

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOULOU D MAMMERI DE TIZI-OUZOU
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE



Mémoire de master

Filière: **Chimie**

Spécialité: **Chimie de l'Environnement**

Thème

**Procédé d'adsorption appliqué au
traitement de la margine d'olive**

Présenté par: **BOURRAI Rafik**

AMROUCHE Thinhinane

Devant le jury composé de:

M^r MOUSSAOUI Ramdane	Professeur	UMMTO	Président
M^{me} YAHIAOUI Nouara	MAA	UMMTO	Promotrice
M^{me} DOUANI Rachida	MCA	UMMTO	Examinatrice

Session 2020/2021

REMERCIEMENTS

*Ce mémoire n'aurait pas vu le jour sans le soutien et l'aide de plusieurs personnes dont les efforts ne sauraient être estimés à leurs justes valeurs. Il nous tient à cœur de leur exprimer ici notre profonde gratitude et de leur adresser nos sincères remerciements. Nous nommons particulièrement Madame **YAHYAOUI. N**, Maître-assistante classe A à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, notre exemple de persévérance et de succès, qui nous a dirigé, encadré et soutenu tout au long de ce travail.*

*Nous adressons nos remerciements les plus sincères à tous les membres de jury, notamment, Monsieur, **MOUSSAOUI. R**, Professeur à l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, d'avoir accepté de juger le travail réalisé dans ce mémoire.*

*Nous remercions également, Madame **DOUANI. R**, Maître-conférencière Classe A à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, pour l'honneur qu'elle nous fait d'avoir acceptée d'examiner ce modeste travail.*

Dédicaces

Je dédie ce travail à toute ma famille en particulier à ma chère mère.

Thinhinane

*Je dédie ce mémoire à toute personne ayant cru en moi, à mes chers
parents, ainsi qu'à tous mes bien-aimés.*

Rafik

Table des matières

Remerciements

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale01

Partie 1. Etude bibliographique

Chapitre I

Généralités sur les margines d'olive

I.1. Introduction.....03

I.2. Margines03

I.3. Composition et caractéristiques physico-chimiques des margines04

I.4. Composition et caractéristiques microbiologiques des margines06

I.5. Effets des margines sur l'environnement06

I.5.1. Pollution de l'air07

I.5.2. Pollution des cours d'eaux07

I.5.3. Pollution du sol07

I.6. Traitement des margines.....07

I.6.1. Procédés physiques.....07

I.6.1.1. Traitements thermiques.....07

I.6.1.2. Techniques membranaires.....08

I.6.2. Procédés chimiques08

I.6.2.1. Coagulation- floculation08

I.6.2.2. Adsorption.....08

I.6.2.3. Oxydation avancée09

I.6.3. Procédés biologiques	09
I.6.3.1. Traitement anaérobie des margines	10
I.6.3.2. Traitement aérobie des margines.....	10
I.7. Valorisation des margines d'olive.....	10
I.7.1. Production des protéines d'organismes unicellulaires et des biogaz	10
I.7.2. Epandage et production du compost.....	10
I.7.3. Utilisation des margines en génie civil.....	11

Chapitre II

Procédé d'adsorption et matériaux hydrotalcites

II.1. Introduction	12
II.2. Définition de l'adsorption.....	12
II.3. Types d'adsorption	12
II.3.1. Adsorption physique	12
II.3.2. Adsorption chimique	13
II.4. Mécanisme d'adsorption	13
II.5. Facteurs influençant l'adsorption.....	14
II.5.1. Température	14
II.5.2. pH	14
II.5.3. Présence d'espèces compétitives	14
II.5.4. Surface spécifique	14
II.5.5. Masse de l'adsorbant.....	14
II.5.6. Distribution des diamètres des pores.....	15
II.5.7. Nature des groupements fonctionnels	15
II.5.8. Solubilité de l'adsorbat.....	15
II.5.9. Polarité.....	15
II.6. Adsorbants.....	15
II.7. Hydroxydes doubles lamellaires (HDL)	16
II.7.1. Description structurale des hydroxydes doubles lamellaires	16

II.7.2. Propriétés des HDL.....	18
II.7.3. Applications des HDL.....	18
- Précurseurs en catalyse.....	18
- Applications médicales.....	19
- Applications biochimiques.....	19
- Applications environnementales.....	19
II.7.4. Méthodes de synthèse des HDLs.....	19
II.7.4.1. Voies directes.....	19
II.7.4.2. Voies indirectes.....	19

Partie 2. Expérimentation et résultats

Chapitre III

Synthèse et caractérisation des matériaux hydrotalcites Mg-Al-CO₃ et Mg-Al-500

III.1. Introduction.....	20
III.2. Synthèse des HDLs Mg-Al-CO ₃ et Mg-Al-500.....	20
III.3. Caractérisation des HDLs synthétisés.....	22
III.3.1. Caractérisation MEB.....	22
III.3.2. Caractérisation IRTF.....	24
III.3.3. pH de point de charge nulle (pH _{pcz}).....	25

Chapitre VI

Etude de l'adsorption des composés phénoliques sur les HDL Mg-Al-CO₃ et Mg-Al-500

