur pouvoir inhibiteur sur le développement de certains micro-organismes et plantes, modification des propriétés physico-chimiques du sol et la contamination de la nappe phréatique. Plusieurs études ont montré que les margines présentent un inconvénient majeur pour l'environnement et sont faiblement biodégradables car elles contiennent une quantité non négligeable de polyphénols (Bouknana et al. (2014)). En effet, Les composés phénoliques sont reconnus comme étant des molécules stables et difficilement biodégradables; en outre, leur teneur en sucres réducteurs stimule la respiration microbienne en réduisant ainsi d'avantage la concentration de l'oxygène dissous, ce qui rend l'air irrespirable et cause une asphyxie dans la vie aquatique (Khoufi et al. (2015)).

Ces considérations ont conduit plusieurs chercheurs à développer des procédés de traitements des margines. Ces techniques aussi bien physique, chimique et même biologique consistent à traiter ces effluents en vue de réduire leurs impacts sur l'environnement (Ranalli A. (1991)).

L'objectif assigné à cette étude est l'évaluation de la capacité d'adsorption d'un matériau adsorbant naturel, disponible et peu onéreux. Ce matériau est une roche volcanique : la pouzzolane.

Notre étude est agencée en deux parties: synthèse bibliographique et partie expérimentale. La première partie, consacrée à l'étude bibliographique sur le sujet, est structurée en trois chapitres. Le premier chapitre porte sur quelques notions sur l'oléiculture en général et la margine en particulier. Le deuxième chapitre présente quelques généralités sur la pouzzolane. Le troisième chapitre est dédié aux généralités sur l'adsorption.

La deuxième partie est aussi subdivisée en deux chapitres. Le premier décrit la préparation de la poudre de pouzzolane, les méthodes expérimentales mises en œuvre pour la réalisation des expériences d'adsorption ainsi que les techniques d'analyses utilisées. Le deuxième chapitre résume l'essentiel des résultats expérimentaux obtenus et leurs discussions.

Enfin, une conclusion générale qui résume les principaux résultats de l'étude.

Etude bibliographique

Chapitre I

Généralités sur les margines

Le processus de trituration des olives produit principalement l'huile d'olive vierge et l'huile de grignon (huile secondaire extraite par des solvants organiques) et engendre deux résidus l'un liquide, les margines et l'autre solide, les grignons. Les olives contiennent environ 20% d'huile, 30% de grignons et 50% d'eau de végétation (Aissam, 2003).

1 Production de la margine

L'extraction de l'huile d'olive comprend généralement trois étapes : (i) le broyage des olives, où les cellules du fruit sont brisées et l'huile est libérée ; (ii) le mélange, où la pâte restante est mélangée pour augmenter le rendement en huile ; et (iii) la séparation de l'huile des déchets restants. Il existe deux méthodes pour cette dernière étape, le pressage traditionnel et la centrifugation, et deux systèmes de centrifugation, un système triphasé et un système biphasé (Fig. III.1). L'extraction par pressage donne une émulsion contenant l'huile, qui est séparée par décantation des eaux usées restantes, et un sous-produit solide (cosses d'olive). Le système triphasé produit trois fractions : une solide (grignons d'olive) et deux fractions liquides (huile et margines). Les eaux usées proviennent de l'eau de végétation, de l'eau supplémentaire utilisée aux différentes étapes de l'extraction de l'huile et des tissus mous de l'olivier (Zbakh et El Abbassi 2012). Au contraire, le système à deux phases génère deux fractions : une fraction solide (grignons humides) et une fraction liquide (huile). Le système à deux phases a été établi au début des années 90 et il a été qualifié d'écologique, car il produit moins de déchets liquides que le système à trois phases, où de l'eau chaude est utilisée pour améliorer l'extraction de l'huile de la pulpe d'olive (Ochando-Pulido et MartinezFerez 2018). Les systèmes biphasés sont déjà couramment utilisés en Espagne, alors que leur utilisation se développe dans d'autres pays méditerranéens (Italie, Grèce, Portugal).

Alors que 0,4 à 0,6 m³ d'eaux usées sont produites par tonne de produit dans le processus de pressage, dans les systèmes triphasés, les eaux usées générées sont estimées à 1,1 à 1,5 fois le poids des olives broyées (Azbar et al. 2004) et dans les systèmes biphasés. Le volume moyen d'OMW produit est d'environ 0,2 m³/tonne (Khdair et AbuRumman 2020). Environ 5,4 · 10⁶ m³ d'eaux usées des moulins à huile sont produites chaque année dans le monde et leur majorité est générée dans le bassin méditerranéen (Sobhi et al. 2007). Selon Souilem et al. (2017), environ 30 millions de tonnes de margines sont générées chaque année dans la région méditerranéenne.

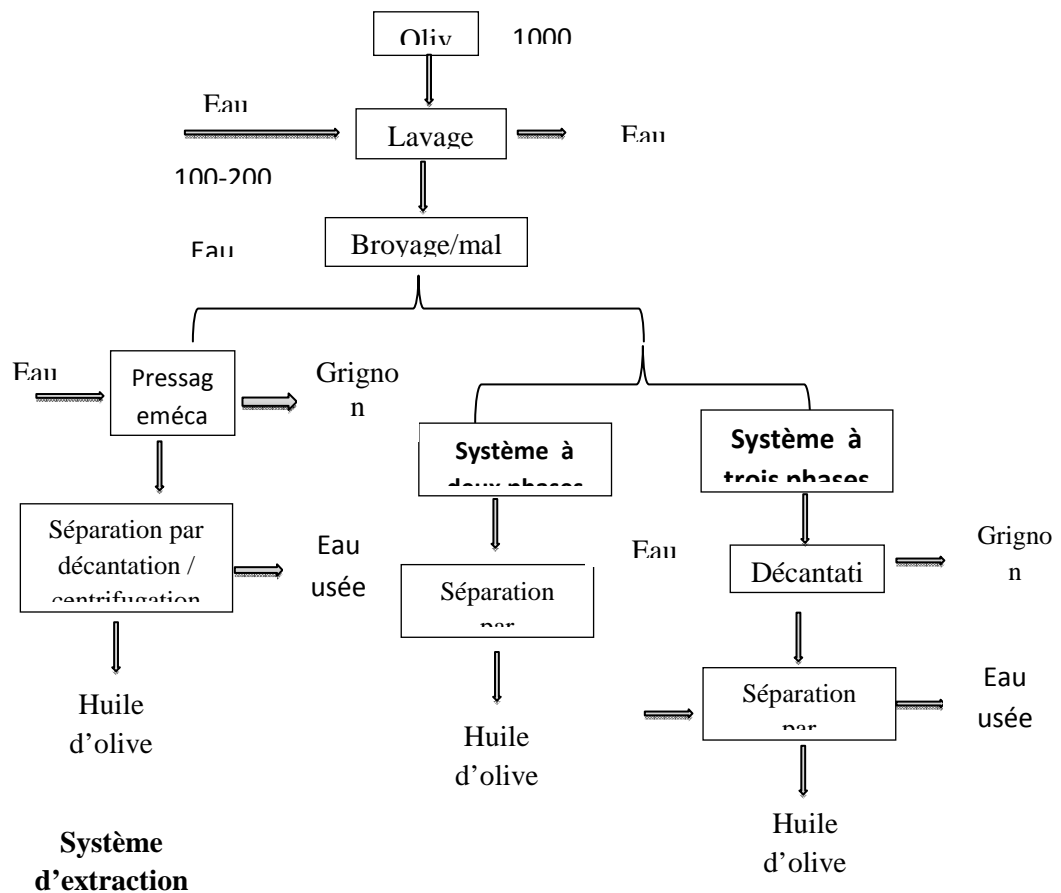


Figure II.1 : Procédés d'extraction de l'huile d'olive (Nikoletta et al.)

2 Caractéristiques physico-chimiques

Les margines ont une couleur brun à brun-rougeâtre, d'aspect trouble (Mebirouk, 2002). Ces effluents ont une forte charge saline et sont très acides, riches en matières organiques et en polyphénols peu biodégradables (Ait Baddiet *al.*, 2003). Ces eaux sont caractérisées par un pH de 4,5 à 5 et une conductivité de l'ordre de 10 mS/cm, due surtout aux ions Potassium, Chlorure, Calcium et Magnésium. La DCO (demande chimique en oxygène) peut varier de 50 à 220 g/l (Anderson *et al.*, 2003).

3 Caractéristiques microbiologiques

Les études microbiologiques effectuées sur plusieurs échantillons de margines ont montré l'absence totale de micro-organismes pathogènes. Donc ces effluents ne posent aucun problème hygiéno-sanitaire. Les levures et les champignons sont capables de s'y développer mieux que les bactéries (Aissam, 2003).

4 Composition des margines

En général, les margines présentent une composition chimique hétérogène et très complexe. Elles contiennent une variété de composés organiques et minéraux, de nature et de concentration très différentes. Cette variabilité dépend de la nature des olives, de leur degré de maturation, des pratiques culturales et du procédé utilisé pour l'extraction d'huile d'olive (Mulinacci et al., 2001). Le tableau suivant (Tab I.1) résume les différentes fractions qu'elles renferment.

Tableau I.1 : Composition chimique des margines (Mulinacci et al. (2001))

Fraction	Teneur % (m/m)
Eau	83 – 88
Matière organique	10,5-15%
Matière minérale	1,5 – 2
Matières azotées	1,25 – 2,4
Matière grasse	0,03 – 1
Composés phénoliques	1 – 1,5

5 Composés phénoliques des margines

Les composés phénoliques sont des molécules bioactives présentes dans les plantes, aux structures très hétérogènes ayant pour point commun la présence d'au moins un noyau aromatique (groupement phénol) sur le quel sont présents plusieurs groupements hydroxyles (-OH) (Crozier *et al.*, 2004). Les composés phénoliques des margines proviennent de l'hydrolyse enzymatique des glucides et des esters de la pulpe d'olive au cours du processus d'extraction. Ils sont très divers et leur structure est très variable, ils sont plus solubles dans les eaux de végétation, ce qui explique leur concentration élevée dans les margines (Ranalli, 1991). La couleur des margines est fonction de l'état de dégradation des composés phénoliques et des olives dont ils dérivent (Hamdi et Ellouz, 1993).

5.1 Les monomères phénoliques

Différents monomères aromatiques ont été identifiés dans les margines tels que:

✓ Acides phénoliques

Ce sont les monomères les plus abondants dans les margines, ce qui explique leur acidité. Les principaux monomères sont: acide cinnamique (105 mg/L), acide p-coumarique (117 mg/L),

acide caféique (140 mg/L), acide férulique (95 mg/L), acide vanillique (20 mg/L) (**De Marco et al., 2007**).

✓ **Les alcools phénoliques**

Les principales molécules des margines sont le tyrosol (4-hydroxyphenylethanol) à une teneur de 210,6 mg/L et l'hydroxytyrosol (3,4- dihydroxyphenylethanol) à une teneur de 315,9 mg/L (**De Marco et al., 2007**).

5.2 Les polymères phénoliques

Plusieurs polyphénols sont identifiés:

✓ **Les flavonoïdes**

Sont des substances généralement colorées, (*flavus* signifie: jaune en latin) (**Aruoma et al., 2003**). Ils ont tous la même structure chimique de base. Un carbone de propane diphenylique et deux noyaux aromatiques (benzéniques), liés entre eux par une chaîne linéaire de trois carbones. Il a été montré que les margines contiennent un ensemble de flavonoïdes tels que: lutéoline-7-glucoside, l'héspéridine, la catéchine, les glycosides de cyanidine (**Ghedira, 2005**).

✓ **Les tannins** : Leur structure est très complexe, résultant de la condensation de certaines formes simples (**Macheix et al., 2005**). Ils sont classés conventionnellement en:

✓ **Tannins hydrolysables**: ils sont constitués par une molécule estérifiée par l'acide gallique ou un de ces dérivés. Ils sont facilement hydrolysables par voie chimique ou enzymatique.

✓ **Tannins condensés** : appelés aussi flavotanins. Ils sont formés par la polymérisation de la catéchine à différents degrés. Leur poids moléculaire est compris entre 500 et 3 000. Le catécholmélaninique est le flavotanin le plus retrouvé en quantité élevée dans les margines (**Monties, 1980**).

✓ **Caroténoïdes** : Représentent un ensemble de pigments naturels très répandus dans la nature, ils dérivent chimiquement d'une structure de base formée par l'enchaînement linéaire de huit unités isopréniques (**Faure et al., 1999**).

6 Effets biologiques des composés phénoliques

Les composés phénoliques sont d'ailleurs de plus en plus utilisés en thérapeutique (**Crozier et al., 2010**). De nombreux travaux suggèrent que les polyphénols participent à la prévention des maladies cardio-vasculaires, les polyphénols agiraient aussi en inhibant

l'agrégation plaquettaire impliquée dans le phénomène de thrombose qui peut conduire à l'occlusion des artères (**Manachet *al.*, 2005**). Les polyphénols sont associés à de nombreux processus physiologiques dans la qualité alimentaire, impliqués lorsque la plante est soumise à des blessures mécaniques. La capacité d'une espèce végétale à résister à l'attaque des insectes et des microorganismes est souvent corrélée avec la teneur en composés phénoliques (**Bahorun, 1997**). Ces composés montrent des activités antioxydantes (**Gomez-Caravaca *et al.*, 2006** ; **Xiuzhenet *al.*, 2010**), anticarcinogènes, anti-inflammatoires, antiathérogènes, antithrombotiques analgésiques, antibactériennes, antiviraux (**Babar Ali *et al.*, 2007**), antiallergènes, vasodilatatrices (**Fallehet *al.*, 2008** ; **Hodgson et Croft, 2010**).

7 Valorisation des margines

Compte tenu de leur pourcentage en matière organique (10 à 25%) et de leur composition chimique, les margines seules ne peuvent constituer un produit de valeur ajoutée intéressante. Enrichies, mélangées à d'autres résidus agricoles, concentrées, séchées et/ou purifiées, elles peuvent être valorisées et employées pour la production de certains composants de valeur ajoutée. Au cours des dernières décennies, des études de plus en plus nombreuses ont été conduites par plusieurs chercheurs avec la vision de développer différentes applications de valorisation des margines en vue de limiter leur effet polluant (**Obeidet *al.*, 2005**). La figure II.2 représente les différentes filières de valorisation de la margine d'olive.

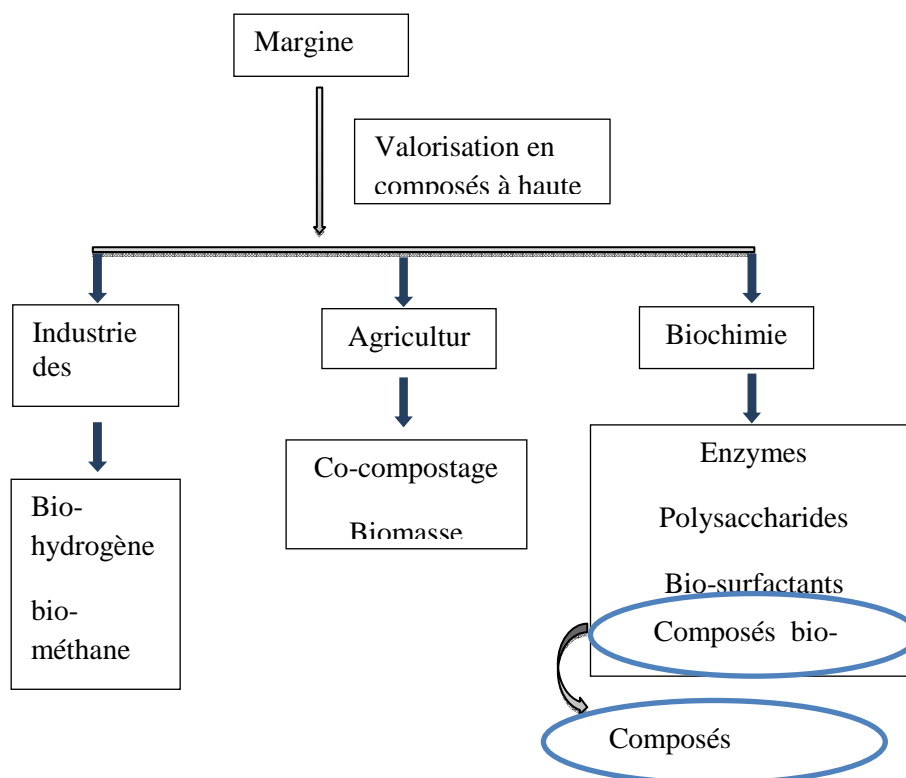


Figure II.2 : Valorisation de la margine d'olive

Chapitre II

Généralités sur la pouzzolane

Le besoin universel de protéger l'environnement, de bien gérer et valoriser les ressources naturelles ou le recyclage des déchets sont un moyen efficace face aux contraintes d'ordres économiques et écologiques de ces dernières années. Dans le présent travail, une pouzzolane naturelle a été choisie comme matière première pour le traitement de la margine en raison de son faible coût et de son abondance.

Le terme pouzzolane tire son nom de Pouzzoles, une localité près de Naples en Italie riche en terre volcanique. La pouzzolane naturelle produite par les projections volcaniques basaltiques est la majorité des matériaux naturels de faibles granulométries résultants des émissions explosives lors des éruptions volcaniques. Par extension, tout matériau naturel ou artificiel présentant des propriétés pouzzolaniques.

1 Définitions du terme « Pouzzolane » :

Les pouzzolanes naturelles sont des roches volcaniques principalement composées de silice et d'alumine. Ils ont été largement utilisés dans les dépôts de ciment en raison de leur effet pouzzolanique.

Les pouzzolanes sont des roches d'origine volcanique alvéolaires et scoriacées, de couleur rougeâtre à noirâtre. Elles sont utilisées comme granulats pour la confection de bétons légers ou comme constituants secondaires des ciments. Les pouzzolanes sont des matériaux pyroclastiques meubles et peu denses, à structure alvéolaire, essentiellement composés de verre volcanique, présents sous forme d'éléments de taille variable (cendres, lapilli, blocs).

D'après le centre scientifique et technique du bâtiment : la pouzzolane est une roche naturelle constituée par des scories volcaniques ; elle possède une structure scoriacée ou alvéolaire, elle est essentiellement composée de silice, d'alumine, et d'oxydes de fer. Elle doit renfermer moins de 0,5% de soufre et moins de 1% de SO_3 .

2 Classification des pouzzolanes

On distingue deux types de pouzzolanes :

✓ Les pouzzolanes naturelles qui proviennent pour la grande partie des roches volcaniques dans lesquelles le constituant amorphe est le verre produit lors de la fusion.

✓ Les pouzzolanes artificielles, les plus couramment employées, sont les cendres volantes des centrales thermiques, les laitiers de haut fourneau, les bauxites et les argiles calcinées.

3 Mode de formation de la pouzzolane naturelle

La pouzzolane appartient à la famille des roches éruptives. Les roches éruptives proviennent de la consolidation de magma émanant des profondeurs de l'écorce terrestre. On distingue deux types de roches éruptives : les roches plutoniques et les roches volcaniques. Les roches volcaniques se divisent en deux groupes tels que les laves et les projections ; les pouzzolanes appartiennent à ce dernier groupe. Les volcans volcaniques caractérisés par des explosions violentes projettent des débris de toutes tailles. Les matériaux plus fins, constitués de cendres, peuvent être transportés par le vent et tomber en pluie, loin du centre d'émission, c'est le cas des pouzzolanes.

4 Constituants actifs des pouzzolanes naturelles

En général, la portion active des pouzzolanes est constituée par les phases amorphes ou vitreuses. L'activité pouzzolanique des phases amorphes ou vitreuses ne résulte pas directement de leur composition chimique, elle provient d'une altération des minéraux originaux subséquente à une exposition prolongée à l'eau contenant du CO₂ et à la vapeur d'eau surchauffée. L'activité pouzzolanique des pouzzolanes naturelles peut être aussi due au caractère zéolithique de leurs constituants tels que l'analcime Na₂O Al₂O₃ 4SiO₂ 2H₂O. Pour les tufs volcaniques dont la teneur en eau est élevée, l'activité pouzzolanique provient des composés zéolithiques, tandis que pour ceux dont la teneur en eau d'hydratation est faible et dont la solubilité dans les acides et bases est plus élevée, la phase vitreuse jouerait le rôle prédominant. Pour les roches sédimentaires, l'activité pouzzolanique repose sur la teneur élevée en silice hydratée possédant une structure poreuse et une grande surface interne. Elle résulte en outre d'une certaine quantité de cristobalite et d'impuretés argileuses.

5 Caractéristiques de la pouzzolane

5.1 Couleur :

Elle varie du noir au rouge, marron à gris exceptionnellement jaune. La couleur des pouzzolanes est liée au rapport des pourcentages pondéraux des oxydes ferreux et ferriques.

Soit : $f = \text{FeO} / \text{Fe}_2\text{O}_3$

- si $f < 0,02$; la coloration est uniformément rouge pour les matériaux réduits à l'état de fines ;
- si f est voisine 0,10, la coloration vire au brun ;
- si bien f atteint 0,27 ; les produits sont de couleur noirs.

5.2 Compositions chimique

Les compositions peuvent être variées selon le gisement d'études par leurs particularités inexpressives (Alsac (2003))

Tableau II.1 : Composition chimique moyenne de la pouzzolane (Alsac (2003))

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
Teneurs maximales	40 - 42 %	15 – 30 %	10 – 15 %

Les pouzzolanes sont des substances incapables de faire prise par elles-mêmes, mais communiquent à la chaux grasse les propriétés des ciments hydrauliques. L'addition de 1% d'alcalis améliore la capacité de fixation de la chaux par les pouzzolanes. Les pouzzolanes additionnées au ciment Portland avant broyage, améliorent les résistances à long terme, la résistance chimique et diminuent le retrait. La présence synchronique de chaux et d'une base alcaline est susceptible d'activer formidablement le durcissement du produit gâché surtout si le mélange contient outre la pouzzolane, du laitier granulé. La pouzzolane qui a un pouvoir pouzzolanique très faible en présence de la chaux, peut acquérir un pouvoir pouzzolanique très élevé dès qu'elle est mise en présence de solution de soude ou de potasse.

6 Structure et texture des pouzzolanes

Les caractéristiques structurales de la pouzzolane peuvent être résumées par leur morphologie vacuolaire, et leur forme déchiquetée. Les vésicules de dimensions variables sont dues aux gaz emprisonnés dans la lave : plus celle-ci est fluide, moins elle est vacuolaire. Les explosions volcaniques façonnent la forme extérieure des grains provoquant des éjections des lambeaux des laves constitutifs des pouzzolanes naturelles à la suite du refroidissement. Cette structure donne aux granulats une porosité distincte, et un haut pouvoir d'isolation thermique. D'autres propriétés de la pouzzolane naturelle sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau II.2 : Quelques propriétés de la pouzzolane naturelle

% Porosité	pH	densité	% Rétention en eau	Air (%)	Durabilité	% indices des vides
60 - 70	6,5 – 7	0,80 - 01,30	19 – 20	46	Très bonne	01,90 – 02,23

7 Utilisations de la pouzzolane

Les pouzzolanes ont plusieurs domaines d'utilisations.

- ✓ **Pouzzolanes pour cimenterie :** Ces pouzzolanes rentrent dans la fabrication des ciments pouzzolaniques en leur apportant l'avantage de fixer d'une part la chaux libre insoluble et de l'empêcher de se dissoudre et d'autre part de réagir, après la prise du ciment, avec la portlandite (Ca(OH)_2) produite lors de l'hydratation des constituants anhydres du ciment.
- ✓ **Dans les travaux publics :** Elles sont utilisées comme matériaux de remblai légers, pour la réalisation des terrains de sports : piste d'athlétisme, amendement terrains gazonnés, carrières à chevaux.
- ✓ **Dans l'industrie :** Additionné de ciment, elles permettent la confection de matériaux réfractaires comme les boisseaux de cheminées, de parpaings, de bétons légers très utiles pour la construction de bâtiment, elles entrent aussi dans la fabrication d'argile à tuiles. Elles possèdent des propriétés intéressantes pour l'isolation thermique et phonique.
- ✓ **Dans l'agriculture :** Elles servent directement pour le drainage ou comme constituants pour l'amendement physique des sols argileux, la confection des terreaux, la fixation des plantes en conteneurs et les cultures hors sols. Elles sont aussi utilisées comme filtre d'eau potable ou lits bactériens pour les stations d'épuration.
- ✓ **Dans le traitement des rejets liquides :** Plus récemment, des essais à l'échelle laboratoire ont été menés pour l'élaboration de supports membranaires pour le traitement des effluents liquides (Derouiche et al (2020)). Une étude menée par Derouich et al. (2019) a permis de prouver l'efficacité de la pouzzolane dans l'adsorption des colorants anioniques et cationiques. D'autres auteurs (Kofa et al. (2015)) ont également évalué la capacité de la pouzzolane à adsorber l'arsenic. L'expérience a été menée en mode colonne.

Chapitre III
Traitement des
margines par
adsorption

L'huile d'olive est l'une des huiles les plus utilisées au monde et revêt une importance économique pour de nombreux pays. Il existe deux manières d'extraire l'huile d'olive : les systèmes de pressage traditionnels et les systèmes à centrifugation, qui sont utilisés depuis des décennies. En ce qui concerne les systèmes de centrifugation, il existe deux types différents, les systèmes biphasés et triphasés. À l'heure actuelle, de plus en plus de moulins à huile modernes utilisent le système d'extraction continue en trois phases, qui génère deux flux de déchets : un déchet solide (30 % du poids de la matière première) appelé « grignon » et un déchet liquide (50% du poids de la matière première) appelé « margines» (Tsagaraki et al. 2007).

Dans les pays méditerranéens, plus de 2,4 millions de tonnes d'olives sont produites chaque année, ce qui correspond à 95% de la production mondiale totale. Étant donné que 90 % de cette quantité est destinée à la production d'huile d'olive, le traitement approprié des déchets organiques marginaux est crucial (Paraskeva et al. 2007). Puisqu'il n'y a pas de réglementation explicite concernant le rejet des margines, la pratique la plus courante appliquée pour leur traitement comprend son élimination sur le sol, son rejet dans des récepteurs aquatiques à proximité et son stockage/évaporation dans des étangs (Paraskeva et Diamadopoulos 2006). Selon la littérature, les olives ont une capacité antioxydante élevée, ce qui en fait une source puissante de composés bioactifs. Cependant, seul un petit pourcentage du contenu phénolique total (environ 2%) de l'olive passe dans l'huile lors de l'extraction, tandis que la plus grande quantité est malheureusement perdue dans les déchets (margines et grignons) (Rodis et al. 2002). Différentes méthodes ont été examinées concernant la récupération des polyphénols des margines individuellement ou en combinaison (Goula et Gerasopoulos 2017). Cependant, les chercheurs se sont remarquablement concentrés sur l'adsorption, qui est considérée comme la meilleure méthode efficace et peu coûteuse pour la récupération des composés phénoliques (Rahmanian et al. 2014 ; Singh et al. 2008).

Le coût prohibitif de la plupart des adsorbants couramment utilisés (charbon actif, zéolithe, argile, bentonite, résines) ainsi que la nécessité de leur régénération ont conduit les chercheurs à concentrer leurs efforts sur l'optimisation du processus d'adsorption en développant de nouveaux adsorbants à faible coût avec grande capacité d'adsorption (Ververi et Goula 2019). Certains des biosorbants déjà étudiés sont la sciure de bois, la peau de banane, la balle de riz, la coque de noix de coco, la coque de noix, la peau d'orange, le son de blé, la coque d'arachide, la poussière de coco et la peau de grenade (Papaoikonomou et al. 2019). En ce qui concerne l'élimination des phénols des margines, en général, peu de travaux ont été réalisés sur l'adsorption à l'aide de nouveaux adsorbants.

1 Mécanisme d'adsorption

L'adsorption peut être décrite comme le transfert d'un soluté (adsorbat) d'un gaz ou d'une solution liquide vers un solide (adsorbant). Le soluté est maintenu à la surface solide en raison de l'attraction intermoléculaire avec les molécules solides. Le mécanisme classique d'adsorption comprend quatre étapes. Initialement, l'adsorbat se déplace de la solution en vrac vers la couche limite entourant les particules d'adsorbant. Par conséquent, le soluté est transféré à travers la couche limite et se diffuse ensuite dans les pores. Enfin, l'adsorption et la désorption de l'adsorbat ont lieu. Selon

Dans la littérature, trois types d'adsorption existent, basés sur le mécanisme et les forces développées entre les molécules d'adsorbant et d'adsorbat : (a) l'adsorption physique, (b) l'adsorption chimique et (c) l'adsorption par échange. L'adsorption physique est basée sur les forces de Van der Waals entre l'adsorbat et l'adsorbant, qui sont considérées comme des forces d'attraction faibles, rendant ce processus réversible. L'adsorption chimique implique la liaison chimique de l'adsorbat et de l'adsorbant, qui, en raison de la nature forte des forces, est considérée comme un processus irréversible. Les deux types d'adsorption sont des réactions exothermiques, car l'énergie est libérée sous forme de chaleur. Enfin, l'adsorption par échange (échange d'ions) existe également en raison de l'attraction électrostatique de sites chargés de manière opposée à la surface des molécules en interaction susmentionnées (Soto et al. 2011).

Dans une étude récente, Romero-Cano et al. (2016) ont rapporté que l'adsorption de composés phénoliques sur des matériaux spécialement traités à base de carbone est peut-être due à la formation de liaisons hydrogène entre le groupe hydroxyle des composés phénoliques et les groupes acides libres de l'adsorbant (RCOOH, ROH), qui sont déprotonés à pH 7,0. Selon cette théorie, la capacité d'adsorption devrait augmenter de manière analogique avec l'augmentation des groupes disponibles, un fait qui n'a pas été confirmé par les résultats de l'étude. Par conséquent, les chercheurs sont arrivés à la même conclusion que Coughlin et Ezra (1968), qui ont déclaré que l'adsorption est un processus compliqué, au cours duquel divers mécanismes ont lieu, tels que les interactions p, la formation de complexes donneur-accepteur et éventuellement des interactions entre les composés phénoliques. De plus, les groupes carboxyliques faiblement acides R-COO⁻ des acides gras qui peuvent être présents sur les adsorbants sont des sites de liaison possibles des composés phénoliques. Par conséquent, il est clair que l'adsorption de composés phénoliques sur différents adsorbants est un processus compliqué, dont l'efficacité dépend des propriétés physicochimiques de l'adsorbant, ainsi que des conditions dans lesquelles le processus se déroule.

2 Adsorbants utilisés

En ce qui concerne la récupération des phénols des margines, peu d'études ont été réalisées en utilisant une variété d'adsorbants (tableau III.1). En général, il existe de nombreux types d'adsorbants qui ont été étudiés pour l'adsorption des composés toxiques des déchets. Les charbons actifs sont constitués de petites couches hydrophobes de graphite avec des surfaces désordonnées et hétérogènes portant des groupes fonctionnels hydrophiles. Ces composés sont généralement fabriqués à partir de matériaux peu coûteux, tels que le charbon et les sous-produits agricoles. Les charbons actifs sont largement utilisés comme adsorbants car ils sont facilement activés, avec une capacité, une sélectivité, une régénérabilité et une rentabilité élevée. Afin d'optimiser les propriétés des charbons actifs et notamment d'augmenter leur porosité, une activation physique ou chimique ou leur combinaison peut être appliquée (Soto et al. 2011). Les minéraux en tant qu'adsorbants comprennent une variété de matériaux différents tels que l'argile, les zéolithes naturelles et les silices (Wang et Peng 2010 ; Soto et al. 2011). Selon diverses études (Anirudhan et Ramachandran 2006 ;Huang et al. 2008a, b), la modification chimique des adsorbants minéraux peut améliorer l'interaction des composés phénoliques avec les adsorbants. , et le lignite. La bentonite est utilisée comme adsorbant dans l'industrie des huiles alimentaires et minérales, des cosmétiques et des produits pharmaceutiques. Son abondance et son faible coût en font une option compétitive face au charbon actif, malgré sa moindre efficacité (Banat et al. 2000). La zéolithe s'est avérée particulièrement efficace pour l'adsorption des composés phénoliques de l'OMW, en comparaison avec d'autres adsorbants minéraux, tandis que sa régénération thermique à basse température peut être considérée comme une méthode respectueuse de l'environnement (Su et Lu 2012).

Enfin, le lignite est également un candidat à fort potentiel, qui, par rapport au charbon actif, présente une capacité d'adsorption plus élevée, malgré son efficacité d'adsorption plus faible. De plus, sa grande abondance et son faible coût font de la zéolithe une alternative intéressante (Polat et al. 2006). Les résines, en tant qu'adsorbants synthétiques, sont classées en deux groupes principaux, les résines polymères hydrophiles/hydrophobes et les résines échangeuses d'ions. D'une part, les résines issues de matériaux à groupes hydrophiles ou hydrophobes sont considérées comme durables, avec une capacité et une efficacité d'adsorption élevées, non toxiques, peu coûteuses et facilement régénérables (Soto et al. 2011). Bien qu'ils aient généralement des sites d'adsorption efficaces plus petits que les charbons actifs, leurs avantages susmentionnés en ont fait une alternative potentielle, de

nombreuses études ayant été menées sur leur applicabilité (Abburi, 2003 ; Zabkova et al. 2006).

Tableau III.1 : Adsorbants conventionnels utilisés pour la récupération de composés phénoliques à partir des margines

Adsorbant	Conditions	Efficacité d'élimination (taux des phénols %)	Références
Charbon actif	Mode batch, 100 rpm, 25 °C, 2 h, dose d'adsorbant 10–50 g/L	38-40	Senol et al (2017)
Argile	Mode batch, 100 rpm, 25 °C, 36 H, dose d'adsorbant 10 g/L	57.4	Dehmani et al (2020)
Minéraux (sol argileux, bentonite, zéolithe)	a) Mode Batch, agitation, 30 min, adsorbent dosage 50–100 g/L	Reduction non significative	Santi et al. (2008)
	b) Mode Continu, dose d'adsorbant 67 g/L	67,0 (sol argileux) 37 (zéolithe) 29 (bentonite)	
Résines polymères (XAD 4, XAD 16, FPX 66)	Batch experiment, 200–1000 rpm, 25 C, 1H, dose d'adsorbant 10–200 g/L	Efficiency: Up to 75% using 20% of FPX 66	Frasdari et al. (2016)
Résine XAD16	Mode continu, 21 - 30 °C, vitesse 0,48 - 1,44 m/H	87,1-87,9	
Sable et amidon commercial	Mode batch, 25 C, pH 2–10, 20 h, R/S 15–150 g/L	70 (amidon), 45 (sable)	Chkili et Abderrabba (2015)
Silice et charbon activé	Mode batch, 150 rpm, 22 °C, 24 h, R/S 60 g/L	87% (carbon actif), 67–75% (silice)	Yangui et al. (2017)
Tuf volcanique, argile naturelle, charbon actif et combinaisons	Mode batch, agitation, 30 °C, 18–24 H R/S 40 g/L	21–80	Azzam (2018)
Zéolite	Mode continu	97.78(zéolite), 98.23 (nanoparticules de zéolite)	Aly et al. (2018)
Bio-composites silice-alginate-champignons	Mode batch, 120 rpm, 25 °C, 28 jours	64,6-88,4	Duarte et al. (2014)

D'autre part, les résines échangeuses d'ions sont des complexes constitués de composés inorganiques, de polysaccharides ou de résines synthétiques, ainsi que d'un groupe

fonctionnel. Cette dernière, selon le type de charge, négative ou positive, affecte l'affinité de la résine pour l'adsorption, fonctionnant soit comme un cation soit comme un échangeur d'anions. Selon la nature des groupements, ces résines peuvent être des échangeurs faibles ou forts, affectant l'efficacité d'adsorption (Yang et Tan 2008 ; Geng et al. 2009 ; Soto et al. 2011). En ce qui concerne les efficacités d'adsorption obtenues, Sabbah et al. (2004) ont utilisé du charbon actif granulé comme adsorbant, rapportant une élimination de 81 % du contenu phénolique total de l'OMW. Santi et al. (2008) ont constaté que la zéolithe était l'adsorbant minéral le plus efficace pour l'élimination des phénols OMW par rapport à d'autres substrats (sol argileux et bentonite), entraînant une réduction de 45 %, tandis que le traitement de Bouharat et al. (2018) utilisant du charbon actif ont atteint un rendement d'adsorption de 98 %. Ferry et al. (2011) ont trouvé une diminution de 76 % des composés phénoliques OMW en utilisant la résine IRA96, tandis que Kaleh et Geißen (2016) ont utilisé une variété de résines (XAD-4, XAD-16, XAD-761, FPX-66, PVPP, AF5, AF6, AF7, GAC et PAC) et ont signalé une élimination d'environ 100 %. Zagklis et al. (2015) ont obtenu une réduction du phénol OMW d'environ 75 % en utilisant des résines non ioniques XAD4, XAD16 et XAD7HP.

3 Paramètres influant l'adsorption

Généralement, divers facteurs peuvent potentiellement affecter l'efficacité de l'adsorption. Plus précisément, les effets de la concentration initiale en phénol, de la taille des particules d'adsorbant, du rapport adsorbant/déchets, du pH initial, de la température, du temps de contact et de la porosité sur l'adsorption des composés phénoliques ont été étudiés en lots et expériences continues et sont présentés en détail dans les paragraphes suivants :

3.1 Concentration initiale en composés phénoliques

La concentration initiale en composés phénoliques dans la solution (C_0) est un paramètre qui a un impact sur l'efficacité de l'adsorption. Selon Anbia et Hariri (2010), la concentration initiale de polluant offre une force motrice importante pour vaincre la résistance du transfert de masse de l'adsorbat entre la phase aqueuse et la phase solide. Cependant, les résultats de différentes études semblent contradictoires. Dans une étude sur l'utilisation d'adsorbants à base de carbone pour l'adsorption de composés phénoliques, une augmentation du rendement d'adsorption a été observée avec l'augmentation de la concentration initiale (Srivastava et al. 2006). Ce résultat a été attribué au fait que cette concentration était la force motrice, afin de surmonter la résistance dans le transfert de masse des phénoliques entre la phase liquide et solide, entraînant l'augmentation de leur vitesse de transfert dans l'adsorbant.

Au contraire, Ekpete et al. (2010), dans leur étude sur l'adsorption des phénoliques sur charbon actif, ont rapporté une diminution de l'efficacité d'adsorption avec une augmentation de la concentration initiale. Ce phénomène a été attribué au fait qu'à faible C_0 , le charbon actif adsorbe plus de composés phénoliques par rapport à un C_0 plus élevé. Une suggestion a été faite que lorsque la surface était presque remplie d'adsorbat, le deuxième mécanisme de diffusion intra-particule sera activé et cela améliorera encore l'adsorption mais de manière très lente (Din et al. 2009).

3.2 Taille des particules d'adsorbant

La taille des particules d'adsorbant joue un rôle important dans l'efficacité de l'adsorption. Généralement, plus la taille des particules est petite, plus la surface spécifique est grande, à savoir plus de points de connexion disponibles à l'extérieur de l'adsorbant, ce qui entraîne une augmentation de l'efficacité (Senol et al. 2017). Ververi et Goula (2019) ont rapporté que l'efficacité d'adsorption des phénols OMW sur les sous-produits du jus d'orange était significativement plus élevée à une taille de particules inférieure à 0,373 mm, alors qu'aucune différence significative n'a été observée avec des tailles comprises entre 0,373 et 1,180 mm. Une tendance similaire a été rapportée par Dakiky et al. (2002), Nayak et Singh (2007) et Stasinakis et al. (2008). Cependant, un facteur important à prendre en considération est la diffusion intramoléculaire des adsorbats de la surface externe vers les pores internes de l'adsorbant (Ahmaruzzaman, 2008).

3.3 Dose d'adsorbant

La quantité d'adsorbant affecte également l'efficacité de l'adsorption. Comme l'adsorption est principalement un phénomène de surface, la zone de surface vacante pour le processus d'adsorption, et par conséquent la masse d'adsorbant, peut éventuellement affecter l'efficacité de la procédure (Bazrafshan et al. 2014). Dans la plupart des études, l'augmentation de la dose d'adsorbant a conduit à une augmentation de l'efficacité de l'adsorption (Srivastava et al. 2006). Ce phénomène est corrélé à l'augmentation des points de connexion disponibles, entraînant une augmentation de la quantité de composés phénoliques adsorbés jusqu'à saturation. Cependant, d'autres études, comme celle d'Achak et al. (2014), ont rapporté que l'augmentation de la dose d'adsorbant entraînait une diminution de l'efficacité de l'adsorption. Cette tendance a été attribuée au fait que, bien que le dosage d'adsorbant soit plus élevé, aucune saturation des points de connexion disponibles n'a été observée. Une autre raison de la diminution de l'efficacité peut être la formation d'agglomérats entre les particules

d'adsorbant, entraînant une diminution de la surface d'adsorption disponible et une augmentation de la longueur nécessaire à la diffusion des molécules. Enfin, selon Ahmaruzzaman (2008), la désorption partielle des adsorbats est possible, du fait de faibles interactions avec l'adsorbant, ce qui conduit à la diminution de l'efficacité d'adsorption.

3.4 Temps du contact

Le temps d'adsorption peut varier en fonction de la nature de l'adsorbat et de l'adsorbant, alors qu'il est affecté par différents paramètres, tels que la concentration d'adsorbats dans la solution, la température, le dosage de l'adsorbant et la taille des particules. Dans tous les cas, à un moment donné, l'équilibre est atteint, à savoir l'état pendant lequel l'augmentation du temps de contact n'induit pas d'augmentation significative de l'efficacité d'adsorption. Le temps d'équilibre varie selon les adsorbants étudiés, tels que les sous-produits du jus d'orange (20 min) (Ververi et Goula 2019), les graines de grenade (20 min) (Papaioikonomou et al. 2019), le charbon actif (4 h) (Azzam et al. 2004), peau de banane (3 h) (Achak et al. 2009), coque de noix de coco (5 h) (Din et al. 2009), son de blé (4 h) (Achak et al. 2014) et enveloppe de blé (5 h) (Devaanshi et Pranita 2014). Cependant, dans toutes ces études, des tendances similaires ont été observées en ce qui concerne la cinétique d'adsorption. La plupart des études rapportent un taux d'adsorption initial très rapide attribué au grand nombre de sites d'adsorption disponibles pour l'adsorption conduisant à une augmentation rapide de la quantité d'adsorbats accumulés à la surface de l'adsorbant. Les sites vacants existants résiduels sont alors difficiles à occuper, car des forces répulsives entre les phénoliques sur la surface solide et la phase brute se développent (Srivastava et coll. 2006). De plus, selon Papaioikonomou et al. (2019), les composés phénoliques sont de petites molécules et peuvent diffuser dans les pores internes, réduisant ainsi la force motrice du transfert de masse (Din et al. 2009). Évidemment, les molécules rencontrent une plus grande résistance pour pénétrer dans les pores, cette étape est donc plus lente (Allen et al. 2005 ; Srivastava et al. 2006 ; Achak et al. 2009).

3.5 Le pH initial

Le pH est un paramètre essentiel à prendre en compte dans les processus d'adsorption. C'est un des facteurs les plus cruciaux qui peuvent affecter à la fois la solubilité et la spéciation des espèces chimiques et les sites actifs présents à la surface de l'adsorbant (Saitoh et al. 2011 ; Bazrafshan et al. 2013). De plus, le pH peut également affecter les propriétés de surface de l'adsorbant, telles que la charge de surface (Aksu et Yener 2001). L'adsorption d'un électrolyte faible, tel que les composés phénoliques en solution aqueuse, sur un adsorbant

dépend de la dissociation de l'électrolyte et du type de charge prépondérantes à la surface de l'adsorbant. La dissociation de l'électrolyte dépend de la valeur logarithmique de la constante de dissociation acide (K_a), pK_a de l'électrolyte faible, car à des valeurs de pH inférieures à pK_a , l'électrolyte reste non dissocié. En revanche, à des valeurs de pH supérieures au pK_a , l'électrolyte se dissocie. La charge à la surface de l'adsorbant est également un facteur que l'on peut qualifier de relativement complexe.

Selon Nagda et al. (2007), une augmentation du pH de la solution a entraîné une diminution de l'adsorption des composés phénoliques, un fait qui peut éventuellement être attribué à l'ionisation du phénol pour former des ions phénolates, tandis que la présence d'ions hydroxyle sur l'adsorbant empêche l'absorption des ions phénolates (Halhouli et Darwish 1995). Cependant, de nombreuses études sur l'adsorption des composés phénoliques des eaux usées des moulins à huile utilisant différents bio-sorbants ont rapporté une augmentation de l'efficacité d'adsorption avec une augmentation du pH (Stasinakis et al. 2008 ; Achak et al. 2009, 2014). Cependant, les efficacités d'adsorption maximales sont généralement obtenues à pH 5-8, ce qui indique que les interactions entre les facteurs sont importantes. Selon Achak et al. (2009), l'adsorption des phénoliques, notamment sur les bio-sorbants, ne doit pas être considérée uniquement comme la conséquence d'un phénomène spécifique, car de nombreuses interactions de forces faibles, de force ionique et de réactions chimiques contribuent à l'adsorption.