IV.1. Provenance et Prétraitement de la margine d'olive.....	28
IV.2. Caractérisation de la margine d'olive.....	28
IV.2.1. Potentiel d'hydrogène (pH).....	28
IV.2.2. Conductivité.....	28
IV.2.3. Turbidité.....	29

IV.2.4. Teneur en eau et en matière sèche	29
IV.2.5. Teneur en cendres et en matière volatile.....	29
IV.2.6. Teneur en composés phénoliques	30
IV.3. Adsorption des composés phénoliques des margines sur Mg-Al-CO ₃ et Mg-Al-500.....	32
IV.3.1. Mode opératoire.....	32
IV.3.2. Etudes paramétrique	33
IV.3.2.1. Effet de la masse des adsorbants	33
IV.3.2.2. Effet du pH.....	34
IV.3.2.3. Effet de la concentration initiale de la margine en composés phénoliques.....	35
IV.3.3. Etude cinétique de l'adsorption des composés phénoliques	36
a. Modèle de pseudo-premier ordre (modèle Lagergren)	37
b. Modèle de pseudo second ordre	38
IV.3.4. Etude thermodynamique	40
Conclusion générale.....	43
Références bibliographiques	

Liste des abréviations

HDL : Hydroxydes Doubles Lamellaires.

DBO : Demande biochimique en oxygène.

DBO₅ : Demande Biochimique en Oxygène pendant 5 jours.

DCO : Demande chimique en oxygène.

HPLC : Chromatographie en phase liquide haute performance ou haute pression.

CPG : Chromatographie en phase gazeuse.

PH : Potentiel d'hydrogène.

M²⁺ : Cation divalent.

M³⁺ : Cation trivalent.

V_{OH} : Fréquence de vibration de la bande attribuée au groupement hydroxyles.

MEB : Microscopie Electronique à Balayage.

IRTF : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.

PH_{pcz} : pH de point de charge nulle. 'point of zero charge'.

mS.cm⁻¹ : Unité de la conductivité électrique.

NTU : Unité de la turbidité.

Liste des figures

Figure I.1. Systèmes d'extraction de l'huile d'olive et les sous-produits générés.....	03
Figure I.2. Effets des polyphénols sur la santé humaine (Bouayed, 2008)	06
Figure II.1. Mécanisme d'adsorption	13
Figure II.2. Schéma de l'empilement dans le corps de la brucite. (Juan, 2006)	16
Figure II.3. Schéma de l'empilement dans l'hydroxyde double lamellaire (Wang et al, 2004)..	17
Figure II.4. Structure cristallographique d'un hydroxyde double lamellaire (Perrin2010)	18
Figure III.1. Montage expérimental de la préparation de l'HDL Mg-Al-CO ₃	22
Figure III.2. Filtration sous vide et obtention de l'HDL sous forme de gel.....	22
Figure III.3. La poudre de l'HDL obtenue après broyage et tamisage	23
Figure III.4. Image du microscope électronique à balayage utilisé	24
Figure III.5. Images MEB de poudres synthétisées	24
Figure III.5. Spectres IR des hydrotalcites Mg-Al-CO ₃ et Mg-Al-500.....	26
Figure III.6. pH du point de charge nulle de l'adsorbant Mg-Al-CO ₃	27
Figure III.6. pH du point de charge nulle de l'adsorbant Mg-Al-500.....	27
Figure IV.1. Courbe d'étalonnage de l'acide gallique	32
Figure IV.2. Effet de la masse des adsorbants sur les rendements de l'élimination des composés phénoliques	34
Figure IV.3. Effet du pH sur les rendements de l'élimination des composés phénoliques	35
Figure IV.4. Effet de la concentration initiale en composés phénoliques sur la quantité Adsorbée.....	36
Figure IV.5. Effet du temps de contact sur les rendements d'élimination des composés phénoliques avec les deux adsorbants.....	37
Figure IV.6. Tracés des formes linéaires du modèle cinétique de pseudo premier ordre pour les deux adsorbants	38
Figure IV.7. Tracés des formes linéaires du modèle cinétique de pseudo second ordre pour les deux adsorbants	39
Figure IV.8. Tracés de l'équation de Van't Hoff pour les deux adsorbants étudiés	41

Liste des tableaux

Tableau I.1. Caractéristiques physico-chimiques des margines (Ranali, 2003).....	04
Tableau II.1. Caractéristiques des principaux adsorbants industriels (Sun et Meunier, 2007) ...	15
Tableau IV.1. Caractéristiques physico-chimiques de la margine d'olive.....	32
Tableau IV.2. Paramètres cinétiques de l'adsorption des composés phénoliques sur les adsorbants Mg-Al-CO ₃ et Mg-Al-500.....	40
Tableau IV.3. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption des composés phénoliques sur les deux adsorbants	42

Introduction Générale

L'industrie oléicole est en perpétuelle innovation en vue d'améliorer le processus de production d'huile. Paradoxalement, cette industrie génère deux déchets : l'un est solide (les grignons) et l'autre est liquide (les margines). Les grignons étant solides sont réutilisés en agriculture et en industries et les margines sont une source de pollution nuisible pour l'environnement. Chaque année, les pays oléicoles enregistrent des volumes importants de ces margines. En Algérie, la production de 30000 tonnes d'huile d'olive génère une quantité de 105000 tonnes de margines dont le pouvoir de pollution est 6000 fois, soit une pollution immédiate de $105.000 \times 6000 = 630.000.000$ tonnes d'eau polluée des cours d'eau, en considérant que les rejets sont fait généralement dans les conduits naturels (Filaha Innove, 2009). Ces margines sont rejetées dans la nature sans aucun traitement préalable.

L'effet nocif des margines sur l'environnement dérive essentiellement de leur composition complexe en matières organiques notamment les composés phénoliques (Belaid et al, 2002). Ces composés sont difficilement biodégradables et empêchent l'activité des microorganismes responsables sur l'autoépuration des eaux et la fertilisation des sols. Cependant, leur récupération à partir de la margine constitue une valeur ajoutée au procédé d'extraction d'huile d'olive vue l'avantage qu'ils présentent pour la santé humaine (antioxydants).

Les différents procédés de traitement envisageables par plusieurs chercheurs en vue de réduire la charge polluante de ces effluents liquides sont classés en: procédés physiques, chimiques et / ou biologiques. Selon des contraintes économiques et techniques, la majorité de ces derniers présente des avantages et des inconvénients.

Actuellement, le procédé de co-précipitation qui consiste en la fixation des composants chimiques étrangers (espèces minérales ou organiques) sur la surface d'un solide, attire de plus en plus l'attention des chercheurs chimistes vue sa facilité à mettre en œuvre et la possibilité d'utilisation des matériaux disponibles dans la nature et à faible coût. Ce phénomène intervient souvent dans le traitement chimique des différents effluents liquides riches en métaux lourds et en matières organiques (Pharm Minh *et al*, 2012; Lemlikchi *et al*, 2013).

De nos jours, l'utilisation des minéraux moins coûteux tels que les bentonites, les argiles perméables (Alther et al, 2004 ; Santi et al, 2008), les biosorbants (Achak et al, 2009) et les zéolithes naturelles (Santi et al, 2008 ; Aly er al, 2014) dans les processus de traitement de divers effluents a montré une réduction intéressante de la pollution. Les travaux

Introduction générale

antécédents portants sur l'utilisation des hydrotalcites doubles lamellaires (HDL) comme matériaux fixateurs des matières organiques solubles (Drici, 2015) dans les eaux usées tels que les colorants et les composés phénoliques ont donné des résultats satisfaisants. Ces derniers nous ont incités à tester la capacité de l'hydroxyde double lamellaire Mg-Al-CO₃ et son produit calciné à 500°C Mg-Al-500 à réduire le contenu en composés phénoliques de la margine d'olive.

L'objectif essentiel assigné à cette étude consiste en la synthèse des HDL Mg-Al-CO₃ et Mg-Al-500 et leur application comme adsorbants des composés phénoliques des margines.

Ce mémoire sera constitué de deux parties:

La première, comporte une étude bibliographique approfondie scindée en deux chapitres qui traitent respectivement des généralités sur: la margine d'olive, le procédé de l'adsorption et les HDL.

La deuxième partie sera consacrée à l'expérimentation et à l'interprétation des résultats obtenus. Celle-ci sera composée de deux chapitres:

Le premier, décrira la méthode de la synthèse des HDL utilisés et les différents résultats de leur caractérisation.

Dans le deuxième chapitre, seront donnés les résultats interprétés de l'adsorption des composés phénoliques des margines sur les deux HDL synthétisés.

Partie 01
Étude bibliographique

Chapitre I

**Généralités sur les margines
d'olive**

I.1. Introduction

La production de l'huile d'olive génère une quantité importante de deux sous-produits qui sont peu ou pas valorisés : la margine et le grignon. Globalement, la trituration d'une tonne d'olive donne : 200 Kg d'huile, 300 Kg de grignons et 500 Kg de margines. Les olives contiennent environ 20% d'huile, 30% de grignons et 50% d'eau de végétation (Hamdi, 1992). D'après (Vitolo *et al.*, 1999), l'addition de 110 kg d'eau pour 100 kg d'olive produit plus de 1500 kg de margines par tonne d'olive traitée.

La figure I.1 représente les systèmes d'extraction de l'huile d'olive et les déchets générés.