3.6 La température

En ce qui concerne l'effet de la température sur l'adsorption, avec une augmentation de la température, une diminution de l'efficacité est anticipée puisque l'adsorption est une réaction exothermique (Srivastava et al. 2006). Ververi et Goula (2019) attribuent cet effet à l'affaiblissement des forces d'adsorption entre les sites actifs de l'adsorbant et l'adsorbat et également entre les molécules vicinales de la phase adsorbée. Des tendances similaires ont été rapportées par Senturk et al. (2009) et Loredano-Cancino et al. (2016) pour l'adsorption des phénols sur la bentonite organomodifiée et l'enveloppe d'orge activée, respectivement. Cependant, plusieurs études indiquent une augmentation de l'efficacité d'adsorption avec une augmentation de la température (Ahmaruzzaman et Sharma 2005). Ce phénomène peut être attribué au fait que l'augmentation de température favorise les réactions de polymérisation entre composés phénoliques, entraînant une augmentation de l'efficacité d'adsorption. De plus, cette tendance peut être associée à une augmentation du gonflement de l'adsorbant permettant à des sites plus actifs de devenir disponible pour l'adsorbat (Ververi et Goula 2019). La

température, cependant, est un paramètre qui dépend également d'autres caractéristiques de l'adsorbant et de la solution (Moreno-Castilla, 2004)

3.7 Porosité de l'adsorbant

Peu d'études ont abordé l'importance de la porosité pour obtenir une surface améliorée par unité de masse d'adsorbant (Zabka et al. 2006 ; Boumediene et al. 2015 ; vingle et Lali 2017). La formation d'adsorbant est liée à une porosité spécifique des particules. Il n'est donc pas possible d'étudier l'influence des particules porosités sur les paramètres du procédé d'adsorption ou de désorption. Pour un adsorbant donné, cependant, des particules de différentes tailles et formes peuvent être obtenues. Ainsi, l'influence de la taille moyenne des particules et du facteur de forme sur les efficacités d'adsorption et de récupération peut être déterminée expérimentalement. Dans le cas des systèmes de d'adsorption en continu constitués de lits d'adsorbants, la porosité du lit peut être modifiée en changeant la forme et la taille des particules.

4 Isothermes et cinétique d'adsorption

L'adsorption est considérée comme un processus au cours duquel un transfert de masse a lieu, en particulier une accumulation de matériau à l'interface entre le solide et le liquide. Les isothermes d'adsorption peuvent décrire l'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant, fournissant une relation entre la substance non adsorbée dans la solution (phase liquide) et la substance adsorbée dans l'adsorbat (phase solide), en équilibre des deux phases (Achak et al. 2009 ; Anbia et Hariri 2010). De nombreux modèles ont été proposés pour décrire cette relation lors de l'adsorption des composés phénoliques d'OMW, dont les principaux comprennent le Langmuir, Freundlich, Temkin, Brunauer–Emmett–Teller (BET), Redlich-Peterson et Dubinin-Radushkevich (D-R) modèles isothermes (tableau III.2). Selon la théorie de Langmuir, certaines hypothèses s'appliquent. Pour commencer, la surface adsorbante est considérée comme homogène, avec des actifs identiques des sites. Tous les sites sont énergétiquement équivalents, à savoir l'énergie d'adsorption est considérée égale pour chacun et chaque site, alors qu'ils peuvent contenir au plus une molécule de l'adsorbat, formant une monocouche sur l'adsorbant surface. Enfin, aucune interaction entre les adsorbés molécules ont lieu (Masel, 1996 ; Swenson et Stade 2019 ; Yassine et al. 2019). Au contraire, la théorie de Freundlich considère la surface d'adsorption comme hétérogène, alors que plusieurs couches de molécules d'adsorbat peuvent être formées. De plus, cette théorie

suppose que des interactions entre les molécules adsorbées ont lieu (Dada et al. 2012 ; Osagie et Owabor 2015 ; Yassine et al. 2019).

Tableau III.2 : Application de modèles d'isothermes à l'adsorption de composés phénoliques issus des margines

Modèle d'isotherme	Adsorbant	Références
Langmuir	Charbon activé	Senol et al. (2017)
	Résines polymériques	Vavouraki et al.(2020)
	Sable et amidon commercial	Chkili et al (2015)
	Grignons d'olive	Stasinakis et al. (2008)
Freundlich	Charbon actif	Richard et al. (2009)
	Résines polymériques	Vavouraki et al.(2020)
BET-Redlich-Peterson	Nanoparticules magnétiques	Nassar et al. (2014)
	Charbon actif dérivé du noyau d'olive	Eder et al. (2021)

En utilisant la théorie BET, divers paramètres d'adsorption peuvent être calculés, tels que le comportement d'adsorption multicouche, la capacité d'adsorption monocouche et la chaleur d'adsorption de différentes couches (Ebadi et al. 2009). Ce modèle est principalement utilisé dans les systèmes avec un faible rapport adsorbat sur adsorbant, en supposant un modèle d'adsorption multicouche. Essentiellement, la théorie BET est une extension de la théorie de Langmuir, étendant l'adsorption monocouche à l'adsorption multicouche, tandis que la théorie de Langmuir s'applique toujours à chaque couche. Le modèle de Redlich-Peterson est une équation d'isotherme d'adsorption à trois paramètres qui tient compte des inexactitudes des modèles de Langmuir et de Freundlich (Wu et al. 2010).

La capacité d'adsorption d'un système ne peut pas être facilement prédite, car elle dépend de facteurs tels que les propriétés de l'adsorbant et de l'adsorbat, les conditions de la solution, les interactions solide-liquide, l'interface et le type de montage expérimental (Soto et al. 2011). Les capacités maximales d'adsorption (q_{max}) des composés phénoliques des OMW sur différents adsorbants ont été rapportées dans la littérature (tableau 4). Le mécanisme d'adsorption dépend à la fois des caractéristiques physiques et chimiques de l'adsorbant et des phénomènes de transfert de masse qui ont lieu.

Tableau III.3 : Capacités maximales d'adsorption (q_{\max}) des composés phénoliques des margines sur divers adsorbants

Adsorbant	Capacité d'adsorption q_{\max} (mg/g)	Références
Charbon activé	65	Senol et al. (2017)
Charbon activé	340,6	Baransi et al. (2012)
Charbon actif de coque d'olive	349.92	Michailof et al. (2008)
Charbon activé commercial	308	Eder et al. (2021)
Amidon commercial	32.346	Chkili and Abderrabba (2015)
Son de blé	487.3	Achak et al. (2014)
Pelure d'orange	166.67	Ververi and Goula (2019)
Pelure de grenade	44.44	Ververi and Goula (2019)
Sable	39.01	Ververi and Goula (2019)
Résine	370	Frasdari et al. (2016)
Résine polymère	288	Vavouraki et al. (2020)

Conclusion

Les problèmes posés par la gestion des déchets des moulins à huile ont été largement étudiés au cours des dernières années sans trouver de solution techniquement faisable et économiquement viable. La stratégie de gestion des déchets prédominante à ce jour a été les processus traditionnels de traitement des déchets visant à réduire les charges de pollution à des niveaux légalement acceptés pour l'élimination. La tendance actuelle appelle à une utilisation appropriée des margines en récupérant des composés utiles, tels que des composés phénoliques. Différentes approches ont été étudiées concernant la récupération des composés phénoliques des margines et plusieurs méthodes ont été étudiées individuellement ou en combinaison. Cependant, les chercheurs se sont notamment concentrés sur le procédé d'adsorption, qui est considéré comme la méthode la plus efficace et la moins coûteuse pour la récupération des composés phénoliques des eaux usées. La conception appropriée des processus d'adsorption nécessite une connaissance de la cinétique, de l'équilibre, de la dynamique des processus, ainsi que des performances et de la recyclabilité des adsorbants. La capacité d'un système d'adsorption ne peut pas être facilement prédite, car elle dépend de divers facteurs tels que la concentration initiale en phénol, les tailles des particules d'adsorbant, rapport adsorbant/adsorbat, pH initial, température, temps de contact et porosité. Plusieurs matériaux ont été étudiés pour l'adsorption des composés phénoliques des eaux usées des moulins à huile. Cependant, le coût prohibitif de la plupart de ces adsorbants ainsi que la nécessité de leur régénération ont conduit au développement de nouveaux adsorbants à faible coût et à forte capacité d'adsorption.

Etude expérimentale

Chapitre IV

Matériels et méthodes

Notre étude expérimentale a été réalisée en partie au laboratoire de chimie physique du département de chimie de la faculté des sciences de l'université de Tizi Ouzou. Certaines analyses ont été réalisées au laboratoire de valorisation des sous-produits oléicoles, partie intégrante du laboratoire de chimie appliquée et génie chimique (LCAGC) de l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.

1 Matériels

Notre travail a consisté en l'étude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur la pouzzolane issue du commerce.

1.1 La margine

Les margines utilisées lors ce travail ont été prélevées en janvier 2020-2021, à partir d'une huilerie à chaîne continue à trois phases situées à Ouadhias-Tizi Ouzou.

Les margines ont subi un prétraitement dans le but d'éliminer les matières en suspension et les particules grossières telles que les peaux et les noyaux des olives. Elles ont été filtrées à l'aide d'un tamis de 0.7 mm de diamètre de maille. Les margines prétraitées ont été homogénéisées puis stockées dans des bouteilles en plastique dans un congélateur jusqu'à leur utilisation.

1.2 La pouzzolane

L'Algérie possède une quantité appréciable de matériaux pouzzolaniques d'origine volcanique qui s'étend 160 km le long de la frontière Algéro-Marocaine et le Sahel d'Oran. C'est un produit relativement bon marché (200DA/kg) puisqu'il ne nécessite aucune énergie coûteuse si ce n'est celle minime du broyage. La pouzzolane que nous avons utilisée dans cette étude est extraite du gisement de BOU-HAMIDI situé à 2,5 km de BENI-SAF (nord-ouest algérien). Le tableau IV.1 présente quelques caractéristiques de la pouzzolane utilisée.

Tableau IV.1 : Caractéristiques physiques de la pouzzolane de commerce

Caractéristiques physiques	valeurs
Matière sèche du produit brut	60 %
Conductivité électrique	5 mS/m
Capacité de rétention d'eau	15%(V/V)
pH (H ₂ O)	9,0
Calibre	7 -15 mm
Masse volumique	0,75 kg/L

Les cailloux de pouzzolane ont été broyés à l'aide d'un mortier en cuivre afin d'obtenir des grains de plus petite taille. La poudre obtenue a été tamisée de façon à uniformiser la taille des grains de pouzzolane. Cette dernière a été séchée à l'air libre pendant plusieurs jours. Enfin, un échantillonnage a été réalisé sur la poudre séchée qui est stockée dans des sachets en plastique bien fermés. D'après Belas Belaribiet et al (2003), l'analyse chimique de la pouzzolane de BENI-SAF montre qu'elle est composée majoritairement de silice (SiO_2), d'alumine (Al_2O_3) et d'oxyde de fer III (Fe_2O_3). Elle renferme également des traces d'oxyde de calcium (CaO) et de magnésium (MgO).



Figure IV.1 : pouzzolane avant broyage

2 Caractérisation de la margine

✓ Le pH

Le potentiel d'hydrogène (pH) a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre de marque HANNA HI-2211. L'électrode de mesure de cet appareil a été plongée dans un bêcher contenant 50 ml de margines. La valeur numérique affichée correspond au pH de ces eaux de végétation.

✓ Conductivité électrique

La sonde du conductimètre rincée au préalable avec de l'eau distillée a été plongée dans un bêcher contenant 50 ml de margines à analyser. L'agitation des margines est nécessaire pour avoir une concentration ionique identique dans tous les points de la solution. La valeur numérique affichée correspond à la conductivité des margines à la température ambiante donnée sur l'appareil.

✓ **La densité**

La densité des margines étudiées a été déterminée par la méthode du pycnomètre.

Un volume de 25 ml de margines prétraitées a été introduit dans un pycnomètre préalablement taré. L'ensemble (margine + pycnomètre) a été pesé. La densité de la margine a été déterminée par la relation suivante :

$$d_m = \frac{\rho_m}{\rho_e} = \frac{(m - m_{py})/V_m}{\rho_e} = \frac{[(m_{py} + m_m) - m_{py}] / V_m}{\rho_e} = \frac{m_m}{V_m}$$

Avec :

d_m : Densité de la margine

ρ_m : Masse volumique de la margine (g/ml)

ρ_e : Masse volumique de l'eau (1 g/ml)

m : Masse de l'ensemble pycnomètre et margine (g)

m_{py} : Masse du pycnomètre vide (g)

m_m : Masse de la margine (g)

V_m : Volume de la margine (ml)

✓ **Teneur en matières en suspensions**

Les matières en suspensions (MES), désignent les matières solides insolubles visibles à l'œil nu présentes en suspension dans un liquide.

Les MES sont déterminées par centrifugation d'un volume de 10 ml de margines à une vitesse de 3000 rpm pendant 20 minutes. Le culot est pesé après séchage à l'étuve à 105°C pendant 24 heures. Le rapport entre la masse du culot séché et le volume de la margine détermine le taux de MES. Il est exprimé en g/l.

✓ **Teneur en eau et en matière sèche**

La teneur en matière sèche inclut à la fois les matières en suspension et les sels dissous.

Un volume de 20 ml de margines prétraitées a été introduit dans un creuset en porcelaine préalablement taré. Le creuset en porcelaine contenant la margine a été pesé, ensuite introduit

dans une étuve portée à 105 ± 2 °C, jusqu'à obtention d'une masse constante. Après refroidissement dans un dessiccateur, la teneur en matière sèche a été calculée par la relation suivante :

$$TMS(g/L) = \frac{(m_2 - m_0)}{m_1 - m_0} * 100 \% \quad (\text{éq IV.1})$$

TMS (%): Teneur en matière sèche (%)

m_0 : Masse du creuset en porcelaine vide (g)

m_1 : Masse de l'ensemble creuset en porcelaine et margine après séchage (g)

m_2 : Masse de l'ensemble creuset en porcelaine et margine après séchage (g)

Le taux d'humidité ou teneur en eau a été déterminée par la relation suivante :

$$TH(\%) = \frac{(m_1 - m)}{(m_1 - m_0)} * 100 \quad (\text{éq IV.2})$$

TH (%): Teneur en eau (%)

m_1 : Masse de l'ensemble creuset en porcelaine et margine avant séchage (g)

Les valeurs de la teneur en matière sèche et de la teneur en eau sont le résultat de la moyenne de deux essais.

✓ Teneur en cendres et en matières volatiles

Le creuset en porcelaine, dont la masse à vide est préalablement déterminée contenant la matière sèche préparée a été porté dans un four à moufle à 600 °C pendant 4h. Après refroidissement dans un dessiccateur, la teneur en cendres a été calculée par la relation suivante :

$$TC (\%) = \frac{m_c}{m} * 100 \% \quad (\text{éq IV.3})$$

TC (%): Teneur en cendre (%)

m_c : Masse des cendres (g)

La matière volatile a été déterminée par la relation suivante :

$$TMV(\%) = TMS (\%) - TC(\%) \quad (\text{éq IV.4})$$

TMV (%): teneur en matière volatile (%)

Le résidu est porté pendant 2h à 550°C dans un four à moufle, préalablement chauffé, et thermostaté. La teneur en matières volatiles gazéifiées à 550°C ne doit pas être confondue avec la teneur en matière organique ; ceci pour plusieurs raisons :

- Une partie des matières minérales et sels peut se décomposer entre 105° et 550°C ;
- Une partie des MO peut ne pas se gazéifier à 550°C mais plutôt vers 650-700°C ;

✓ Teneur en composés phénoliques

La teneur en composés phénoliques totaux des margines a été estimée en utilisant la méthode de Folin-Ciocalteu. En milieu basique, les composés phénoliques réduisent l'acide phosphomolybdique ($H_3PMO_{12}O_{40}$) et l'acide phosphotungstique ($H_3PW_{12}O_{40}$) du réactif de Folin-Ciocalteu en un mélange de couleur bleue d'oxyde de tungstène (W_8O_{23}) et de molybdène (Mo_8O_{23}). L'intensité de la coloration bleue est proportionnelle à la concentration des composés phénoliques dans les margines.

La teneur en composés phénoliques a été déterminée à partir d'une courbe d'étalonnage (annexe) préalablement obtenue en utilisant des solutions d'acide gallique à différentes concentrations puis analysées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible de marque SHIMADZU 1601PC à double faisceaux à une longueur d'onde de 750 nm.

Pour chaque essai réalisé, les margines traitées ont été diluées **50** fois, puis dosées par la méthode de Folin-Ciocalteu, ceci afin de déterminer leur teneur en composés phénoliques. Le rendement d'élimination des composés phénoliques des margines a été calculé par la relation suivante:

$$R(\%) = \frac{C_i - C_f}{C_i} * 100 \quad (\text{éq IV.5})$$

$R(\%)$ = rendement de réduction des composés phénoliques

C_i (g/L) = Concentration initiale des margines en composés phénoliques (avant adsorption)

C_f (g/L) = Concentration finale des margines en composés phénoliques (après adsorption)

3 Caractérisation de la pouzzolane

3.1 Courbe Granulométrique de la pouzzolane :

L'analyse granulométrique a été effectuée conformément aux recommandations de la norme française NF X 45-401 pour effectuer les analyses granulométriques dans les meilleures conditions. Conformément à la norme, nous avons tamisé 2365g de pouzzolane broyée. Nous avons utilisé des tamis normalisés AFNOR- Maschenweite et noté la masse retenue par chaque tamis. A partir des résultats obtenus, nous avons tracé la courbe représentant les tamisât cumulés en pourcentage en fonction du diamètre de mailles de chaque tamis.

3.2 Détermination du point de charge nulle

Le pH du point isoélectrique, noté pH_{PCN} , correspond à la valeur du pH pour laquelle la charge nette de la surface de l'adsorbant est nulle. La méthode pour déterminer le pH_{PCN} de notre poudre est celle décrite par Jin et Row, (2005). Cette méthode consiste à placer 40ml de solution de NaNO_3 0.1M dans une série de flacons et ajuster le pH_i de chacune des solutions de manière à avoir des valeurs comprises entre 3 et 11, par addition des solutions de NaOH ou de HNO_3 (0.1M) selon le pH désiré. Une masse de 0.4g d'échantillon à caractériser est ensuite ajoutée à chaque flacon de capacité 125ml. Les suspensions obtenues sont déposées sur un agitateur va-et-vient et agitées durant 2 heures et à température ambiante. La vitesse d'agitation a été fixée à 150 rpm. Le pH final (pH_f) est mesuré pour chaque suspension. Le tracé de la courbe $\text{pH}_f = f(\text{pH}_i)$ permet de déterminer la valeur du pH_{PCN} (point d'intersection entre la première bissectrice $\text{pH}_f = \text{pH}_i$ et la courbe).

4 Techniques de caractérisation

4.1 Spectroscopie UV visible

La spectrométrie d'absorption moléculaire dans le domaine ultraviolet utilise des longueurs d'ondes allant de 185 à 380 nm environ, et visible allant de 380 à 750 nm environ. C'est une technique courante de contrôle et d'analyse de composés chimiques. Elle s'applique à des groupements d'atomes qui absorbent le rayonnement électromagnétique dans le domaine UV-Visible (Lago, 2018). Lorsque la molécule absorbe un rayonnement ultraviolet et/ou visible, son énergie interne augmente en tant qu'énergie électronique.

Dans cette étude, la spectroscopie UV-Visible a été utilisée pour déterminer l'absorbance des composés phénoliques des margines avant et après adsorption sur la pouzzolane.

Cette méthode est basée sur la relation entre l'adsorption de la lumière par la solution d'un corps et la nature de ce corps, ainsi que sa concentration dans la solution. Le spectre UV-Visible apporte peu d'informations structurelles, mais a beaucoup d'importance en analyse quantitative. En se référant à la courbe d'étalonnage de l'acide gallique (présentée en annexe), la teneur en composés phénoliques peut être déterminée. Les échantillons ont été analysés par un spectromètre UV-Visible de marque Shimadzu UV-1800 à double faisceaux.

4.2 Spectroscopie Infrarouge

La technique de la spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon à analyser. Cet échantillon peut être à l'état gazeux, solide ou liquide. Elle permet via l'absorption des vibrations

caractéristiques des liaisons chimiques, de déterminer la présence de certaines fonctions chimiques et/ou groupements d'atomes présents dans la matière.

La spectrométrie infrarouge (IR) fournit une solution rapide dédiée à l'identification d'un composé organique ou inorganique. Elle s'utilise principalement pour l'analyse qualitative des matériaux. Chaque liaison d'une molécule vibre en permanence à une fréquence qui dépend: du type d'atomes de la liaison ou du type de la liaison. Seules les vibrations qui font varier le moment dipolaire de la molécule absorbent les radiations infrarouges. Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois zones :

-proche infrarouge : $\lambda = 0.8$ à 2.5 mm (ou $\nu = 4000$ à 12500 cm^{-1}).

-moyen infrarouge : $\lambda = 2.5$ à 25 mm (ou $\nu = 400$ à 4000 cm^{-1}).

-lointain infrarouge : $\lambda = 25$ à 1000 mm (ou $\nu = 10$ à 400 cm^{-1}).

L'analyse infrarouge a été effectuée à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier de marque SHIMADZU IR Affinity -1S dont la gamme de fréquences est comprise entre 400 et 4000 cm^{-1} .

4.3 Microscopie électronique à balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'observation de l'aspect morphologique et textural des matériaux, elle permet d'obtenir des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière. Un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse réémet certaines particules qui sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface. Les images MEB ont été obtenues en utilisant un microscope électronique à balayage de marque PHILIPS XL 30.

5 Adsorption des composés phénoliques des margines

Le traitement de la margine par adsorption des matières en suspension, des composés organiques et/ou phénoliques des margines a été réalisée sur la pouzzolane. Une étude paramétrique a été effectuée dans le but de déterminer les meilleures conditions de travail. Les paramètres qui ont été étudiés sont : le temps de contact, le pH initial, la dose d'adsorbant ou le rapport solide / liquide (S/L), le facteur de dilution de la margine, la granulométrie et la

température. Les expériences ont été réalisées à une vitesse d'agitation constante de **150rpm** dans des flacons de capacité de **125 ml** contenant chacun un volume de **50 ml** de margines.

Pour réaliser les essais d'adsorption nous avons choisi trois fractions :

$d < 0,08 \text{ mm}$; $0,08 \text{ mm} < d < 0,315 \text{ mm}$ et $0,315 \text{ mm} < d < 0,63 \text{ mm}$.

L'étude de ce processus est essentiellement effectuée pour déterminer les conditions optimales au bout du quel instant l'équilibre d'adsorption est atteint.

5.1 Effet du temps de contact

Le temps de contact est un paramètre important dans toute étude d'adsorption. Pour cela, la variation de la quantité adsorbée en composés phénoliques avec le temps de contact a été étudiée conformément au protocole opératoire suivant :

- Nous avons utilisés des flacons de capacité 125 ml,
- Dans chaque flacon, on verse 50 ml de margine
- On ajoute une masse de 0,5 g d'adsorbant,
- les essais ont été effectués à la température ambiante, sous une agitation de vitesse 150rpm,
- le temps de contact solide-liquide variait de 10 à 180 mn.