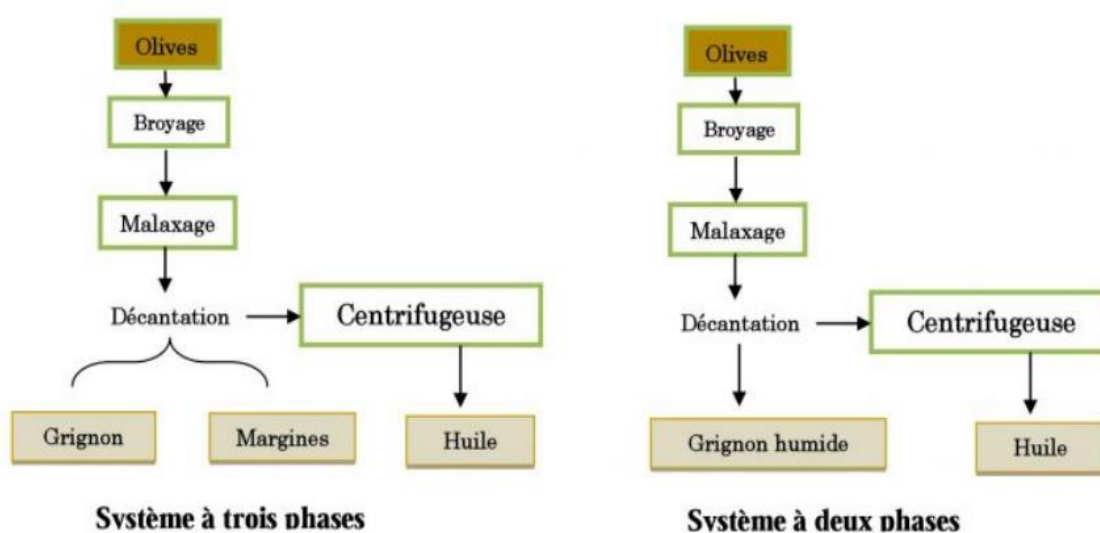


Figure I.1. Systèmes d'extraction de l'huile d'olive et des sous-produits générés

I.2. Margines

Les margines ou eaux de végétation sont des effluents liquides générés par la fabrication de l'huile. Généralement, 40 à 50% de ces eaux proviennent du fruit (eaux de végétation) et le reste c'est de l'eau ajoutée pendant la trituration. Les margines se présentent comme un liquide résiduel aqueux de composition complexe, de couleur brune rougeâtre avec une odeur agréable, qui rappelle celle de l'huile d'olive mais leur goût est amer.

La qualité et la quantité des margines dépendent de l'opération d'extraction d'huile d'olive. Elles sont aussi influencées par la variété d'olive, la saison de cueillette, le taux de maturation des fruits et les conditions climatiques.

I.3. Composition et caractéristiques physico-chimiques des margines

Les études effectuées sur la composition physico-chimique des margines ont montré que celle-ci est très variable, elle dépend de plusieurs facteurs à savoir: le procédé d'extraction d'huile d'olive qui représente l'élément le plus important, la maturité des olives, la variété de l'olivier, les conditions climatiques et la durée de stockage des olives avant la trituration (Annaki *et al.*, 1999b). Les caractéristiques physico-chimiques des margines sont données par le tableau I.1.

Tableau I.1. Caractéristiques physico-chimiques des margines (Ranalli, 2003)

<i>Paramètres</i>	<i>Unités</i>	<i>Margine brute</i>
pH	-	4.5 à 5.5
Conductivité électrique	S/cm ²	18 à 50
Salinité	g/L	8 à 10
Matière sèche	g /L	170
Matières organiques	g /L	150
	g /L	Sucres : 50
	g /L	Huile : 0.3 à 5
	g /L	Tannins: 8 à 16
	g /L	Composés phénoliques: >10 Kg /m ³
Matières minérales	Kg/ml	20
	g /L	Potassium: 0.6 à 2
	Kg /L	Magnésium: 0.05 à 0.3
	g /L	Calcium: 0.3 à 0.6
Matière en suspension	g /L	1 à 4
DBO ₅	g /L	45 à 55
DBO ₅ max	g /L	100
DCO	g /L	100 à 220
DCO max	g /L	600
Densité	-	1.02 à 1.09
Indice d'inhibition	%	48.1

Les margines présentent un pH acide (4 - 5,5), leur salinité exprimée en conductivité électrique est élevée (18 à 50 S/cm²), celle-ci est due aux ions potassium, chlorure, calcium et magnésium. Ces effluents d'huileries d'olive ont un pouvoir polluant trop élevé avec une

demande biologique en oxygène (DBO) de 100 g/L et une demande chimique en oxygène (DCO) de 200 g/L.

Les margines ont un aspect trouble et une coloration brun-rougeâtre à noire. Cette couleur est fonction de l'état de dégradation des composés phénoliques et des olives dont elles dérivent (Hamdi et Ellouz, 1993).

Les composés phénoliques des margines sont très divers et leur structure est très variable. Ils proviennent de l'hydrolyse enzymatique des glucides et des esters de la pulpe d'olive au cours du processus d'extraction. La teneur en composés phénoliques existante dans les margines dépend du système d'extraction de l'huile d'olive et de la variété d'olive traitée (Annakiet *al*, 1999b). En général, elle varie entre 3 et 5 g.L⁻¹ (Feniceet *al*, 2003) et elle peut même atteindre les 16 g.L⁻¹ (Iboukhouléf, 2014). Plus de 50 composés phénoliques et plusieurs alcools ont été identifiés dans la margine, ces derniers sont classés en deux catégories:

- Les monomères phénoliques: Plusieurs monomères aromatiques ont été identifiés dans les margines par des techniques de chromatographie (HPLC ou CPG). Ils sont représentés essentiellement par des acides et des alcools phénoliques.
- Les polymères phénoliques: les polyphénols identifiés dans les margines sont essentiellement les anthocyanes, les tannins et la lignine.

Ces composés phénoliques sont d'une part bénéfiques pour l'être humain, leur rôle est largement démontré dans la protection contre certaines maladies en raison de leurs interactions possibles avec de nombreuses enzymes et de leurs propriétés anti-oxydantes (Hamdi, 2001). La figure I.2 montre les différents effets des composés phénoliques sur la santé humaine.

D'autre part, Ces substances phénoliques contenues dans les margines sont potentiellement toxiques pour la faune et la flore car ils inhibent le développement des microorganismes responsables de l'autoépuration des eaux et la fertilisation des sols aussi bien en présence qu'en l'absence d'oxygène (Aissam, 2003).

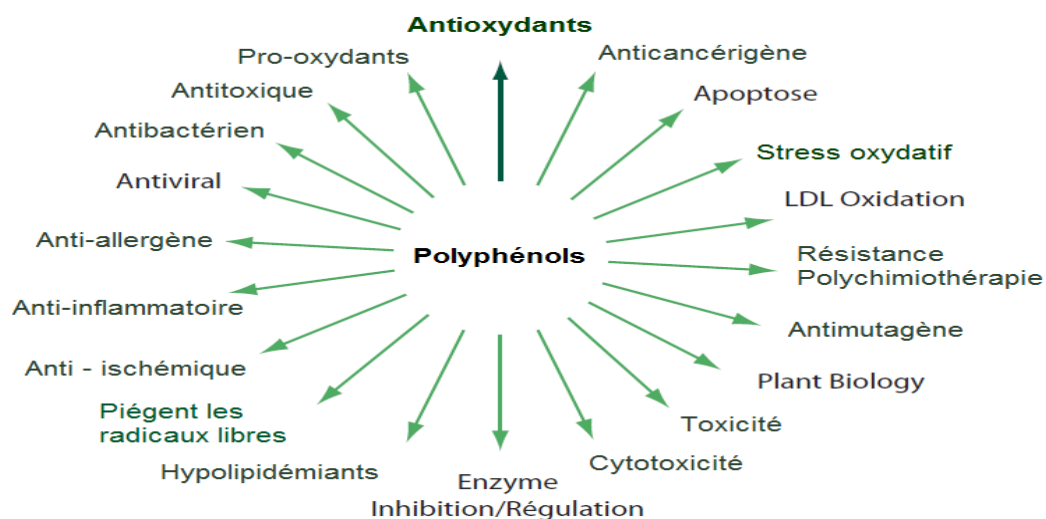


Figure I.2. Effets des polyphénols sur la santé humaine (Bouayed, 2008)

I.4. Composition et caractéristiques microbiologiques des margines

Plusieurs études microbiologiques ont montré que seuls quelques microorganismes se développent dans ces effluents. Ce sont essentiellement des levures et des moisissures. Dans la plupart des cas, il y a absence de microorganismes pathogènes ce qui ne pose aucun problème de point de vue sanitaire. Le pouvoir antimicrobien des margines est lié essentiellement à l'action exercée par les phénols monomériques et les pigments bruns ou catécholmélanique (Hamdi et Ellouz, 1993). D'après Ranalli (1991a), les margines d'olive agissent sur les bactéries en dénaturant les protéines cellulaires et en inhibant également l'activité des bactéries symbiotiques fixatrices d'azote dans le tube digestif des ruminants en inhibant ainsi leur activité enzymatique.

I.5. Effets des margines sur l'environnement

Le pouvoir polluant des margines est dû à des causes diverses parmi lesquelles on trouve l'acidité et la forte teneur en matières grasses et organiques. Ce dernier est évaluable en termes de DBO₅ et DCO. D'après le centre d'activités régionales pour la production propre, la pollution engendrée par les margines est équivalente approximativement à la pollution générée par une population de 6 millions de personnes pendant une année entière.

Ces eaux fortement polluées causent de sérieux dégâts environnementaux. Les margines sont d'ordinaire déversées brutes dans le milieu naturel pour atterrir dans les oueds. Leurs différents impacts sur la nature sont:

I.5.1. Pollution de l'air: causée généralement par la décomposition de ces effluents. La forte teneur en sels des margines (200 fois plus élevé que les eaux urbaines), leur forte charge organique et leur acidité sursaturent les milieux récepteurs et engendrent des conditions d'anaérobiose adéquates au dégagement d'odeur désagréable liée à la formation d'hydrogène sulfureux (H₂S) lors du processus de fermentation.

I.5.2. Pollution des cours d'eaux: leur très forte charge en matières organiques empêche les eaux de s'auto-épurer et la pollution peut s'étendre sur de très longues distances (Mebirouk, 2002). Leur teneur en matières grasses provoque la formation d'un film imperméable, empêchant la pénétration de la lumière et de l'oxygène et leur forte acidité provoque l'asphyxie de la faune et la flore marine.