5.2 Etude de l'effet du pH initial sur l'adsorption

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption. Il influe à la fois sur la charge superficielle de l'adsorbant ainsi que la structure de l'adsorbât. L'influence du pH sur l'adsorption a été étudiée en faisant varier le pH de la solution de **4** à **12**. Dans des flacons, on prend 50 ml de margine, cette solution ajustée au pH voulu, par ajout des solutions de NaOH ou HNO₃ à (0,1M). Le pH est mesuré à l'aide d'un pH-mètre. On ajoute 0.5g d'adsorbant puis on agite le mélange à **150rpm** pendant **60 mn**. Le liquide surnageant est analysé par spectrophotomètre UV-Visible. Le pH a été mesuré au début et à la fin de l'expérience.

5.3 Etude de l'effet de la masse de l'adsorbant

L'étude de l'effet de la masse du matériau sur l'adsorption des composés phénoliques a été effectuée à température ambiante environ 24°C. Dans des flacons de 125ml, contenant 50ml de margine, nous avons introduit des masses de pouzzolane, de granulométrie comprise entre 0.08 mm et 0.315 mm, variant de 0.5 g à 1.5 g. Les flacons ont été agités à 150 rpm durant 60 mn (pH de la margine = 6)

5.4 L'effet de la concentration initiale sur l'adsorption

L'étude de l'effet de la concentration initiale de l'adsorbat (composés phénoliques) sur le rendement d'adsorption a été effectuée en introduisant une masse de 1g dans un volume de 50 ml de margine à différentes concentrations en composés phénoliques tout en maintenant l'agitation à 150 tr/mn, la température à 25°C pendant un temps de contact de 60mn.

5.5 Etude de l'effet de la température sur l'adsorption

Bien que l'influence de la température sur l'adsorption a été soigneusement étudiée, aucune loi universelle n'a été cependant trouvée. En effet, ces études [21.22] ont montré qu'une augmentation de la température peut entraîner soit une augmentation soit une diminution de la quantité adsorbée. Afin d'avoir plus de renseignements sur l'influence de l'augmentation de la température sur l'adsorption de phénol sur nos échantillons, nous avons travaillé successivement à des températures 30°C, 40°C, et 50°C avec une concentration de phénol de 4.02 g/L, en utilisant une masse de 1 g d'adsorbant et avec une vitesse d'agitation égale à 150 tr/min, dans un bain thermostaté. Le temps de contact est fixé à 60 mn. La température est l'un des paramètres qui influe sur l'adsorption, pour cela l'étude de l'influence de la température sur l'adsorption des composés phénoliques est importante. Afin de suivre cette étude quelques conditions opératoires ont été fixées :

- Temps de contact = 60mn
- Vitesse d'agitation = 150 tr/mn
- S/L = 20 g/l
- pH = 6
- température varie de 30°C à 50°C

Chapitre V

Résultats et discussions

1 Caractérisation de la margine étudiée

La mesure du PH a révélé que la margine étudiée est acide (pH=4,62). Cette valeur se situe dans la fourchette de PH 3,5 et 5,5 des eaux de végétation issues des moulins à huile triphasés (Pulido,2016).Ce phénomène peut être expliqué par des réactions d'auto-oxydation et de polymérisation qui transforment les alcools phénoliques en acides phénoliques (Iboukhoulef,2014). Les margines ont une conductivité électrique de 6,44 mS/cm. Cette valeur se situe dans le domaine 2.0-7.9 mS/cm des eaux de végétations des moulins à huile triphasés (Pulido,2016).Cette valeur élevée est probablement due au salage pratiqué pour conserver les olives jusqu'à trituration(Achak et Al,2008). La teneur en eau de la margine utilisée est de 96,25 %. Cette valeur pourrait être attribuée au fait que les huileries à trois phases utilisent beaucoup d'eau. Ce résultat paraît logique, au vu de la densité de ce rejet liquide qui est de 1,024. Les teneurs moyennes en matière sèche, cendre et en matière volatile de cette margine sont respectivement : 3,74% ; 0,43% ; 3,32%. (m/m).

La teneur en composés phénoliques est de 4,02 g/L en équivalent d'acide gallique, cette valeur est dans la fourchette 0,3 – 7,5 rapportée par Pulido (2016) pour des margines des systèmes de centrifugation à trois phases (huiles, grignons et margines). Cette faible valeur peut être expliquée par le fait que ces unités nécessitent l'ajout de l'eau pour séparer les trois phases précitées, les polyphénols étant relativement hydrosolubles passent dans les margines (Chimi, 2006). Le tableau V.1 indique le résultat de l'étude des caractéristiques physico-chimiques de la margine utilisée.

Tableau V.1 : Caractéristiques physico-chimiques de la margine.

Paramètres	Valeurs
PH	4,62
Conductivité électrique	6,44 mS/cm
Densité	1,024 ± 0,01
Teneur en eau (TH)	96,25 %
Teneur en matière sèche (TMS)	3,75 %
Teneur en cendres (TC)	0,43 %
Teneur en matière volatil (TMV)	3,32 %
Teneur en composés phénoliques [CP]	4,02 g/l
Matières en suspension (MES)	36,92 g/l

2 Caractérisation de la pouzzolane

2.1 Courbe granulométrique

La figure V.1 représente la courbe granulométrique de la pouzzolane. D'après la courbe de la figure IV.1, nous remarquons qu'à un diamètre de maille du tamis supérieur à 1 mm le taux du tamisât est supérieur à 40 % cela veut dire que la fraction grossière représente la majorité du tamisât cumulé.

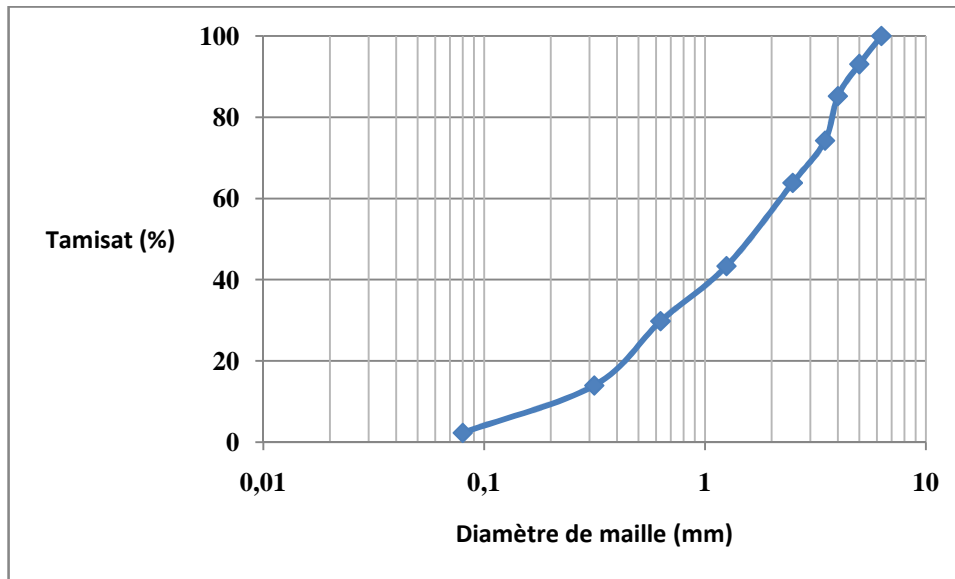


Figure V.1 : courbe granulométrique : Tamisât cumulé (%) = f (diamètre des mailles)

2.2 pH de point de charge nulle (pH_{PCN})

D'après la figure V.2, le pH en point de charge nulle est égal à 8. Ce qui signifie que :

- $\text{pH} < 8$: la surface de l'adsorbant est chargée positivement. L'adsorbant a tendance à fixer des espèces chargées négativement.
- $\text{pH} = 8$: la surface de l'adsorbant est neutre. Il y a autant de sites d'adsorption chargés positivement que ceux chargés négativement.
- $\text{pH} > 8$: la surface de l'adsorbant est chargée négativement. L'adsorbant a tendance à fixer des espèces chargées positivement.

La valeur du pH_{PCN} obtenue est supérieure à celle du Kaolin qui est de 6.7 (Mouni et al,2018)

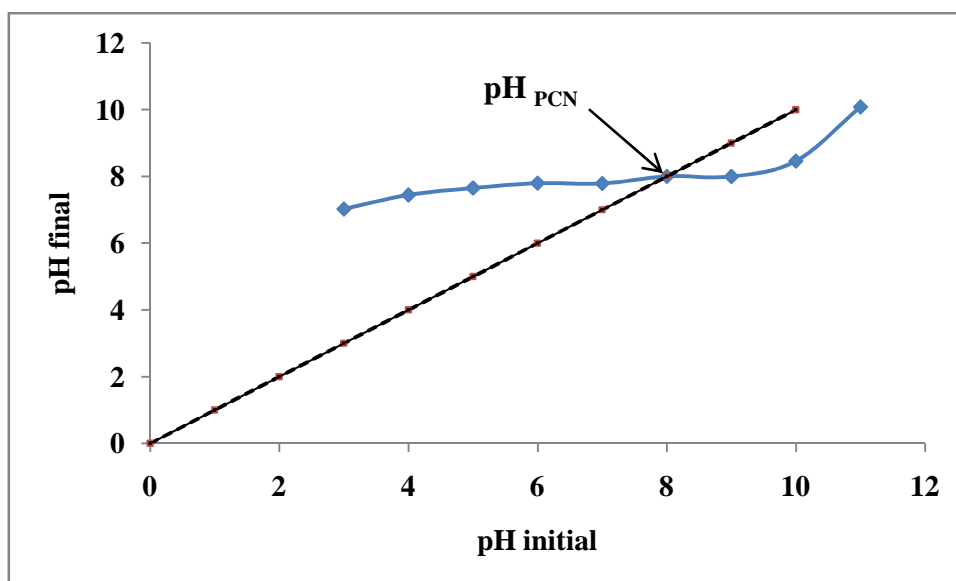


Figure V.2 : pH au point de charge nulle de la pouzzolane

3 Effets de l'adsorption sur la pouzzolane

3.1 Effet du temps de contact

L'étude de l'effet du temps de contact sur le rendement d'adsorption des composés phénoliques de la margine a été effectuée en introduisant une masse de 0.5g d'adsorbant dans un volume de 50ml de margine, en variant le temps entre 0 et 180 mn, à une température de 22.7°C pour un pH de 4.62 et une agitation permanente de 150 tr/mn. Les résultats obtenus avec l'adsorbant utilisé sont donnés par les figures suivantes :

3.1.1 Suivit du rendement de réduction des composés phénoliques

La figure V.3 représente le rendement d'abattement de la concentration des composés phénoliques au cours du temps. On déduit que le rendement d'adsorption des composés phénoliques des margines sur la pouzzolane augmente en fonction du temps de contact. Ceci peut s'expliquer par le fait que le nombre de molécules phénoliques fixées par l'adsorbant augmente avec le temps, mais à partir de 60 mn, un palier apparait, ce qui signifie qu'on a atteint l'équilibre d'adsorption (taux de réduction des composés phénoliques constant) avec un rendement de 41,97 % . Pour la suite des expériences, le temps de contact sera de 60 mn.

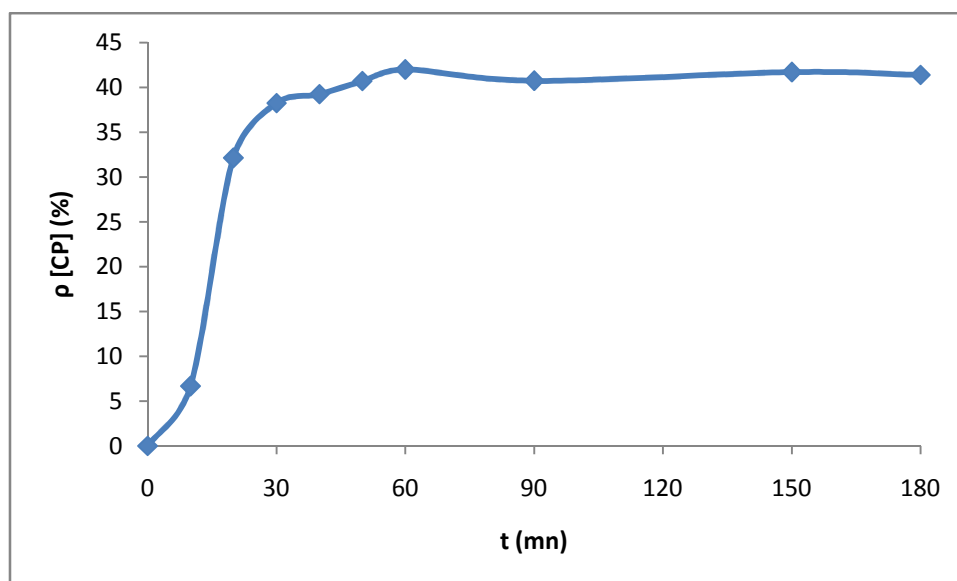


Figure V.3: effet du temps de contact sur le rendement d'adsorption des composés phénoliques

3.1.2 Suivit de la conductivité électrique

La figure V.4 représente le variation de la conductivité électrique au cours du temps. Nous remarquons une diminution de la conductivité par rapport à celle de la marge brute.

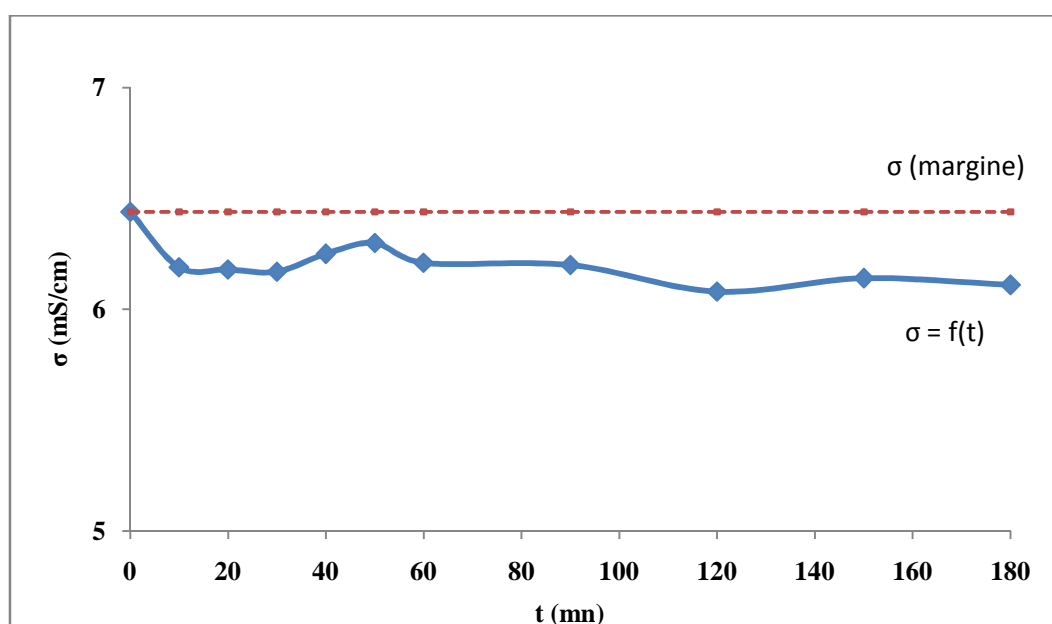


Figure V.4 : évolution de la conductivité électrique en fonction du temps de contact

3.1.3 Suivit du pH

La figure V.5 représente la variation du pH au cours du temps. Nous remarquons une augmentation du pH par rapport à celui de la marge brute. Cela peut s'expliquer par l'adsorption des composés organiques acides sur la pouzzolane. Ce résultat peut aussi

expliquer la diminution de la conductivité. En effet, la baisse de la concentration des ions hydronium induit une baisse de la conductivité électrique.

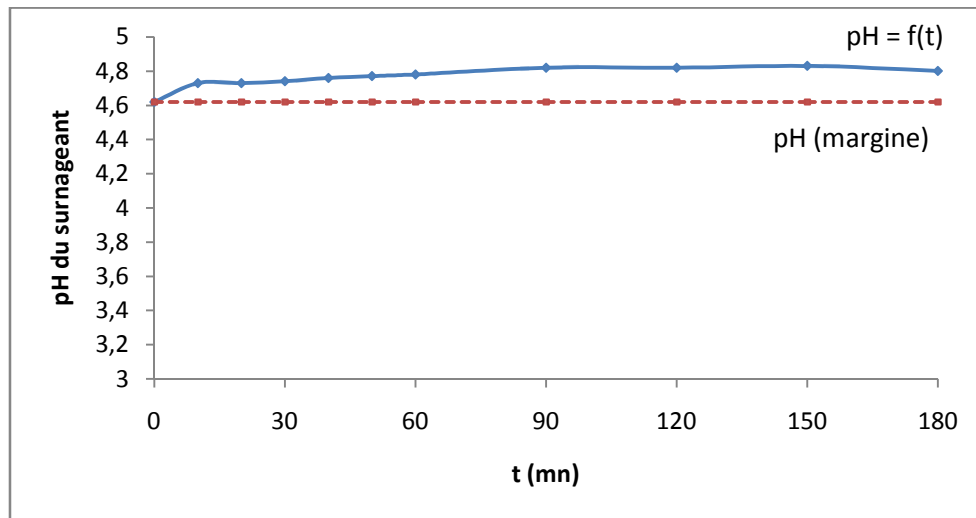


Figure V.5 : évolution du pH du surnageant en fonction du temps de contact

3.1.4 Suivit du rendement de réduction de la matière sèche

La figure V.6 représente le rendement d'abattement de la concentration de la matière sèche au cours du temps. Les résultats obtenus montre que l'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 60 mn où un rendement de 14,13 % est obtenu.

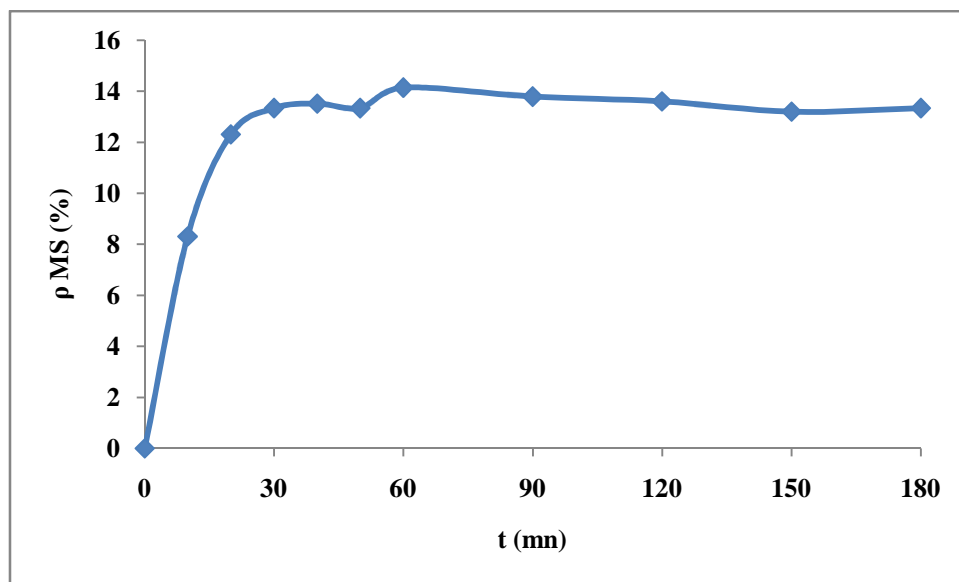


Figure V.6 : taux de réduction de la matière sèche en fonction du temps

3.2 Effet du pH initial

L'influence du pH initial de la margine sur l'adsorption des composés phénoliques a été étudié dans l'intervalle pH4 à pH12 (figure V.7). Nous remarquons que la capacité d'adsorption des composés phénoliques sur la pouzzolane présente un optimum à pH6.

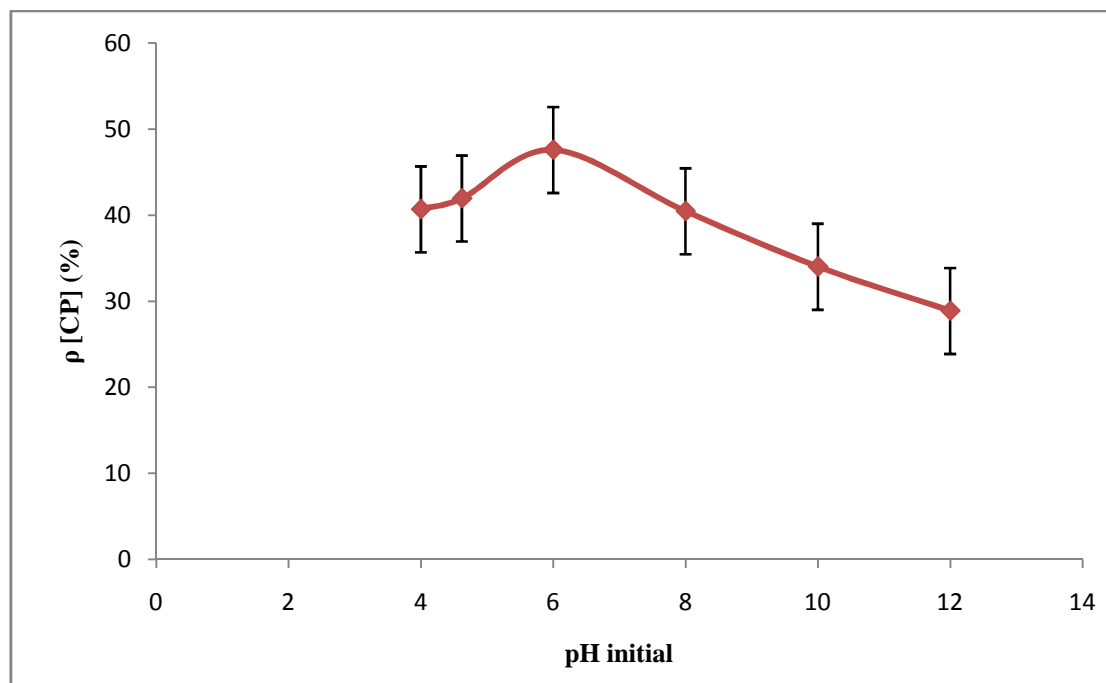


Figure V.7 : effet du pH sur le rendement d'adsorption des composés phénoliques

L'influence du pH peut être expliquée par la présence de la forme ionique ou moléculaire des composés phénoliques en solution aqueuse. Les composés phénoliques présents dans la margine sont divers, leurs valeurs de pKa également. L'adsorption dépend aussi de la densité de charges à la surface de l'adsorbant ; dans notre cas, la pouzzolane qui possède un pH_{PCN} qui avoisine 8. Les composés phénoliques sont connus pour être des donneurs de protons ; en conséquence, ils prennent la forme anionique au-delà d'un certain pH. En solution plutôt acides (pH inférieur au pKa), la forme moléculaire prédomine. Ceci conduit aux faibles attractions électrostatiques entre les anions phénolates et la surface de l'adsorbant à des pH supérieurs au pH_{PCN} . la figure V.6 montre que le taux de réduction des composés phénoliques augmente entre pH4 et pH6 et diminue entre pH6 et pH12.