I.5.3. Pollution du sol: épandues sur les sols, les margines diminuent la qualité de ces derniers. Ces déchets sont à l'origine de l'augmentation de la salinité des sols et de la diminution du pH qui pourrait être à l'origine du changement des caractéristiques physico-chimiques. Certaines substances toxiques des margines telles que les phénols peuvent inhiber l'activité microbienne et détruire la microflore du sol (Mekki *et al*, 2007).

I.6. Traitement des margines

Les procédés de traitement envisageables pour l'élimination de la charge polluante des margines peuvent être classés en trois catégories : physiques, chimiques et biologiques. Ces derniers peuvent être utilisés seuls ou combinés. D'après (Rannali, 2003), le choix du système de traitement approprié est lié à plusieurs facteurs locaux à savoir: le système utilisé pour l'extraction d'huile, la possibilité de stockage et le rapport entre la charge produite par les huileries et la population locale.

I.6.1. Procédés physiques

Les procédés de traitement physique des margines sont des opérations de séparation de matières minérales et organiques solubles et insolubles de leur phase aqueuse. Parmi ces procédés nous citons:

I.6.1.1. Traitements thermiques

Parmi les différents traitements thermiques utilisés, nous avons :

- **Evaporation naturelle:** c'est le mode d'élimination le moins coûteux qui consiste à accumuler les margines dans des bassins de profondeur variant entre 60 à 70 cm où elles sont ensuite séchées pendant plusieurs semaines voir plusieurs mois selon les conditions climatiques. Durant ce temps, ces margines subissent une autoépuration naturelle par une série de processus de fermentation aérobie et anaérobie capable de

réduire la DBO de moitié en deux mois. Les agents de dégradation sont surtout des levures qui se trouvent à l'origine dans les olives (Aissam *et al*, 2002).

- **Evaporation forcée:** cette technique consiste en l'introduction des panneaux évaporateurs dans les bassins de stockage des margines. Celle-ci nécessite une technologie plus importante, mais permet d'améliorer les rendements et surtout de réduire la surface et le volume des installations de traitement.
- **Incinération :** l'incinération est une technique coûteuse complexe et extrêmement gourmande en énergie. Elle paraît d'autant moins appropriée lorsque les margines sont composées à plus de 80% d'eau. Elle permet d'évaporer d'abord la phase aqueuse des margines et de brûler ensuite les matières organiques pour se transformer en cendres. Cette technique est intéressante dans le cas où l'énergie nécessaire pour le système d'incinération est obtenue par la combustion du grignon d'olive (Rannali, 1991).

I.6.1.2. Techniques membranaires

Ces procédés reposent sur la filtration à travers une membrane qui permet la séparation des substances dissoutes selon la taille des particules et leur charge électriques. Parmi ces procédés, nous trouvons l'ultrafiltration, l'osmose et l'osmose inverse (Ranalli, 1991a).

I.6.2. Procédés chimiques

Le traitement chimique des margines a été utilisé en tant que prétraitement ou traitement de finition. Ces techniques se basent généralement sur les phénomènes d'oxydation avancés de coagulation –floculation ou d'adsorption.

I.6.2.1. Coagulation- floculation

C'est l'une des méthodes les plus efficaces pour éliminer les matières organiques en suspension et certainement la moins coûteuse. Cette technique consiste à traiter les margines avec des produits tensioactifs ou certains coagulants. Elle est souvent utilisée en tant que complément après un traitement biologique afin d'éliminer les matières en suspension et les polluants résiduels (Roig, 2006).

I.6.2.2. Adsorption

L'utilisation du charbon actif comme adsorbant pour éliminer les polluants organiques des eaux résiduaires est généralement limitée par son coût et le coût de sa régénération pour sa réutilisation après saturation qui sont très élevées. Ainsi, dans le but de chercher des adsorbants alternatifs au charbon actif, plusieurs études récentes ont été menées sur l'utilisation des adsorbants organiques et inorganiques de substitution disponibles et moins coûteux dans le traitement des margines. Le traitement des margines par adsorption sur les bentonites permet d'obtenir une bonne réduction de la DCO allant jusqu'à 61,6% à pH 6,5. Oukili *et al*, (2001) ont utilisé aussi ce processus d'adsorption sur des argiles de Fès et ils ont obtenu après optimisation du système un taux d'abattement de la DCO de l'ordre de 86%.

I.6.2.3. Oxydation avancée

Les procédés d'oxydation avancée les plus utilisés dans le traitement des margines sont: l'ozonation, le procédé électrochimique et le procédé Fenton.

L'ozonation consiste à l'utilisation de l'ozone, O_3 comme produit d'oxydation qui permet la destruction d'un grand nombre de micropolluants et l'amélioration des odeurs. La réduction de la pollution par ce procédé est très limitée et les réactifs sont très coûteux. Les taux de réduction de la DCO durant l'ozonation, même à des conditions plus favorables, ne dépassent pas 20 à 30%.

Plusieurs études ont été menées sur le traitement des margines par le procédé électrochimiques en utilisant différents types d'anodes comme: Titane- Tantale-Platine-Iridium (Ti-Ta-Pt-Ir), des électrodes spéciales parallèles d'aluminium et une anode plate parallèle à base du mélange d'oxydes de Titane et Rhuthénium.

Le procédé Fenton est l'une des techniques les plus applicables au traitement des effluents quelque soit la nature des contaminants, économique, caractérisée par sa simplicité et la possibilité d'utiliser des réacteurs agités. En utilisant ce procédé pour le traitement des margines d'olive et comparé au traitement conventionnel, Iboukhoulef *et al*, (2014) a montré que ce procédé donne de meilleurs résultats d'élimination des composés phénoliques et de la DCO des margines en des temps très courts quand il est assisté par les microondes ou par les ultrasons.

I.6.3. Procédés biologiques

La dégradation biologique est un processus de dépollution qui permet la réduction de la toxicité des éléments polluants engendrés par l'activité naturelle ou humaine par le biais des micro-organismes comme agent biologique. Nous distinguons deux types de traitement biologiques:

I.6.3.1. Traitement anaérobie des margines

Le traitement anaérobie des margines a l'avantage de nécessiter peu d'énergie et de produire peu de rejets. Les métabolites produits sont: le gaz carbonique, le méthane et l'eau. Selon Martin *etal*,(1991), la digestion anaérobie est performante, elle permet une réduction de la DCO de l'ordre de 40% à 85%. Cependant, le problème majeur rencontré lors du traitement anaérobie des margines par la majorité des chercheurs est l'inhibition de la digestion par les acides gras à chaînes longues, notamment l'acide oléique.Ce problème pourrait être épargné en diluant les margines et en ajoutant l'urée comme source d'azote (Hamdi, 1993a).

I.6.3.2. Traitement aérobie des margines

Ce mode de traitement est généralement utilisé comme une étape de prétraitement pour améliorer la digestion anaérobie des margines, dont le but est de réduire la teneur en polyphénols et leur toxicité associée.

Plusieurs études ont été réalisées sur le traitement aérobie des margines par des micro-organismes. Le prétraitement des margines par *Aspergillus niger* afin de réduire leur effet inhibiteur vis-à-vis des bactéries méthanogènes.

I.7. Valorisation des margines d'olive

Les margines sont riches en éléments nutritifs minéraux et organiques. Ce critère a amené les chercheurs à mettre au point de nombreux procédés de valorisation et d'exploitation des margines aussi bien à l'échelle de laboratoire qu'à l'échelle pilote.

I.7.1. Production des protéines d'organismes unicellulaires et des biogaz

L'une des alternatives optimales pour la valorisation des eaux résiduelles des industries agro-alimentaires riches en glucides fermentescibles comme les margines est la production de protéines d'organismes unicellulaires.Ce procédé ne manque pas d'intérêt car il se traduit par une diminution de la DBO (60 à 70%) et l'obtention de 13 kg de levure par

mètre cube de margine. De plus, les cellules de levure absorbent le colorant brun des margines qui empêche l'épuration parfaite des eaux polluées.

I.7.2. Epannage et production du compost

L'épandage des margines dans les sols sableux engendrel'accroissement de la teneur de la matière organique de 0,3% à 1%. Grâce à ses effets à la fois liants et hydrophobes, la margine a rendu le sol pulvérulent plus stable et a favorisé la création d'un mulch empêchant l'évaporation de l'eau (Abichouetal, 2003).

L'avantage du compost formé à partir des margines est l'absence des métaux lourds et des microorganismes pathogènes (Sierra *etal*, 2007) avec des concentrations élevées en éléments minéraux nutritifs(phosphore, potassium, azote et en magnésium).Paredesetal, (2005)ont trouvé que l'effet positif sur la fertilité du sol augmente avec l'augmentation de la vitesse d'application du compost-margine. D'autre part, ils ont constaté que la salinité du sol augmente avec l'augmentation des doses du compost (au-delà de 60 t/ha).

I.7.3. Utilisation des margines en génie civil

Les méthodes d'épuration des margines sont certainement coûteuses et nécessitent un investissement assez important au départ. L'alternative proposée par les chercheurs de l'Ecole Nationale des Ingénieurs de Tunisie a remédié partiellement à ce problème, il s'agit en l'occurrence de stabiliser les pistes agricoles ou de fabriquer des briques en remplacement du ciment et de la chaux(Nefzaoui, 1991).En effet, le traitement des sols avec les margines diminue leur perméabilité et augmente leur caractéristiques physiques et chimiques surtout après traitement à la chaleur.

La fabrication des briques non cuites en substitution aux briques cuites classiques a été essayée en utilisant différents types de liants (ciment, asphalte, paille, margines). En tenant compte du rapport qualité/prix du produit obtenu, les margines constituent le meilleur produit(Nefzaoui, 1991).

Chapitre II

Procédé d'adsorption et matériaux hydrotalcites

II.1. Introduction

L'adsorption à l'interface soluté-solide est le phénomène physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans un liquide se fixent à la surface d'un solide. Ce phénomène a connu beaucoup d'utilisations dans les séparations gazeuses et liquides et aussi dans le traitement des eaux issues des différentes industries (agroalimentaires, textiles, ...etc.).