En conclusion, on peut suggérer que les composés phénoliques sont adsorbés sur la pouzzolane sous forme moléculaire pour ceux possédant des pKa relativement élevés ou proches du pH_{PCN} . Il est aussi probable que pour ceux possédant des pKa inférieurs au pH_{PCN} , l'adsorption de la forme anionique sur la pouzzolane est favorisée (Ektepe et al (2012)). A pH6, le rendement de réduction des composés phénoliques atteint 47,61 %.

Selon Stasinakis et al. (2008), les composés phénoliques, ainsi que les groupes de surface de l'adsorbant, coexistent sous leurs formes protonées et déprotonées et, par conséquent, différents types d'interactions entre les composés phénoliques et la surface de l'adsorbant peuvent se produire simultanément, telles que les interactions donneur-accepteur d'électrons entre le cycle phénolique et l'oxygène présent à la surface de l'adsorbant, effet de dispersion entre le cycle phénolique et les électrons du carbone p et attraction et répulsion électrostatique entre les ions, lorsque des ions sont présents (Achak et al. 2014) (Fig. V.8)

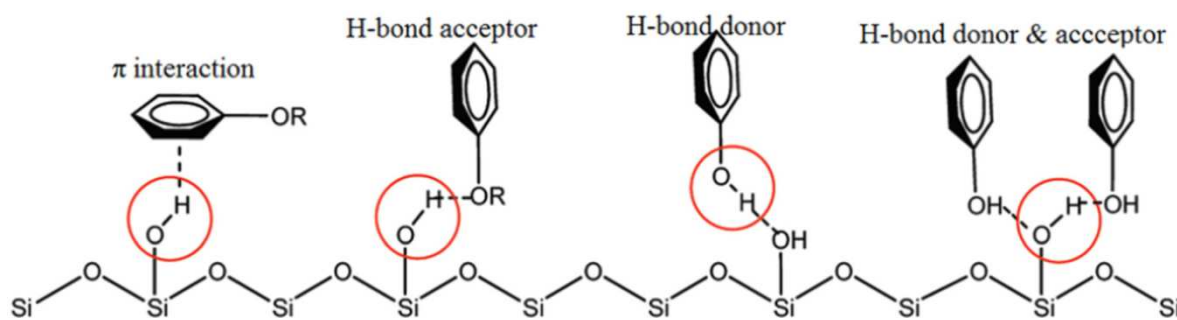


Figure V.8 : Mécanismes possibles d'adsorption des composés phénoliques

3.3 Effet de la masse de l'adsorbant

La figure V.9 représente l'effet du rapport solide/liquide sur le rendement de réduction des composés phénoliques.

D'après la figure V.9, nous observons une augmentation des rendements d'adsorption des composés phénoliques avec l'augmentation des doses utilisées soit de 10 g/l à 20 g/l pour l'adsorbant étudié. Cette évolution peut être attribuée à l'augmentation de la surface disponible et, par conséquent, à la disponibilité de plus de sites actifs présents sur la surface de l'adsorbant.

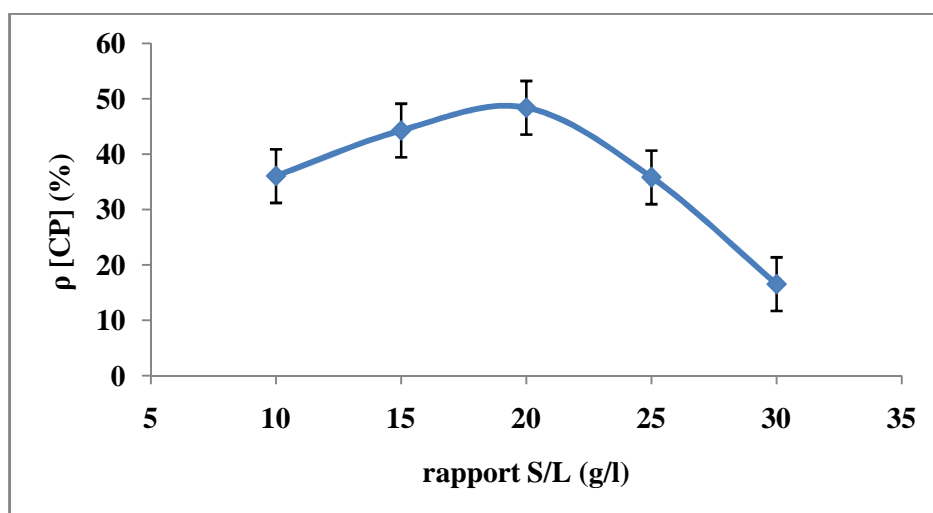


Figure V.9 : effet de la masse du matériau sur l'adsorption des composés phénoliques

La valeur maximale du rendement d'adsorption est 53,43 %. Cette valeur est obtenue en utilisant une masse de 1g de pouzzolane. Notons qu'à partir de 20 g/l, le rendement diminue. En effet, la masse élevée de l'adsorbant engendre une agglomération des particules, ce qui entraîne une réduction de la surface totale de l'adsorption

3.4 Effet de la température

La figure V.10 montre l'effet de la température sur le rendement d'adsorption. D'après les résultats obtenus, on remarque que le rendement de l'adsorption diminue quand la température augmente. On peut conclure que l'adsorption est favorisée à des basses températures. Ce qui sous entend que le processus d'adsorption des composés phénoliques sur la pouzzolane est exothermique.

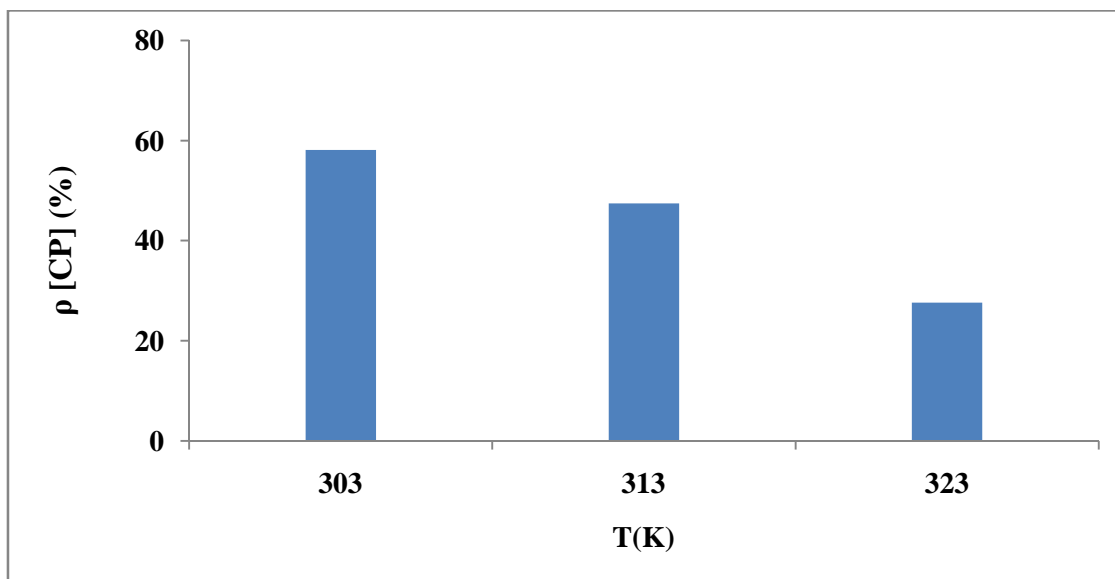


Figure V.10 : effet de la température sur le rendement d'adsorption des composés phénoliques

3.5 Effet de la concentration

3.5.1 Suivit du rendement de réduction des composés phénoliques

La figure V.11 représente la taux d'abattement des composés phénoliques en fonction de la concentration initiale en composés phénoliques. On remarque que le rendement de réduction des composés phénoliques est inversement proportionnel à la concentration initiale de ces derniers.

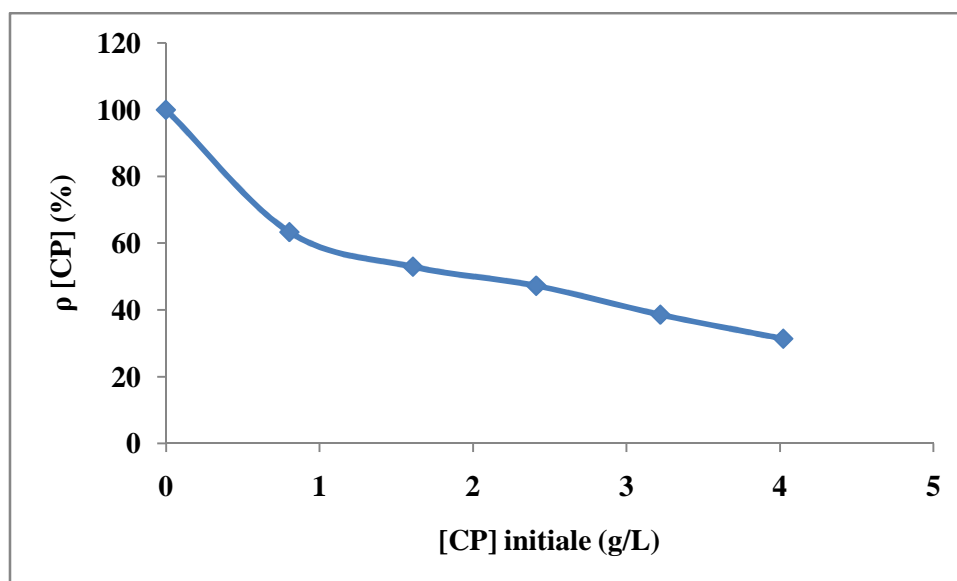


Figure V.11 : taux de réduction des composés phénoliques en fonction de la concentration initiale

3.5.2 Suivit de la quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant

La figure V.12 représente la quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant en fonction de la concentration initiale en composés phénoliques. On remarque que la quantité adsorbée est proportionnelle à la concentration initiale des composés phénoliques.

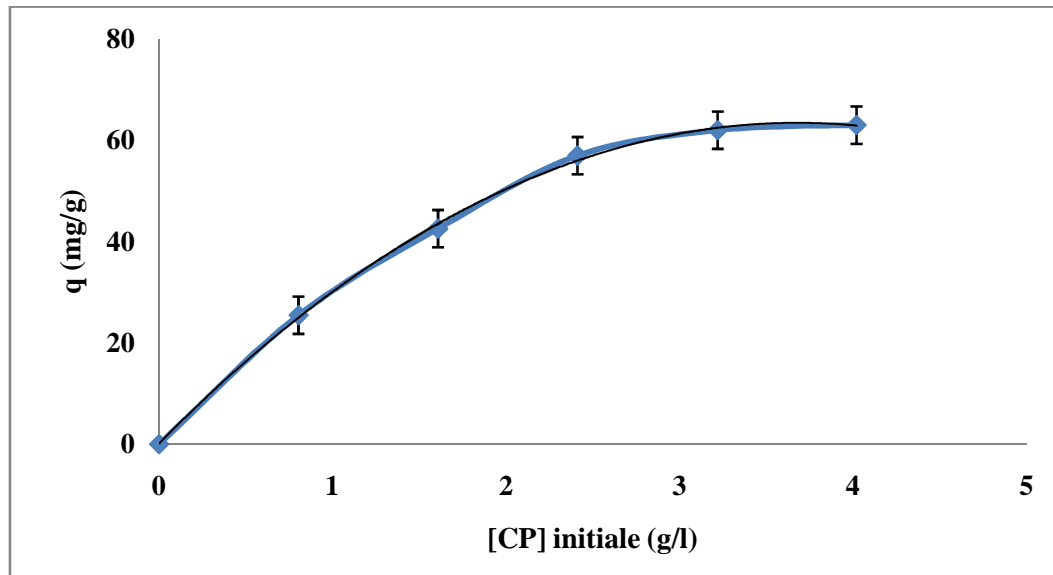


Figure V.12 : effet de la concentration sur le rendement d'adsorption des composés phénoliques

Les résultats illustrés par les figures V.11 et V.12 montrent la meilleure capacité d'adsorption est obtenue en utilisant une concentration de 4,02 g/l en composés phénoliques. Ce résultat peu être expliqué par le fait d'augmenter la concentration en adsorbant, la diffusion des molécules de ce dernier à travers l'adsorbant augmente, ce qui favorise l'adsorption.

3.6 Effet de la granulométrie

La figure V.13 représente l'effet de la taille des grains de l'adsorbant sur l'adsorption des composés phénoliques. Selon les résultats illustrés, nous remarquons que plus la granulométrie diminue plus le rendement augmente. En effet, l'adsorption est proportionnelle à la surface spécifique du matériau. Plus la taille des grains est petite, plus grande est sa surface spécifique. Le meilleur rendement obtenu avec une granulométrie inférieure à 0,08mm est de 55,17 %.

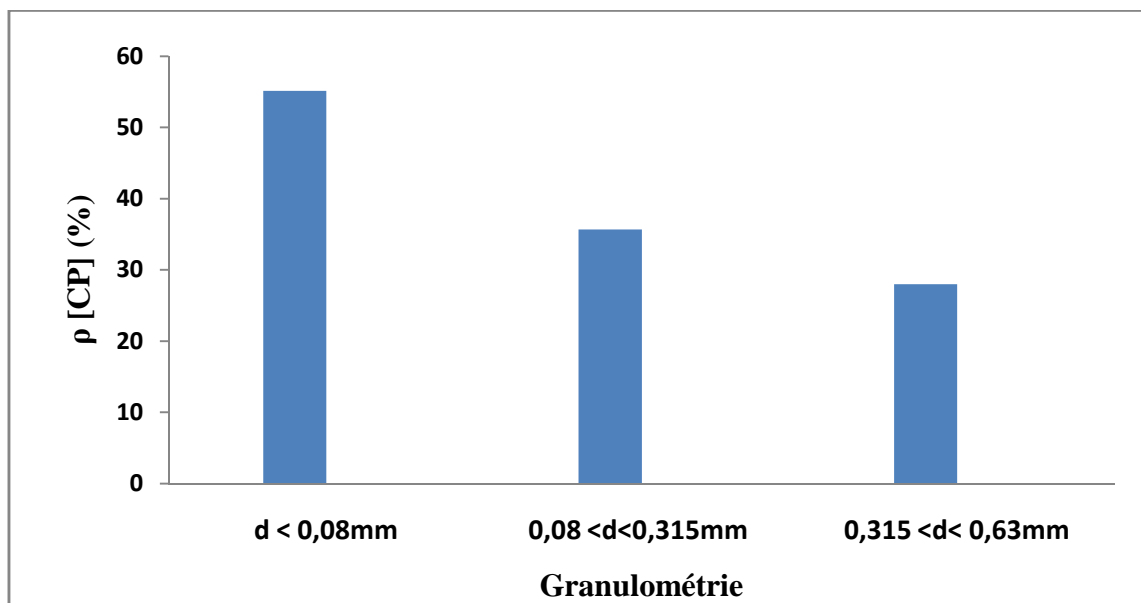


Figure V.13 : effet de la granulométrie sur l'adsorption des composés phénoliques

4 Modélisation

4.1 Isothermes d'adsorption

La représentation des isothermes d'adsorption a été effectuée en appliquant les transformées linéaires des modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin. Les représentations des formes linéaires sont tracées sur les figures V.14, V.15 et V.16.

4.1.1 Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir suppose qu'il existe à la surface du solide un nombre fixe de sites énergétiquement équivalents, et que chaque site ne peut adsorber qu'une seule molécule. L'adsorption se produit en monocouche et il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées sur des sites voisins. L'équation de Langmuir est donnée par la relation suivante [Langmuir, 1918] :

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot k_L \cdot C_e}{1 + k_L \cdot C_e} \quad (\text{éq V.1})$$

où q_e est la quantité de soluté adsorbée à l'équilibre par unité de masse d'adsorbant (mg/g), C_e est la concentration du soluté dans la solution à l'équilibre (mg/l), q_{max} est la capacité maximale d'adsorption (mg/g) et k_L est la constante de Langmuir (l/mg). Après intégration et linéarisation de l'équation V.1 on obtient la forme linéaire suivante :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max} \times k_L} \times \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_{max}} \quad (\text{éq V.2})$$

La caractéristique essentielle de l'isotherme de Langmuir peut être exprimée par un facteur sans dimensions (R_L), appelé aussi facteur de séparation. Il est calculé selon l'équation [Weber and Chakravorti 1974] :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (\text{éq V.3})$$

Où C_0 est la concentration initiale en adsorbat en solution (mg/L). Selon les valeurs de R_L obtenues, le procédé d'adsorption est jugé comme :

- Non favorable : si $R_L > 1$
- Favorable : si $0 < R_L < 1$
- Linéaire : si $R_L = 1$
- Irréversible : si $R_L = 0$

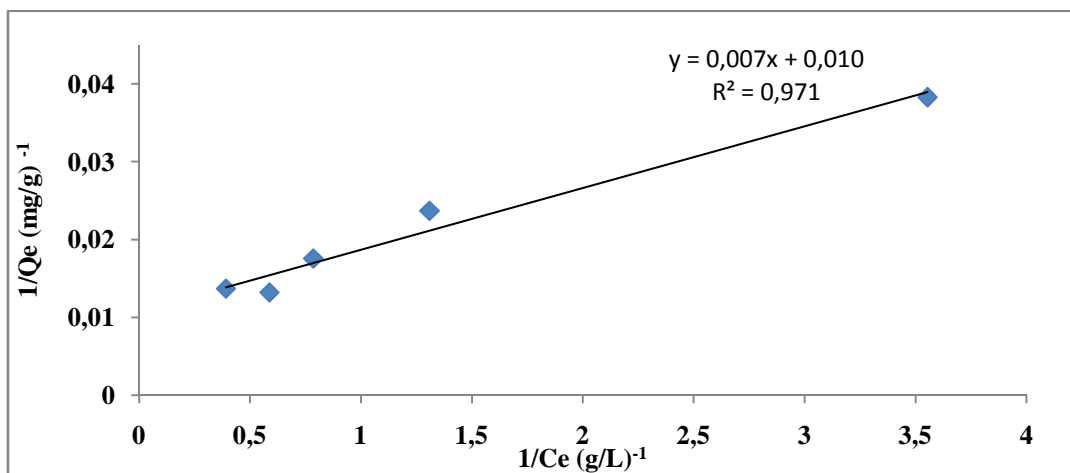


Figure V.14 : isotherme d'adsorption sur la pouzzolane selon le modèle de Langmuir

4.1.2 Modèle de Freundlich

Le modèle d'adsorption de Freundlich est un modèle semi-empirique. Il est basé sur l'hypothèse d'une surface hétérogène de l'adsorbant avec formation de plus d'une couche sur la surface. Le modèle suppose une distribution énergétique non uniforme des sites d'adsorption sur la surface de l'adsorbant. Le modèle de Freundlich est exprimé par l'équation suivante [Freundlich, 1926] :

$$q_e = k_f \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{éq V.4})$$

où q_e est la quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g), C_e est la concentration du soluté dans la solution à l'équilibre (mg/l), k_F est la capacité d'adsorption (l/mg) et $1/n_F$ est une mesure de l'intensité de l'adsorption ou de l'hétérogénéité de la surface [Fu et al., 2015]. Une valeur de $1/n_F$ comprise entre 0 et 1 indique une adsorption favorable. Après intégration et linéarisation de l'équation V.3, on obtient la forme linéaire suivante :

$$\ln q_e = \ln k_F + 1/n \ln C_e \quad (\text{éq V.5})$$

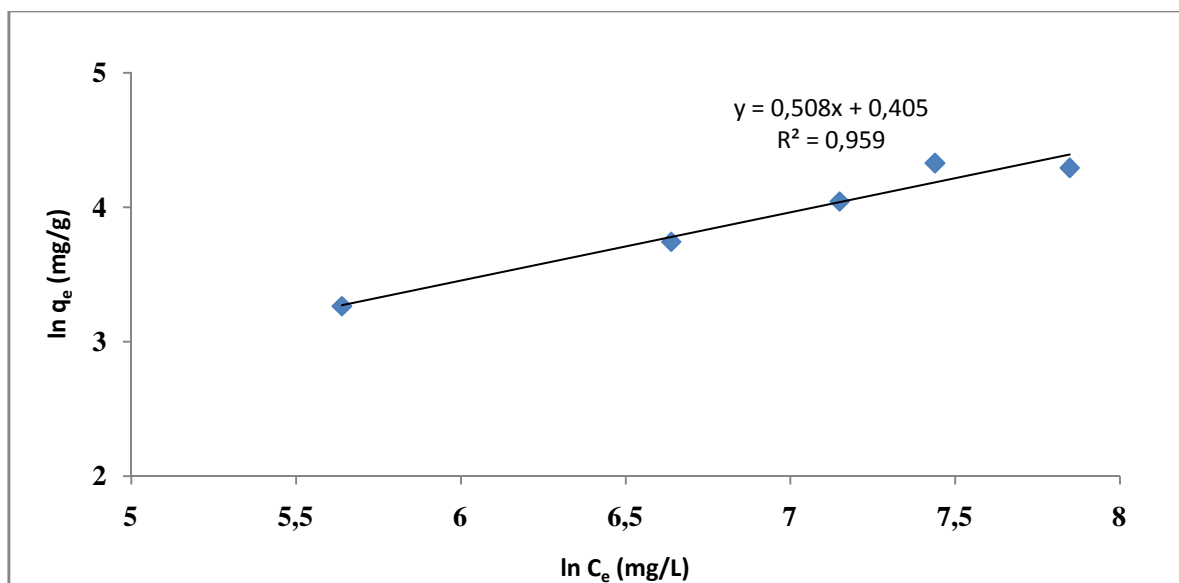


Figure V.15 : isotherme d'adsorption sur la pouzzolane selon le modèle de Freundlich

4.1.3 Modèle de Temkin

L'isotherme de Temkin suppose que la chaleur d'adsorption varie linéairement avec le degré de recouvrement [Temkin, 1941]. Cette variation peut être liée à l'hétérogénéité de la surface ou à des interactions latérales entre molécules adsorbées [Boudart, 1952]. L'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison jusqu'à une

certaine énergie maximale de liaison. L'isotherme de Temkin est représentée par l'équation suivante [Temkinet Pyzhev, 1940] :

$$q_e = \frac{R_g * T}{b_T} * \ln(K_T * C_e) \quad (\text{éq V.6})$$

où q_e est la quantité d'ions métalliques adsorbés à l'équilibre (mg/g), C_e est la concentration du soluté à l'équilibre (mg/l), R_g est la constante universelle des gaz parfaits ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$), T est la température absolue (K), b_T est la chaleur d'adsorption ($kJ \cdot mol^{-1}$) et k_T est la constante d'équilibre (l/mg). Après linéarisation et intégration de l'équation V.6 on obtient la forme linéaire suivante :

$$q_e = \frac{R \times T}{b_T} \ln C_e + \frac{R \times T}{b_T} \ln K_T \quad (\text{éq V.7})$$

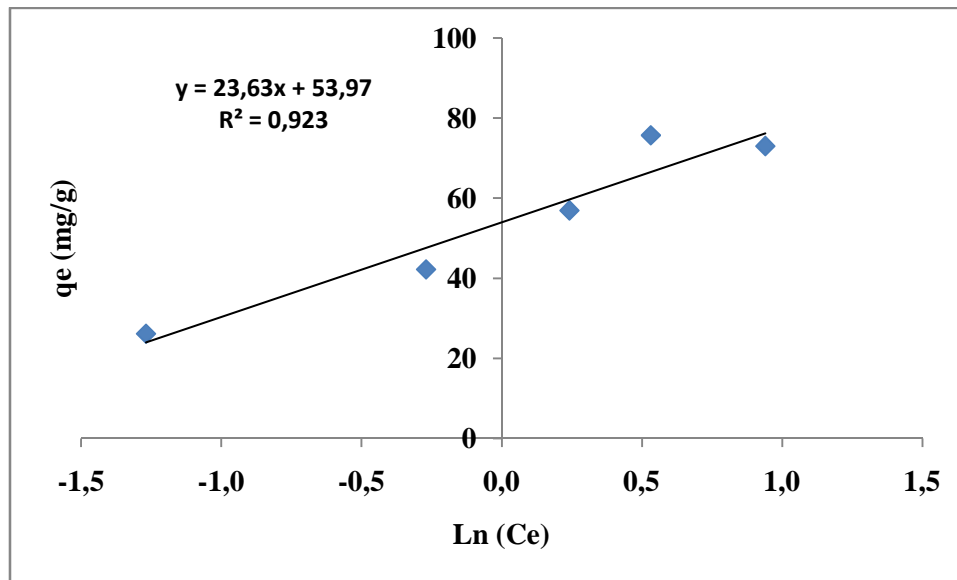


Figure V.16 : isotherme d'adsorption sur la pouzzolane selon le modèle de Temkin

Les différents coefficients déterminés à partir de ces droites sont regroupés dans le tableau V.2. Les résultats du tableau montrent que le modèle de Langmuir est celui qui représente le mieux l'adsorption des composés phénoliques sur la pouzzolane étant donné la valeur du coefficient de régression $R^2 = 0.971$ est la plus proche de l'unité. La valeur de la capacité maximale donnée par le modèle de Langmuir (100 mg/g) est proche à celle obtenue expérimentalement (117,25 mg/g). La capacité de la pouzzolane (117.25 mg/g) est nettement supérieure à celle du sable (39.01 mg/g) obtenue par Ververi and Goula (2019). La valeur de R_L (0.15) est comprise entre 0 et 1 ce qui indique que le processus d'adsorption est favorable.

Tableau V.2 : constantes des modèles d'isotherme d'adsorption sur la pouzzolane

Isothermes	Paramètres	Composés phénoliques
Langmuir	R²	0.971
	k_L	1.43 l/mg
	q_{max}	100 mg/g
	R_L	0.15
Freundlich	R ²	0.959
	K _F	1.49 l/mg
	1/n	0.508
Temkin	R ²	0.923
	K _T	9.81 l/mg
	b _T	104.79 kJ/mol

4.2 Cinétique d'adsorption

La modélisation de la cinétique d'adsorption permet de déterminer le mécanisme mis en jeu lors de ce processus. Parmi les modèles cinétiques existant, nous avons opté pour le modèle de pseudo-premier ordre et celui de pseudo-second ordre.

4.2.1 Modèle de pseudo-premier ordre (modèle Lagergren)

Dans ce modèle, la vitesse d'adsorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre (q_e) et la quantité adsorbée à cet instant (q_t). La loi de vitesse s'écrit :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \times (q_e - q_t) \quad (\text{éq V.8})$$

Où q_e et q_t représentent respectivement les capacités d'adsorption (en mg/g) à l'équilibre et au temps t et k_1 est la constante de vitesse d'adsorption (mn^{-1}). Après intégration et linéarisation de l'équation (V.8), on obtient la forme linéaire de Lagergren :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{éq V.9})$$

La courbe V.17 représentant la variation de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps t pour l'adsorbant étudié est montré par la figure suivante. Les valeurs de k_1 et q_e sont déterminées respectivement à partir des pentes et des ordonnées à l'origine.

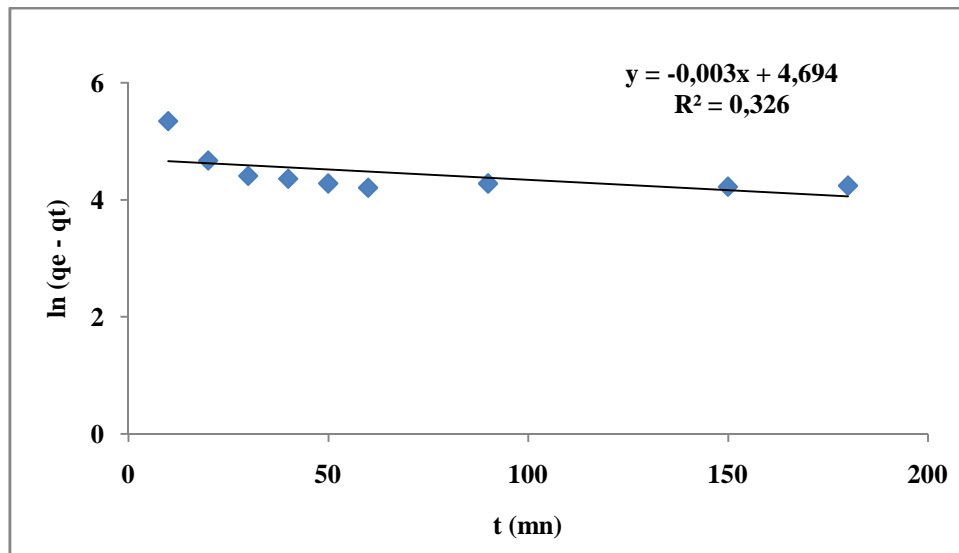


Figure V.17 : Tracé de la forme linéaire du modèle de pseudo premier ordre pour l'adsorbant

4.2.2 Modèle de pseudo-second ordre (modèle de Ho et Mckay)

Ce modèle permet de caractériser la cinétique d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible. La loi de vitesse du modèle de pseudo-second ordre est donnée par la relation de Ho et Mckay :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \times (q_e - q_t)^2 \quad (\text{éq V.10})$$

Où q_e et q_t représentent respectivement les capacités d'adsorption (en mg/g) à l'équilibre et au temps t et k_2 est la constante de vitesse d'adsorption (g/mg.mn). Après intégration et linéarisation de l'équation (V.10), la forme linéaire est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \times q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{éq V.11})$$

Le tracé $\frac{t}{q_t} = f(t)$, représenté dans la figure V.18, permet de calculer à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine, respectivement, les valeurs de k_2 et q_e pour le matériau étudié.

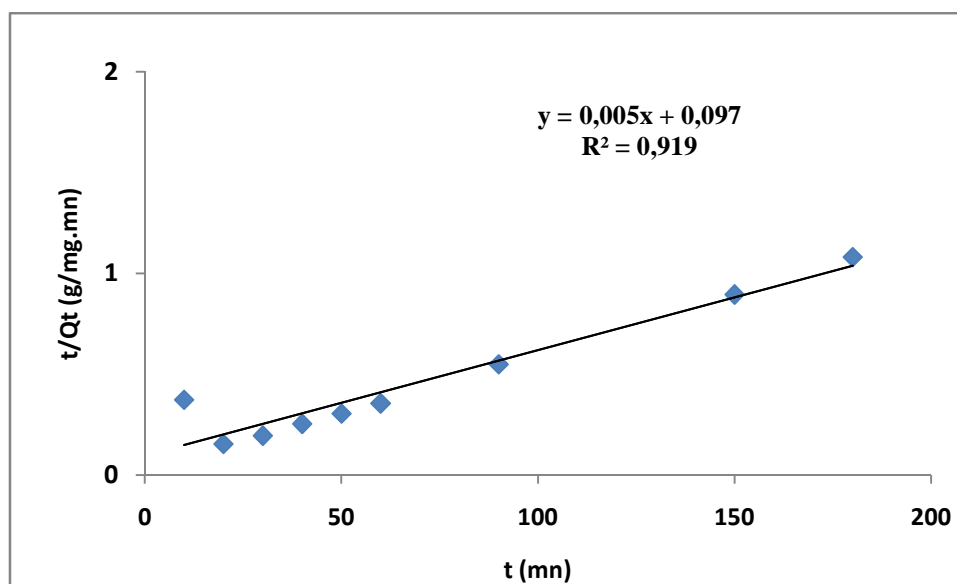


Figure V.18 : tracé de la forme linéaire du modèle cinétique de pseudo second ordre pour l'adsorbant

Les valeurs des quantités adsorbées à l'équilibre (Q_e), les constantes k_1 et k_2 et les coefficients de régression R^2 pour les deux modèles cinétiques sont données dans le tableau V.3

Tableau V.3 : paramètres cinétiques de l'adsorption des composés phénoliques sur la pouzzolane

Pseudo premier ordre			Pseudo second ordre		
q_e	k_1	R^2	q_e	k_2	R^2
108,85	0,003	0,326	200	0,0003	0,919

D'après les résultats obtenus, la cinétique d'adsorption de second ordre est celle qui décrit le mieux la cinétique d'adsorption.

4.3 Etude thermodynamique

L'étude de l'influence de la température sur l'adsorption des composés phénoliques sur le matériau adsorbant nous a permis de déterminer les paramètres thermodynamiques tels que la variation de l'enthalpie standard ΔH° , la variation de l'entropie standard ΔS° et la variation d'énergie libre de Gibbs (ou enthalpie libre standard) ΔG° .

L'équation mathématique reliant ces trois grandeurs thermodynamiques est :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (\text{éq V.12})$$

Les valeurs de ΔH° et ΔS° sont déterminées en utilisant l'équation de Van't Hoff :

$$\ln k_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \times \frac{1}{T} \quad (\text{éq V.13})$$

où R représente la constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J.mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$), T est la température (K) et k_c est la constante de distribution de sorption à l'équilibre.

Le tracé de $\ln k_c$ en fonction de $\frac{1}{T}$, représenté dans la figure V.19, nous donne une droite de pente $\frac{\Delta H^\circ}{R}$ et une ordonnée à l'origine $\frac{\Delta S^\circ}{R}$, ce qui nous permet de déterminer les valeurs de l'enthalpie ΔH° et de l'entropie ΔS° . Les valeurs de ΔG° sont déduites à partir de l'équation suivante :

$$\Delta G^\circ = -R T \ln k_c \quad (\text{éq V.14})$$

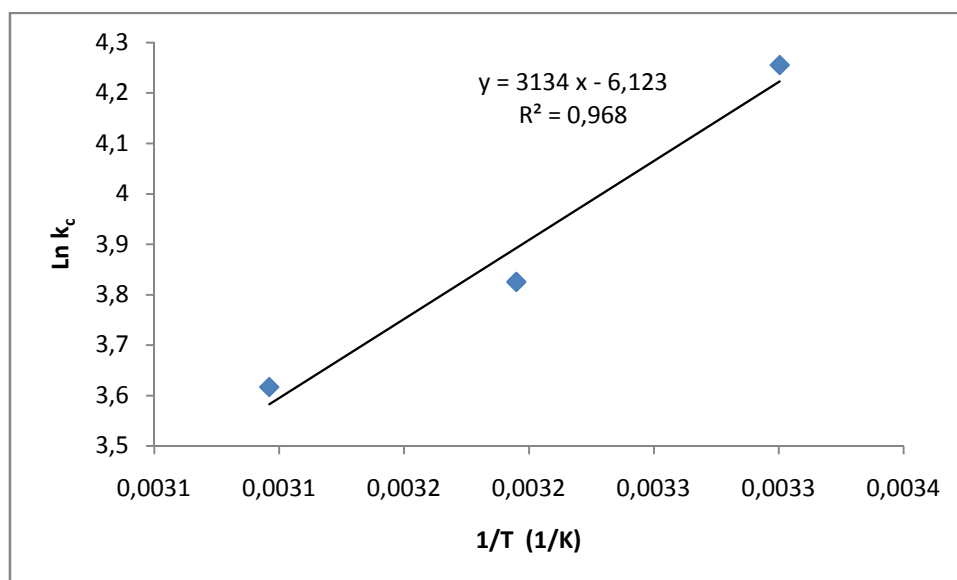


Figure V.19 : représentation de $\ln K_C$ en fonction de $1/T$

Les résultats de calcul des paramètres thermodynamiques (ΔG° , ΔH° et ΔS°) de l'adsorption des composés phénoliques sur la pouzzolane sont regroupés dans le tableau V.4.

La valeur négative de l'enthalpie standard (ΔH°) montre que le processus d'adsorption des composés phénoliques sur l'adsorbant est exothermique. Cette valeur est inférieure à 20 KJ/mol, ceci implique que le processus d'adsorption est un phénomène physique (physisorption) dont les molécules d'adsorbat sont liées à la surface des adsorbants par les forces de Van der Waals de faibles énergies.

Les valeurs négatives de ΔG° indiquent que l'adsorption des composés phénoliques sur la pouzzolane est spontanée. La diminution de cette énergie (ΔG°) avec l'augmentation de la température signifie que l'adsorption est moins efficace à basse températures. Les valeurs négatives de l'entropie standard (ΔS°) obtenues montrent l'affinité de ces adsorbants vis-à-vis des composés phénolique. (Désordre diminue)

Tableau V.4 : paramètres thermodynamiques de l'adsorption des composés phénoliques sur la pouzzolane

Paramètres thermodynamiques	Température (K)		
	303	313	323
ΔG° (KJ/mol)	-10.71	-9.95	-9.71
ΔS° (KJ/mol.K)	-0.05		
ΔH° (KJ/mol)	-26.04		

5 Caractérisation de la pouzzolane par infrarouge

Les spectres infrarouges de la pouzzolane avant et après adsorption des composés phénoliques sont représentés dans la figure V.20.

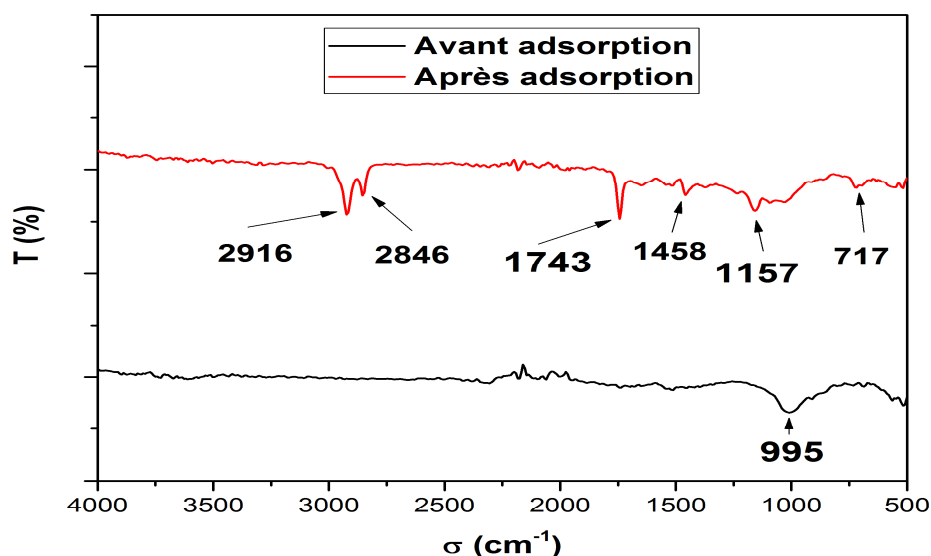


Figure V.20 : Spectres IR de la pouzzolane avant et après adsorption

On remarque que les bandes du matériau après adsorption présentent des intensités plus fortes que celle de la pouzzolane avant adsorption, et cela est dû au fait qu'il y'a eu

fixation des composés phénolique sur la pouzzolane. Le tableau V.5 représente les bandes et pics caractéristiques du spectre IR de la pouzzolane après adsorption.

Tableau V.5 : attribution des bandes et pics caractéristiques du spectre IR de la pouzzolane après adsorption

Nombre d'onde cm^{-1}	Attribution
Pic à 717	Déformation -C-H monosubstitué (aromatique)
Pic à 1157	Elongation de la liaison C=C et C-O
Pic à 1458	Déformation -C-H
Bande intense à 1743	Elongation C=O des esters
Bande à 2846	Elongation =C-H des aldéhydes
Bande intense à 2916	Elongation =C _{tri} -H des aldéhydes

6 Caractérisation de la margine par spectroscopie UV-Visible

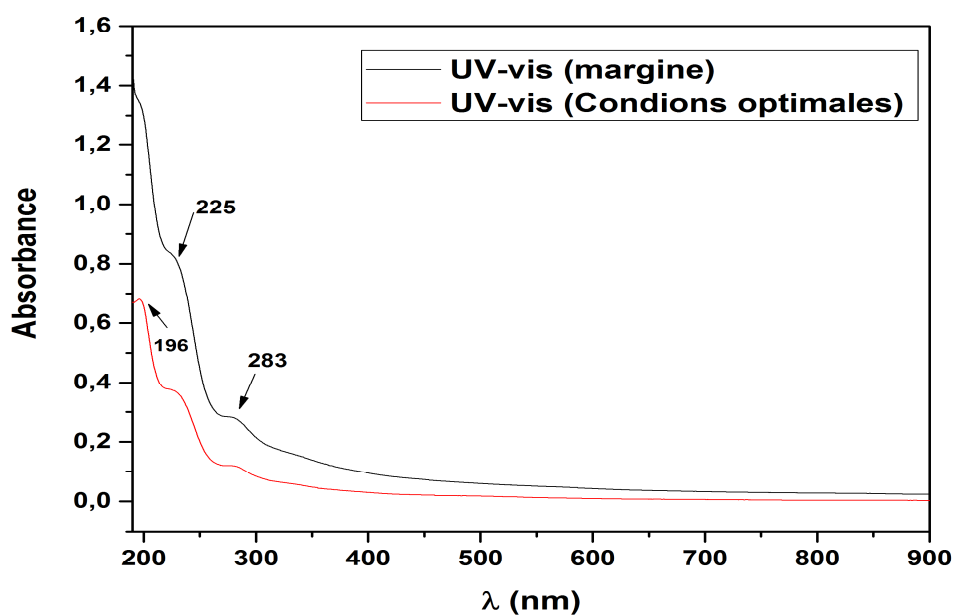


Figure V.21 : spectres UV-vis de la margine avant et après traitement

La figure V.21 représente les spectres uv-vis de la margine utilisée et de la margine traitée, toutes deux diluées 500 fois. La figure montre que l'allure des deux spectres est identique avec un abaissement des absorbances à 196, 225 et 283 nm. Ce qui traduit une

réduction des composés responsables des transitions électroniques correspondantes. En effet d'après Iboukhoulef et al (2019), la mesure de l'absorbance à 283 nm correspond à l'absorption des liaisons insaturées des composés aromatiques de la matière organique. Le tableau suivant V.6 dresse une comparaison des absorbances de la margine avant et après traitement dans les conditions optimales.

Tableau V.6 : Taux de variation des absorbances dans les conditions optimales

	avant traitement	après traitement	Variations (%)
abs à 283 nm	0,276	0,118	-57,25%
abs à 225 nm	0,832	0,375	-54,93%
abs à 196 nm	1,345	0,681	-49,37%

7 Caractérisation de la pouzzolane par microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage a permis d'avoir des renseignements sur l'état de la surface du matériau représentée sur la figure V.22.

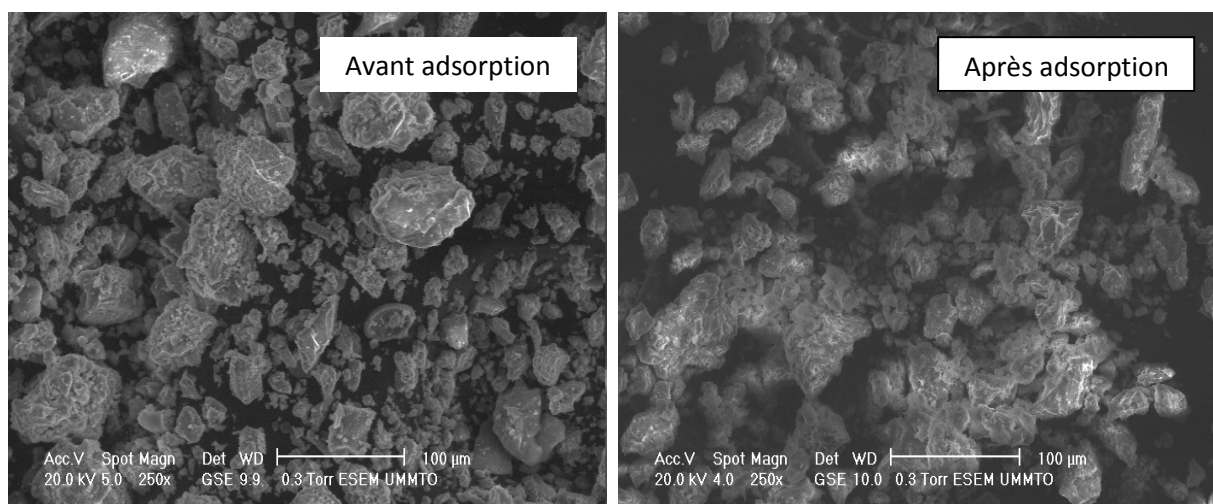


Figure V.22: Image MEB de la pouzzolane avant et après adsorption des composés phénoliques

L'observation des grains de la pouzzolane au MEB montre qu'ils sont de tailles et de formes différentes mais en majorité arrondis à la surface poreuse. Ces images montrent clairement la structure alvéolaire de la pouzzolane. La comparaison de la surface des grains avant et après contact avec la margine, pour un grandissement de 250x, montre un colmatage partiel des pores après adsorption des composés phénoliques.

Conclusion

Notre travail a porté d'une part sur la caractérisation de la margine et de la pouzzolane ; d'autre part, sur la capacité d'adsorption des composés phénoliques par la pouzzolane. La caractérisation de la margine a montré qu'elles sont acides ($\text{pH} = 4,62$) et contiennent 4,02 g/l de composés phénoliques.

L'étude de l'effet des paramètres pH du milieu, temps de contact, rapport solide/liquide et de la température sur le rendement d'adsorption a montré que ces derniers ont un effet certain sur le rendement de réduction des composés phénoliques, de la matière sèche et des matières en suspensions.

Lors de toutes les expériences, le volume des margines a été fixé à 50 ml et la vitesse d'agitation à 150 rpm. Le meilleur taux d'élimination des composés phénoliques obtenu dans les conditions optimales, granulométrie inférieure à 0.08 mm, $t = 60$ mn, $\text{pH} = 6$, $S/L = 20$ g/l, $T = 30^\circ\text{C}$, est de 58,30%

La caractérisation de la margine par spectroscopie UV-vis et de la pouzzolane par spectroscopie infrarouge et par microscopie électronique à balayage a permis de mettre en évidence la réduction des composés organiques insaturés en solution, la fixation des composés organiques à la surface de la pouzzolane et le colmatage partiel des pores de la pouzzolane.

La cinétique, la thermodynamique et les isothermes d'adsorption ont été utilisés pour identifier les mécanismes de rétention des composés phénoliques sur la pouzzolane. Les expériences ont été menées en réacteur fermé et parfaitement agité. Les résultats obtenus ont été modélisés suivant les équations cinétiques du pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre. Les résultats expérimentaux de la réaction globale sont parfaitement ajustables au pseudo-second ordre, avec un coefficient de régression de 0,919. La thermodynamique et les isothermes d'adsorption prédisent le passage d'une réaction de surface exothermique spontanée, de type physisorption, avec rétention des composés phénoliques en monocouches organisées sur la surface de l'adsorbant.

Références

Références bibliographiques

Abhuri K (2003) Adsorption of phenol and p-chlorophenol from their single and bisolute aqueous solutions on amberlite XAD-16 resin. *J Hazard Mater* 105(1–3):143–156.

Achak, A., N. Ouazzani, A. Yaacoubi and L. Mandi, 2008. Caractérisation des margines issues d'une huilerie moderne et essai de leur traitement par coagulation-floculation par la chaux et le sulfate d'aluminium. *Sci. l'Eau*, 21: 53-57.

Achak M, Hafidi A, Ouazzani N, Sayadi S, Mandi L (2009) Low cost biosorbent "banana peel" for the removal of phenolic compounds from olive mill wastewater: kinetic and equilibrium studies. *J Hazard Mater* 166(1):117–125.

Achak M, Hafidi A, Mandi L, Ouazzani N (2014) Removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by adsorption onto wheat bran. *Desalin Water Treat* 52(13–15):2875–2885.

Adhoum N, Monser L (2004) Decolourization and removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by electro coagulation. *Chem Eng Process* 43(10):1281–1287.

Aggoun M., Arhab R., Cornu A., Portelli J., Barkat M., Graulet B. (2016) Olive mill wastewater microconstituents composition according to olive variety and extraction process. *Food Chem.* 209: 72-80.

Ahmaruzzaman M (2008) Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: a review. *Adv Colloid Interface Sci* 143(1–2):48–67.

Ahmaruzzaman M, Sharma DK (2005) Adsorption of phenols from wastewater. *J Colloid Interface Sci* 287(1):14–24.

Aksu Z, Yener J (2001) a comparative adsorption/biosorption study of mono-chlorinated phenols onto various sorbents. *Waste Manage* 21(8):695–702.

Allen SJ, Koumanova B, Kircheva Z, Nenkova S (2005) Adsorption of 2-nitrophenol by technical hydrolysis lignin: kinetics, mass transfer, and equilibrium studies. *Ind Eng Chem Res* 44(7):2281–2287.

Allouche N, Sayadi S, Damak M (2004) Phenolic compounds with antioxidant activity from olive mill wastewaters. *J De La SCT* 6(1):33–44

ALSAC C., « Contribution à l'étude de pouzzolanes » Comité nationale malgache de Géologie (1963).

Aly AA, Alashgar KN, Al-Farraj AS, Ibrahim HM (2018) Contaminants and salinity removal of olive mill wastewater using zeolite nanoparticles. *Sep Sci Technol* 53(11):1638–1653.

Ammary BY (2005) Treatment of olive mill wastewater using an anaerobic sequencing batch reactor. *Desalination* 177(1–3):157–165.

Anbia M, Hariri SA (2010) Removal of methylene blue from aqueous solution using nanoporous SBA-3. *Desalination* 261(1–2):61–66.

Anirudhan TS, Ramachandran M (2006) Adsorptive removal of tannin from aqueous solutions by cationic surfactant modified bentonite clay. *J Colloid Interface Sci* 299(1):116–124.

Azbar N, Bayram A, Filibeli A, Muezzinoglu A, Sengul F, Ozer A (2004) A review of waste management options in olive oil production. *Crit Rev Environ Sci Technol* 34(3):209–247.

Références bibliographiques

Azzam MO (2018) Olive mills wastewater treatment using mixed adsorbents of volcanic tuff, natural clay and charcoal. *J Environ Chem Eng* 6(2):2126–2136.

Azzam MO, Al-Malah KI, Abu-Lail NI (2004) Dynamic post treatment response of olive mill effluent wastewater using activated carbon. *J Environ Sci Health A* 39(1):269–280.

Banat FA, Al-Asheh S (2001a) The use of human hair waste as a phenol biosorbent. *Adsorp Sci Technol* 19(7):599–608.

Banat FA, Al-Asheh S (2001b) The use of columns packed with chicken feathers for the removal of phenol from aqueous solutions. *Adsorp Sci Technol* 19(7):553–563.

Banat FA, Al-Bashir B, Al-Asheh S, Hayajneh O (2000) Adsorption of phenol by bentonite. *Environ Pollut* 107(3):391–398.

Baransi K, Dubowski Y, Sabbah I (2012) Synergetic effect between photocatalytic degradation and adsorption processes on the removal of phenolic compounds from olive mill wastewater. *Water Res* 46(3):789–798.

Barrera-García VD, Gougeon RD, Karbowski T, Voilley A, Chassagne D (2008) Role of wood macromolecules on selective sorption of phenolic compounds by wood. *J Agric Food Chem* 56(18):8498–8506.

Bazrafshan E, Ahmadabadi M, Mahvi AH (2013) Reactive red-120 removal by activated carbon obtained from cumin herb wastes. *Fresenius Environ Bull* 22(2a):584–590

Bazrafshan E, Zarei AA, Nadi H, Zazouli MA (2014) Adsorptive removal of methyl orange and reactive red 198 dyes by moringa peregrina ash. *Indian Journal Chemical Technology* 21(2):105–113

Belas Belaribi N, Semcha M et Laoufi L (2003). Influence de la pouzzolane de Beni-saf sur les caractéristiques mécaniques des bétons. *Canadian Journal of Civil Engineering* (30) 580–584.

Bertin L, Ferri F, Scoma A, Marchetti L, Fava F (2011) Recovery of high added value natural polyphenols from actual olive mill wastewater through solid phase extraction. *Chem Eng J* 171(3):1287–1293.

Bhatnagar A, Sillanpää M (2009) Applications of chitin-and chitosan-derivatives for the detoxification of water and wastewater—a short review. *Adv Colloid Interface Sci* 152(1–2):26–38.

Bitler CM, Matt K, Irving M, Hook G, Yusen J, Eagar F, Kirschner K, Walker B, Crea R (2007) Olive extract supplement decreases pain and improves daily activities in adults with osteoarthritis and decreases plasma homocysteine in those with rheumatoid arthritis. *Nutr Res*

Bouharat D, Yousfi FE, Ellaghdach A, Souhail BD, Alaoui NS (2018) Physico-chemical characterization of olive-oil mill wastewaters of Ben Karrich area (Tetouan province, North of Morocco) and optimization study of their treatment using activated carbon. *Mediterr J Chem* 7(4):253–258.

Bouknana D., Hammouti B., Salghi R., Jodeh S., Zarrouk A., Warad I., Aouniti, A., Sbaa, M. (2014) Physicochemical Characterization of Olive Oil Mill Wastewaters in the eastern region of Morocco. *J. Mater. Environnement. Sci.*(5):1039-1058.

Boumediene M BH, George B, Molina S, Merlin A (2015) Characterization of two cellulosic waste materials (orange and almond peels) and their use for the removal of methylene blue from aqueous solutions. *Maderas Ciencia y Tecnologia* 17(1):69–84.

Références bibliographiques

Cassano A, Conidi C, Drioli E (2011) Comparison of the performance of UF membranes in olive mill wastewaters treatment. *Water Res* 45(10):3197–3204.

Chasekioglou AN, Goula AM, Adamopoulos KG, Lazarides HN (2017) An approach to turn olive mill wastewater into a valuable food by-product based on spray drying in dehumidified air using drying aids. *Powder Technol* 311:376–389.

Cherifi H, Hanini S, Bentahar F (2009) Adsorption of phenol from wastewater using vegetal cords as a new adsorbent. *Desalination* 244(1–3):177–187

Chkili F, Abderrabba M (2015) Decontamination of olive mill wastewater with two natural materials: sand and starch. *J Chem Pharm Res* 7(1):600–610

Cobîrzan N., A. A. Balog, E. Moşonyi, *Procedia Technol.* Investigation of natural pozzolans for usage in cement industry. 19 (2015) 506-511.

Coughlin RW, Ezra FS (1968) Role of surface acidity in the adsorption of organic pollutants on the surface of carbon. *Environ Sci Technol* 2(4):291–297.

Crini G (2005) Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Prog Polym Sci* 30(1):38–70.

Daâssi D, Lozano-Sánchez J, Borrás-Linares I, Belbahri L, Woodward S, Zouari-Mechichi H, Mechichi T, Nasri M, Segura-Carretero A (2014) Olive oil mill wastewaters: phenolic content characterization during degradation by *corioliopsis gallica*. *Chemosphere* 113:62–70.

Dada AO, Olalekan AP, Olatunya AM, DADA O (2012) Langmuir, freundlich, temkin and dubinin-radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn^{2+} onto phosphoric acid modified rice husk. *IOSR J Appl Chem* 3(1):38–45.

Dakiky M, Khamis M, Manassra A, Mer'Eb M (2002) Selective adsorption of chromium (VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents. *Adv Environ Res* 6(4):533–540.

De Leonardis A, Macciola V, Lembo G, Aretini A, Nag A (2007) Studies on oxidative stabilisation of lard by natural antioxidants recovered from olive-oil mill wastewater. *Food Chem* 100(3):998–1004.

De Martino A, Arienzo M, Iorio M, Vinale F, Lorito M, Prenzler PD, Ryan D, Obied HK (2011) Detoxification of olive mill wastewaters by zinc–aluminium layered double hydroxides. *Appl Clay Science* 53:737–744

Dehmani Y, Ed-Dra A, Zennouhi O, Bouymajane A, Filali FR, Nassiri L, Abouarnadasse S (2020) Chemical characterization and adsorption of oil mill wastewater on Moroccan clay in order to be used in the agricultural field. *Heliyon* 6(1): e03164.

Dermeche S, Nadour M, Larroche C, Moulti-Mati F, Michaud P (2013) Olive mill wastes: biochemical characterizations and valorization strategies. *Process Biochem* 48(10):1532–1552.

Devaanshi J, Pranita J (2014) Deportation of toxic phenol from aqueous system by wheat husk. *Int J Plant Anim Environ Sci* 4(2):58–64

Di Mauro MD, Tomasello B, Giardina RC, Dattilo S, Mazzei V, Sinatra F, Caruso M, D'Antona N, Renis M (2017) Sugar and mineral enriched fraction from olive mill wastewater for promising cosmeceutical application: characterization, in vitro and in vivo studies. *Food Funct* 8(12):4713–4722.

Références bibliographiques

Din ATM, Hameed BH, Ahmad AL (2009) Batch adsorption of phenol onto physiochemical-activated coconut shell. *J Hazard Mater* 161(2–3):1522–1529.

Dizhbite T, Zakis G, Kizima A, Lazareva E, Rossinskaya G, Jurkane V, Telysheva G, Viesturs U (1999) Lignin—a useful bioresource for the production of sorption-active materials. *Bioresour Technol* 67(3):221–228.

Duarte KR, Justino C, Panteleitchouk T, Zrineh A, Freitas AC, Duarte AC, Rocha-Santos TAP (2014) Removal of phenolic compounds in olive mill wastewater by silica alginate–fungi biocomposites. *Int J Environ Sci Technol* 11(3):589–596.

Dutournie P, Jeguirim M, Khiari B, Goddard ML, Jellali S (2019) Olive mill wastewater: from a pollutant to green fuels, agricultural water source, and bio-fertilizer. Part 2: water recovery. *Water* 11(4):768.

Ebadi A, Mohammadzadeh JSS, Khudiev A (2009) What is the correct form of BET isotherm for modeling liquid phase adsorption. *Adsorption* 15(1):65–73.

Eder S, Müller K, Azzari P, Arcifa A, Peydayesh M, Nyström L (2021) Mass transfer mechanism and equilibrium modelling of hydroxytyrosol adsorption on olive pit-derived activated carbon. *Chem Eng J* 404:126519.

Ehalotis C, Papadopoulou K, Kotsou M, Mari I, Balis C (1999) Adaptation and population dynamics of *azotobacter vinelandii* during aerobic biological treatment of olive mill wastewater. *FEMS Microbiol Ecol* 30(4):301–311.

Ekpete OA, Horsfall M, Tarawou T (2010) Potential of fluted pumpkin and commercial activated carbons for phenol removal in aqueous systems. *ARN J Eng Appl Sci* 5(9):39–47.

Ekpete O.A., Spiff A., Horsfall M. (2012). Adsorption of phenol and chlorophenol in aqueous solution on a commercial activated in batch sorption systems. *Innovation in science and engineering* 2, 72-78.

El-Abbassi A, Kiai H, Hafidi A (2012a) Phenolic profile and antioxidant activities of olive mill wastewater. *Food Chem* 132(1):406–412.

El-Abbassi A, Kiai H, Hafidi A, García-Payo MDC, Khayet M (2012b) Treatment of olive mill wastewater by membrane distillation using polytetrafluoroethylene membranes. *Sep Purif Technol* 98:55–61.

El-Abbassi, A., Kiai H., Raiti J., Hafidi A. (2014) Application of ultrafiltration for olive processing wastewaters treatment. *J. Clean. Prod.* 65: 432-438.

Emmons W, & Guttersen C (2005) Isolation of oleuropein aglycon from olive oil vegetation water. Patent US20050103711

Ena A, Pintucci C, Carlozzi P (2012) The recovery of polyphenols from olive mill waste using two adsorbing vegetable matrices. *J Biotechnol* 157(4):573–577.

Erguder TH, Guven E, Demirer GN (2000) Anaerobic treatment of olive mill wastes in batch reactors. *Process Biochem* 36(3):243–248.

Esposito S, Taticchi A, Di Maio I, Urbani S, Veneziani G, Selvaggini R, Sordini B, Servili M (2015) Effect of an olive phenolic extract on the quality of vegetable oils during frying. *Food Chem* 176:184–192.

FAOSTAT (2015) Food and agriculture organisation database. Available online: <http://www.fao.org/home/search/en/?q=Olive%20mill%20wastes%20production> (accessed on 4 April 2020)

Références bibliographiques

Fernández-Bolanós J, Rodríguez G, Rodríguez R, Guillén R, Jiménez A (2006) Extraction of interesting organic compounds from olive oil waste. *Grasas Aceites* 57(1):95–106.

Ferri F, Bertin L, Scoma A, Marchetti L, Fava F (2011) Recovery of low molecular weight phenols through solidphase extraction. *Chem Eng J* 166(3):994–1001.

Firlbeck D, Faulstich M, Urmann CA, Azaizeh H, Tafesh A, Riepl H (2013) Central composite design for optimal technology of concentrating vanillic acid using foam fractionation. *Sep Purif Technol* 119:28–34

Frascari D, Bacca AEM, Zama F, Bertin L, Fava F, Pinelli D (2016) Olive mill wastewater valorisation through phenolic compounds adsorption in a continuous flow column. *Chem Eng J* 283:293–303.

Galanakis CM, Goulas V, Tsakona S, Manganaris GA, Gekas V (2013a) A knowledge base for the recovery of natural phenols with different solvents. *Int J Food Prop* 16(2):382–396.

Galanakis CM, Markouli E, Gekas V (2013b) Recovery and fractionation of different phenolic classes from winery sludge using ultrafiltration. *Sep Purif Technol* 107:245–251.

Galanakis CM, Tornberg E, Gekas V (2010) Clarification of high-added value products from olive mill wastewater. *J Food Eng* 99(2):190–197.

Galiatsatou P, Metaxas M, Arapoglou D, Kasselouri-Rigopoulou V (2002) Treatment of olive mill waste water with activated carbons from agricultural by-products. *Waste Manag* 22(7):803–812.

Geng X, Ren P, Pi G, Shi R, Yuan Z, Wang C (2009) High selective purification of flavonoids from natural plants based on polymeric adsorbent with hydrogen-bonding interaction. *J Chromatogr A* 1216(47):8331–8338.

Ghizlane Derouich, Saad Alami Younssi, Jamal Bennazha, Brahim Achiou, Mohamed Ouammou, Iz-Eddine El Amrani El Hassani, Abderrahman Albizane.(2019) Adsorption study of cationic and anionic dyes onto Moroccan natural pozzolan. Application for removal of textile dyes from aqueous solutions. *Desalination and water treatment*.145 (2019) 348–360.

Goula AM, Gerasopoulos D (2017) Integrated olive mill waste (OMW) processing toward complete by-product recovery of functional components. In: Shahidi F, Kiritsakis (eds) *Olives and olive oil as functional foods: bioactivity, chemistry and processing*. Wiley, New York, pp 177–204.

Halhouli KA, Darwish NA, Al-Dhoon NM (1995) Effects of pH and inorganic salts on the adsorption of phenol from aqueous systems on activated decolorizing charcoal. *Sep Sci Technol* 30(17):3313–3324.

Hanafi F, Assobhei O, Mountadar M (2010) Detoxification and discoloration of moroccan olive mill wastewater by electro coagulation. *J Hazard Mater* 174(1–3):807–812

Huang HJ, Ramaswamy S, Tschirner UW, Ramarao BV (2008a) A review of separation technologies in current and future biorefineries. *Sep Purif Technol* 62(1):1–21.

Huang J, Liu Y, Wang X (2008b) Selective adsorption of tannin from flavonoids by organically modified attapulgite clay. *J Hazard Mater* 160(2–3):382–387.

Références bibliographiques

Iboukhoulef H., Douani R., Amrane A., Chaouchi A., Elias A. (2019). Heterogeneous Fenton like degradation of olive mill wastewater using ozone in the presence of BiFeO₃ photocatalyst. *Journal of Photochemistry & photobiology A: chemistry*. 383- 112012.

Ingle UM, Lali AM (2017) Significance of porosity and pore accessibility for the selection of ion exchange adsorbents for chromatographic purification of macromolecules. *Acta Chromatogr* 29(1):5–24.

International Oil Council (2021) Market situation in the olive oil and table olives sectors. Available online: https://ec.europa.eu/info/sites/default/files/food-farming-fisheries/plants_and_plant_products/documents/market-situationolive-oil-table-olives_en.pdf (accessed on 8 January 2021)

Israilides CJ, Vlyssides AG, Mourafeti VN, Karvouni G (1997) Olive oil wastewater treatment with the use of an electrolysis system. *Bioresour Technol* 61(2):163–170.

Kaleh Z, Geißen SU (2016) Selective isolation of valuable biophenols from olive mill wastewater. *J Environ ChemEng* 4(1):373–384.

KarimA., AchiouB., BouaziziA., AaddaneA., Ouammou M., Bouziane M., Bennazha J.,Alami Younssi S. (2018) Development of reduced graphene oxide membrane on flat Moroccan ceramic pozzolan support. Application for soluble dyes removal. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 6 (2018) 1475–1485.

Kestiog˘lu K, Yonar T, Azbar N (2005) Feasibility of physicochemical treatment and advanced oxidation processes(AOPs) as a means of pretreatment of olive mill effluent(OME). *Process Biochem* 40(7):2409–2416.

Khdair A, Abu-Rumman G (2020) Sustainable environmental management and valorization options for olive mill byproducts in the middle east and North Africa (MENA) region. *Processes* 8(6):671.

Khdair AI, Abu-Rumman G, Khdair SI (2019) Pollution estimation from olive mills wastewater in Jordan. *Heliyon* 5(8):e02386.

Klen TJ, Vodopivec BM (2011) Ultrasonic extraction of phenols from olive mill wastewater: comparison with conventional methods. *Agric Food Chem* 59(24):12725–12731.

Klen TJ, Vodopivec BM (2012) The fate of olive fruit phenols during commercial olive oil processing: traditional press versus continuous two-and three-phase centrifuge. *LWTFood Sci Technol* 49(2):267–274.

Kofa G.P., S. NdiKoungou, G.J. Kayem, R. Kamga (2015). Adsorption of arsenic by natural pozzolan in a fixed bed: Determination of operating conditions and modeling. *Journal of Water Process Engineering* (6) 166–173.

Khoufi S., Louhichi A., Sayadi S. (2015) Optimization of Anaerobic Co-Digestion of Olive Mill Wastewater and Liquid Poultry Manure In Batch Condition and Semi-Continuous Jet-Loop Reactor. *Bioresour Technol*. 182: 67-74.

Komilis D.P., Karatzas E., Halvadakis C.P. (2005) The Effect of Olive Mill Wastewater on Seed Germination after Various Pretreatment Techniques. *J. Environ. Géner.* 74(4):339-348.

Kumar NS, Boddu VM, Krishnaiah A (2009a) Biosorption of phenolic compounds by *trametes versicolor* polyporus fungus. *Adsorp Sci Technol* 27(1):31–46.

Références bibliographiques

Kumar NS, Subbaiah MV, Reddy AS, Krishnaiah A (2009b) Biosorption of phenolic compounds from aqueous solutions onto chitosan–*abrus precatorius* blended beads. *J Chem Technol Biotechnol Int Res Process Environ Clean Technol* 84(7):972–981.

Lafka TI, Lazou AE, Sinanoglou VJ, Lazos ES (2011) Phenolic and antioxidant potential of olive oil mill wastes. *Food Chem* 125(1):92–98.

Lamia A, Moktar H (2003) Fermentative decolorization of olive mill wastewater by *Lactobacillus plantarum*. *Process Biochem* 9(1):59–65.

Lee ZS, Chin SY, Lim JW, Witoon T, Cheng CK (2019) Treatment technologies of palm oil mill effluent (POME) and olive mill wastewater (OMW): a brief review. *Environ Technol Innov* 15:100377.

Lesage-Meessen L, Navarro D, Maunier S, Sigoillot JC, Lorquin J, Delattre M, Simon JL, Asther M, Labat M (2001) Simple phenolic content in olive oil residues as a function of extraction systems. *Food Chem* 75(4):501–507.

Liao XP, Lu ZB, Shi B (2003) Selective adsorption of vegetable tannins onto collagen fibers. *Ind Eng Chem Res* 42(14):3397–3402.

Longhi P, Vodopivec B, Fiori G (2001) Electrochemical treatment of olive oil mill wastewater. *Ann Chim* 91(3–4):169–174

Lopez MJ, Ramos-Cormenzana A (1996) Xanthan production from olive-mill wastewaters. *Int Biodeter Biodegr* 38(3–4):263–270.

Loredo-Cancino M, Soto-Regalado E, García-Reyes RB, Cerino-Córdova FDJ, Garza-González MT, Alcalá-Rodríguez MM, Dávila-Guzmán NE (2016) Adsorption and desorption of phenol onto barley husk-activated carbon in an airlift reactor. *Desalin Water Treat* 57(2):845–860.

Mahmoud M, Janssen M, Haboub N, Nassour A, Lennartz B (2010) The impact of olive mill wastewater application on flow and transport properties in soils. *Soil Till Res* 107(1):36–41.

Marković AK, Torić J, Barbarić M, Brala CJ (2019) Hydroxytyrosol, tyrosol and derivatives and their potential effects on human health. *Molecules*. <https://doi.org/10.3390/molecules24102001>.

Masel RI (1996) Principles of adsorption and reaction on solid surfaces, vol 3.

John Wiley & Sons McNamara CJ, Anastasiou CC, O’Flaherty V, Mitchell R (2008) Bioremediation of olive mill wastewater. *Int Biodeter Biodegr* 61(2):127–134.

Michailof C, Stavropoulos GG, Panayiotou C (2008) Enhanced adsorption of phenolic compounds, commonly encountered in olive mill wastewaters, on olive husk derived activated carbons. *Bioresour Technol* 99(14):6400–6408.

Moreno-Castilla C (2004) Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon* 42(1):83–94. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2003.09.022>

Mourtzinis I, Goula A (2019) Polyphenols in agricultural byproducts and food waste. In: Watson RR (ed) *Polyphenols in plants*, 2nd edn. Academic Press, Cambridge, pp 23–44.

Nagda GK, Diwan AM, Ghole VS (2007) Potential of tendu leaf refuse for phenol removal in aqueous systems. *Appl Ecol Environ Res* 5(2):1–9.

Nassar NN, Arar LA, Marei NN, Ghanim MMA, Dwekat MS, Sawalha SH (2014) Treatment of olive mill based wastewater by means of magnetic nanoparticles:

Références bibliographiques

decolourization, dephenolization and COD removal. *Environ Nanotechnol Monit Manag* 1–2:14–23.

Navarro AE, Lazo JC, Cuizano NA, Sun-Kou MR, Llanos BP (2009a) Insights into removal of phenol from aqueous solutions by low cost adsorbents: clays versus algae. *Sep Sci Technol* 44(11):2491–2509.

Navarro AE, Cuizano NA, Lazo JC, Sun-Kou MR, Llanos BP (2009b) Comparative study of the removal of phenolic compounds by biological and non-biological adsorbents. *J Hazard Mater* 164(2–3):1439–1446.

Nayak PS, Singh BK (2007) Instrumental characterization of clay by XRF. XRD and FTIR *Bull Mater Sci* 30(3):235–238.

Nikoletta Solomakou . Athanasia M. Goula (2021) Treatment of olive mill wastewater by adsorption of phenolic compounds. *Rev Environ Sci Biotechnol* (2021) 20:839–863.

Obied HK, Allen MS, Bedgood DR, Prenzler PD, Robards K, Stockmann R (2005) Bioactivity and analysis of biophenols recovered from olive mill waste. *J Agric Food Chem* 53(4):823–837.

Obied HK, Prenzler PD, Robards K (2008) Potent antioxidant biophenols from olive mill waste. *Food Chem* 111(1):171–178.

Ochando-Pulido JM, Martinez-Ferez A (2018) Optimization of the fouling behavior of a reverse osmosis membrane for purification of olive-oil washing wastewater. *Process Saf Environ Prot* 114:323–333.

Osagie E, Owabor CN (2015) Adsorption of benzene in batch system in natural clay and sandy soil. *Adv Chem Eng Sci* 5(3):352–361.

Paixao S.M., Mendonça E., Anselmo A.M. (1999) Acute toxicity evaluation of olive oil mill wastewaters: A comparative study of three aquatic organisms. *Environ. Toxicol.* 14(2):263–269.

Papaoikonomou L, Labanaris K, Kaderides K, Goula AM (2019) Adsorption–desorption of phenolic compounds from olive mill wastewater using a novel low-cost biosorbent. *Environ Sci Poll Res*.

Paraskeva P, Diamadopoulos E (2006) Technologies for olive mill wastewater (OMW) treatment: a review. *J Chem Technol Biotechnol Int Res Process Environ Clean Technol* 81(9):1475–1485.

Paraskeva CA, Papadakis VG, Tsarouchi E, Kanellopoulou DG, Koutsoukos PG (2007) Membrane processing for olive mill wastewater fractionation. *Desalination* 213(1–3):218–229.

Petrotos KB, Karkanta FK, Gkoutisidis PE, Giavasis I, Papatheodorou KN, Ntontos AC (2012) Production of novel bioactive yogurt enriched with olive fruit polyphenols. *World Acad Sci Eng Technol* 64(4):170–175

Piperidou CI, Chaidou CI, Stalikas CD, Soulti K, Pilidis GA, Balis C (2000) Bioremediation of olive oil mill wastewater: chemical alterations induced by *azotobacter vinelandii*. *J Agric Food Chem* 48(5):1941–1948.

Polat H, Molva M, Polat M (2006) Capacity and mechanism of phenol adsorption on lignite. *Int J Miner Process* 79(4):264–273.

Références bibliographiques

- Querol X, Moreno N, Uman˜a JT, Alastuey A, Hernándeiz E, Lopez-Soler A, Plana F (2002) Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview. *Int J Coal Geol* 50(1–4):413–423.
- Rahmanian N, Jafari SM, Galanakis CM (2014) Recovery and removal of phenolic compounds from olive mill wastewater. *J Am Oil Chem Soc* 91(1):1–18.
- Ramos-Cormenzana A, Juarez-Jimenez B, Garcia-Pareja MP (1996) Antimicrobial activity of olive mill wastewaters (alpechin) and biotransformed olive oil mill wastewater. *Int Biodeter Biodegr* 38(3–4):283–290.
- Ranalli A. 1991. l'effluent des huiles d'olives :propositions en vue de son utilisation et son épuration. Référence aux normes italiennes en matière. *Olivae*.39 :18-34.
- Rao JR, Viraraghavan T (2002) Biosorption of phenol from an aqueous solution by *aspergillus niger* biomass. *Bioresour Technol* 85(2):165–171
- Raposo F, Borja R, Sa´nchez E, Martín MA, Martín A (2004) Performance and kinetic evaluation of the anaerobic digestion of two-phase olive mill effluents in reactors with suspended and immobilized biomass. *Water Res*38(8):2017–2026.
- Reis MTA, de Freitas OM, Ismael MRC, Carvalho JM (2007) Recovery of phenol from aqueous solutions using liquid membranes with cyanex 923. *J Membr Sci* 305(1–2):313–324.
- Richard D, Nu´nez MDLD, Schweich D (2009) Adsorption of complex phenolic compounds on active charcoal: adsorption capacity and isotherms. *Chem Eng J* 148(1):1–7.
- Rodis PS, Karathanos VT, Mantzavinou A (2002) Partitioning of olive oil antioxidants between oil and water phases. *J Agric Food Chem* 50(3):596–601.
- Roig A, Cayuela ML, Sa´nchez-Monedero MA (2006) An overview on olive mill wastes and their valorization methods. *Waste Manag* 26(9):960–969.
- Romero-Cano LA, Gonzalez-Gutierrez LV, Baldenegro-Perez LA (2016) Biosorbents prepared from orange peels using instant controlled pressure drop for Cu (II) and phenol removal. *Ind Crops Prod* 84:344–349.
- Rosello´-Soto E, Koubaa M, Moubarik A, Lopes RP, Saraiva JA, Boussetta N, Grimi N, Barba FJ (2015) Emerging opportunities for the effective valorization of wastes and byproducts generated during olive oil production process: non-conventional methods for the recovery of high-addedvalue compounds. *Trends Food Sci Technol* 45(2):296–310.
- Rubin E, Rodriguez P, Herrero R, Sastre de Vicente ME (2006) Biosorption of phenolic compounds by the brown alga *sargassum muticum*. *J Chem Technol Biotechnol Inte Res Process Environ Clean Technol* 81(7):1093–1099.
- Russo C (2007) A new membrane process for the selective fractionation and total recovery of polyphenols, water and organic substances from vegetation waters (VW). *J Membr Sci* 288(1–2):239–246.
- Sabbah I, Marsook T, Basheer S (2004) The effect of pretreatment on an aerobic activity of olive mill wastewater using batch and continuous systems. *Process Biochem* 39(12):1947–1951.
- Saitoh T, Asano K, Hiraide M (2011) Removal of phenols in water using chitosan-conjugated thermo-responsive polymers. *J Hazard Mater* 185(2–3):1369–1373.

Références bibliographiques

Santi CA, Cortes S, D'Acqui LP, Sparvoli E, Pushparaj B (2008) Reduction of organic pollutants in olive mill wastewater by using different mineral substrates as adsorbents. *Bioresour Technol* 99(6):1945–1951.

Sarika R, Kalogerakis N, Mantzavinos D (2005) Treatment of olive mill effluents: part II. Complete removal of solids by direct flocculation with poly-electrolytes. *Environ Int* 31(2):297–304.

Sassi AB, Boularbah A, Jaouad A, Walker G, Boussaid A (2006) A comparison of olive oil mill wastewaters (OMW) from three different processes in Morocco. *Process Biochem* 41(1):74–78.

Scioli C, Vollaro L (1997) The use of *yarrowia lipolytica* to reduce pollution in olive mill wastewaters. *Water Res* 31(10):2520–2524.

Senol A, Hasdemir I M, Hasdemir B, Kurdas, I (2017) Adsorptive removal of biophenols from olive mill wastewaters (OMW) by activated carbon: mass transfer, equilibrium and kinetic studies. *Asia-Pac J Chem Eng* 12(1):128–146.

Senturk HB, Ozdes D, Gundogdu A, Duran C, Soylak M (2009) Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto organomodified tirebolu bentonite: equilibrium, kinetic and thermodynamic study. *J Hazard Mater* 172(1):353–362.

Singh KP, Malik A, Sinha S, Ojha P (2008) Liquid-phase adsorption of phenols using activated carbons derived from agricultural waste material. *J Hazard Mater* 150(3):626–641.

Smith KM, Fowler GD, Pullket S, Graham ND (2009) Sewage sludge-based adsorbents: a review of their production, properties and use in water treatment applications. *Water Res* 43(10):2569–2594.

Sobhi B, Isam S, Ahmad Y, Jacob H (2007) Reducing the environmental impact of olive mill wastewater in Jordan, Palestine and Israel. In: Shuval H, Dweik H (eds) *Water resources in the middle east*. Springer, Berlin, pp 409–415.

Soto ML, Moure A, Domí nguez H, Parajo JC (2011) Recovery, concentration and purification of phenolic compounds by adsorption: a review. *J Food Eng* 105(1):1–27.

Souilem S, El-Abbassi A, Kiai H, Hafidi A, Sayadi S, Galanakis CM (2017) Olive oil production sector: environmental effects and sustainability challenges. In: Galanakis CM (ed) *Olive mill waste*. Academic Press, Cambridge, pp 1–28.

Srivastava VC, Swamy MM, Mall ID, Prasad B, Mishra IM (2006) Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Colloids Surf Physicochem Eng Asp* 272(1–2):89–104.

Stasinakis AS, Elia I, Petalas AV, Halvadakis CP (2008) Removal of total phenols from olive-mill wastewater using an agricultural by-product, olive pomace. *J Hazard Mater* 160(2–3):408–413.

Su F, Lu C (2012) CO₂ capture from gas stream by zeolite 13X using a dual-column temperature/vacuum swing adsorption. *Energy Environ Sci* 5(10):9021–9027.

Swenson H, Stadie NP (2019) Langmuir's theory of adsorption: a centennial review. *Langmuir* 35(16):5409–5426.

Takac S, Karakaya A (2009) Recovery of phenolic antioxidants from olive mill wastewater. *Recent Pat Chem Eng* 2:230–237

Références bibliographiques

Tornberg E, Galanakis CM (2008) Olive Waste Recovery, World Intellectual Property Organization, WO/2008/ 082343

Tsagaraki E, Lazarides HN, Petrotos KB (2007) Olive mill wastewater treatment. In: Oreopoulou V, Russ W (eds) Utilization of by-products and treatment of waste in the food industry. Springer, Boston, pp 133–157.

Tsakona S, Galanakis CM, Gekas V (2012) Hydro-ethanolic mixtures for the recovery of phenols from Mediterranean plant materials. *Food Bioprocess Technol* 5(4):1384–1393.

Turano E, Curcio S, De Paola MG, Calabro` V, Iorio G (2002) An integrated centrifugation–ultrafiltration system in the treatment of olive mill wastewater. *J Membr Sci* 209(2):519–531.

Ugurlu M, Hazirbulan S (2007) Removal of some organic compounds from pre-treated olive mill wastewater by sepiolite. *Fresenius Environ Bull* 16(8):887–895

Vavouraki AI, Dareioti MA, Kornaros M (2020) Olive mill wastewater (OMW) polyphenols adsorption onto polymeric resins: part I-batch anaerobic digestion of OMW. *Waste Biomass Valorization*.

Ververi M, Goula AM (2019) Pomegranate peel and orange juice by-product as new biosorbents of phenolic compounds from olive mill wastewaters. *Chem Eng Process* 138:86–96.

Visioli F, Wolfram R, Richard R, Abdullah MICB, Crea R (2009) Olive phenolics increase glutathione levels in healthy volunteers. *J Agric Food Chem* 57(5):1793–1796.

Wang S, Peng Y (2010) Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chem Eng J* 156(1):11–24.

Wu J, Yu HQ (2006) Biosorption of 2, 4-dichlorophenol from aqueous solution by phanerochaete chrysosporium biomass: Isotherms, kinetics and thermodynamics. *J Hazard Mater* 137(1):498–508.

Wu FC, Liu BL, Wu KT, Tseng RL (2010) A new linear form analysis of redlich peterson isotherm equation for the adsorptions of dyes. *Chem Eng J* 162(1):21–27.

Yang L, Tan T (2008) Enhancement of the isolation selectivity of isoflavonoid puerarin using oligo-b-cyclodextrin coupled polystyrene-based media. *Biochem Eng J* 40(1):189–198.

Yangui A, Abderrabba M, Sayari A (2017) Amine-modified mesoporous silica for quantitative adsorption and release of hydroxytyrosol and other phenolic compounds from olive mill wastewater. *J Taiwan Inst Chem Eng* 70:111–118.

Yangui A, Abderrabba M (2018) Towards a high yield recovery of polyphenols from olive mill wastewater on activated carbon coated with milk proteins: experimental design and antioxidant activity. *Food Chem* 262:102–109.

Yassine W, Zyade S, Akazdam S, Essadki A, Gourich B, Left DB (2019) A study of olive mill waste water removal by a biosorbent prepared by olive stones. *Mediterr J Chem* 8(5):420–434.

Zabka M, Minceva M, Rodrigues AE (2006) Experimental and modeling study of adsorption in preparative monolithic silica column. *Chem Eng Process Intensif* 45:150–160.

Références bibliographiques

Zabkova M, Otero M, Minceva M, Zabka M, Rodrigues AE (2006) Separation of synthetic vanillin at different pH onto polymeric adsorbent sephabeads SP206. *Chem Eng Process* 45(7):598–607.

Zagklis DP, Vavouraki AI, Kornaros ME, Paraskeva CA (2015) Purification of olive mill wastewater phenols through membrane filtration and resin adsorption/desorption. *J Hazard Mater* 285:69–76.

Zbakh H, El Abbassi A (2012) Potential use of olive mill wastewater in the preparation of functional beverages: a review. *J Funct Foods* 4(1):53–65.

Zghari B., Doumenq P., Romane A., Boukir A. (2017) GC-MS, FTIR and ^1H , ^{13}C NMR Structural Analysis and Identification of Phenolic Compound sin Olive Mill Wastewater Extracted from OuedOussefrou Effluent (BeniMellal-Morocco). *J. Mater. Environnement.Sci.* 8(12):4496-4509.

Annexe

Courbe d'étalonnage de l'acide gallique

Lorsqu'un faisceau de rayonnement électromagnétique incident d'intensité I_0 traverse une solution, on observe une absorption d'énergie de sorte que l'intensité du faisceau émergent I est inférieure à I_0 . L'absorption de la lumière est directement proportionnelle à la concentration du milieu. L'absorbance est exprimée par la loi de Beer-Lambert qui est écrit sous la forme :

$$A = -\log(T) = -\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon l C$$

Tel que :

T : transmittance exprimée en (%),

I : intensité du rayonnement transmis,

I_0 : intensité du rayonnement incident,

A : Absorbance (sans unité),

ε : Coefficient d'extinction molaire ($\text{l. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ou $\text{l. g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$),

C : La concentration de l'espèce absorbante (mol. l^{-1} ou g.l^{-1}),

l : La longueur du trajet optique (cm)

L'acide gallique a servi d'étalon pour le tracé de la courbe d'étalonnage. Une solution mère d'acide gallique de concentration de 0,4 g/L a été préparée en dissolvant une masse de 0,04 g de ce composé dans 100 ml d'eau distillée. Des solutions filles de concentrations: 0,025 ; 0,05 ; 0,1 ; 0,2 g/L ont été préparées par dilution de la solution mère. La procédure de dosage consiste en une dilution de 0,5 ml de chacune des solutions préparées avec 10 ml d'eau distillée dans des tubes à essai, et ajout de 0,5 ml de réactif de Folin-Ciocalteu. Après un temps de 03 mn, 0,1 ml de solution saturée de Na_2CO_3 a été ajouté à chacune des solutions ainsi préparées. Les tubes contenant les mélanges, ont été bouchés, agités puis laissés à l'obscurité. Après 30 mn de temps de réaction, le mélange vire au bleu. L'absorbance des échantillons a été mesurée à 750 nm contre l'essai à blanc par spectrophotométrie UV-Visible.

La courbe d'étalonnage de l'acide gallique est représentée dans la figure 1.

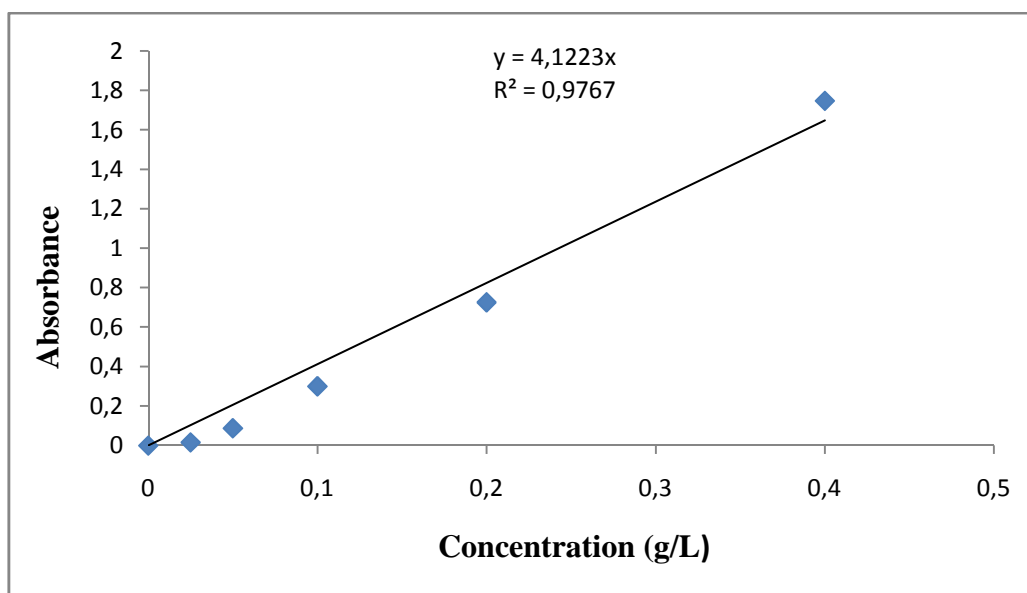


Figure 1: Courbe d'étalonnage de l'acide gallique

- Détermination de la teneur en composés phénoliques

La procédure consiste en une dilution de 0.5 ml de margines avec 10 ml d'eau distillée dans des tubes à essai et ajout de 0.5 ml de réactif de Folin-Ciocalteu. Après un temps de 03 mn, 01 ml de solution saturée de Na_2CO_3 (20 % m/v) a été ajouté. Les tubes contenant les mélanges ont été agités par retournement, puis laissés à l'obscurité. Après 30 mn de temps de réaction, l'absorbance des échantillons a été mesurée à 750 nm contre l'essai à blanc par spectrophotométrie UV-Visible.

Résumé :

L'objectif de ce travail est le traitement de la margine d'olive qui constitue un problème environnemental majeur par le procédé d'adsorption. L'adsorbant choisi est une pouzzolane naturelle.

Les résultats de l'étude paramétrique de l'adsorption des composés phénoliques sur le substrat utilisé ont montré que le meilleur taux d'élimination des composés phénoliques, de la matière sèche et de la matière en suspension sont respectivement 58,3 %; 23,5% ; 18,30%. Ces résultats ont été obtenus dans les conditions : pH=6, 60 mn de contact, rapport solide/liquide 20 g/l et à T=30°C.

L'étude cinétique a montré que le processus d'adsorption des composés phénoliques sur la pouzzolane suit une cinétique de pseudo-second ordre. La représentation des isothermes d'adsorption indique que le modèle de Langmuir est celui qui décrit le mieux l'adsorption.

L'étude thermodynamique a révélé que le processus d'adsorption est spontané, exothermique et de type physique.

L'utilisation de la pouzzolane comme matériau fixateur des composés phénoliques de la margine d'olive par le procédé d'adsorption a montré des résultats satisfaisants.

Mots clés : margines d'olives, pouzzolane, adsorption, composés phénoliques

Abstract

The objective of this work is the treatment of olive mill wastewater, which constitutes a major environmental problem, by the process of adsorption. The chosen adsorbent is a natural pozzolan.

The results of the parametric study of the adsorption of phenolic compounds on the substrate used showed that the best removal rate of phenolic compounds, dry matter and suspended matter are respectively 58.3%; 23.5%; 18.30%. These results were obtained under the conditions: pH=6, 60 min of contact, solid/liquid ratio 20 g/l and at T=30°C.

The kinetic study showed that the adsorption process of phenolic compounds on the pozzolan follows a pseudo-second order kinetics. The representation of the adsorption isotherms indicates that the Langmuir model best describes the adsorption.

The thermodynamic study revealed that the adsorption process is spontaneous, exothermic physical type.

The use of pozzolan as a fixing material for phenolic compounds of olive mill wastewater by the adsorption process showed satisfactory results.

Key words: olive mill wastewater, pozzolan, adsorption, phenolic compounds