II.2. Définition de l'adsorption

Plusieurs définitions ont été données par divers auteurs, les plus usuels sont:

- L'adsorption est un phénomène de surface, pouvant se manifester entre un solide et un gaz ou entre un solide et un liquide (Edeline, 1992).
- L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant par une modification de la concentration à l'interface de deux phases non miscibles: (liquide/solide) ou (gaz/solide), on parlera donc du couples (adsorbat/adsorbant) (Robel, 1989).
- L'adsorption est un phénomène de surface, qui est à distinguer de l'absorption qui est un phénomène de profondeur. Le terme surface doit s'étendre à la totalité des surfaces externe et interne, engendrée par les fissures, cavernes ou capillaires (Robel, 1989).
- L'adsorption peut aussi être définie comme étant une opération physique de séparation des mélanges, celle-ci permet une élimination d'une substance par une autre de la phase gazeuse ou liquide, dans laquelle elle se trouve (Jelly et al, 1997).

Le solide est appelé adsorbant et la substance qui s'adsorbe est l'adsorbat qui est appelée plus couramment soluté afin d'éviter toute confusion avec l'adsorbant.

II.3. Types d'adsorption

Selon les catégories des forces attractives, l'énergie et la nature des liaisons mises en jeu, on peut distinguer deux types d'adsorption : l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

II.3.1. Adsorption physique

L'adsorption physique ou adsorption de Van der Waals est un phénomène réversible qui résulte des forces intermoléculaires d'attraction entre les molécules du solide et celles de la substance adsorbée.

Ce phénomène contrôlé par la diffusion des molécules atteint son équilibre rapidement (quelques secondes à quelques minutes) mais peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux en raison du ralentissement de la diffusion de l'adsorbat dans ses structures de dimensions voisines du diamètre des molécules de l'adsorbant.

L'adsorption physique n'est pas un phénomène spécifique, dans ce cas, l'adsorbant retient en général toutes les espèces en quantités plus au moins grandes. Ces quantités étant proportionnelles à la surface réelle de l'adsorbant (Edeline, 1992).

II.3.2. Adsorption chimique

L'adsorption chimique ou chimisorption ou encore adsorption activée résulte d'une interaction chimique qui se traduit par un transfert d'électrons entre le solide et l'adsorbat. Il y a alors formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une enthalpie de transformation élevée.

II.4. Mécanisme d'adsorption

A chaque fois qu'un gaz ou un liquide est en contact avec un solide; celui-ci est retenu par les atomes superficiels du solide et se concentre à sa surface. Ce processus se déroule en trois étapes:

- Diffusion externe: elle correspond au transfert du soluté (molécules de la Phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules. Le transfert de matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit d'adsorbant
- Diffusion interne : Les particules de fluide pénètrent à l'intérieur des pores. Elle dépend du gradient de concentration du soluté.
- Diffusion de surface : elle correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores.

Le mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain du solide est donné par la figure II.1.

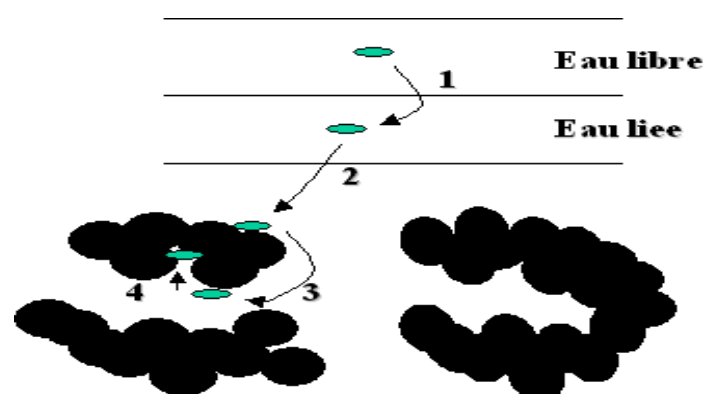


Figure II.1. Mécanisme d'adsorption

II.5. Facteurs influençant l'adsorption

II.5.1. Température

L'adsorption physique s'effectue à des basses températures (phénomène exothermique), alors que l'adsorption chimique demande des températures plus élevées (phénomène endothermique). Ce qui nécessite de fixer la température du processus dès le départ. En pratique, il n'y a pas de modification significative dans l'intervalle 5-20°C (Cardot, 1999).

II.5.2. pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption. Ce facteur dépend de l'origine des eaux à traiter et du procédé de leurs traitements (coagulation, floculation, oxydation...etc). Donc, il est judicieux de connaître l'efficacité de l'adsorption à différents pH. Selon Bouchemal (2007), l'élimination optimale de la tyrosine sur charbon actif en grains et en poudre est observée à des pH acides inférieurs à 6.

II.5.3. Présence d'espèces compétitives

En général, la présence de la compétition diminue la capacité de chaque espèce sur l'adsorbant.

L'influence d'alcools aliphatiques sur l'adsorption d'acides aminés (phénylalanine et tyrosine) sur charbon actif en poudre. Cette étude a montré que les alcools ramifiés provoquent l'inhibition de l'adsorption de ces acides aminés de l'ordre de 85%.

II.5.4. Surface spécifique

Plus la surface spécifique est grande, plus on aura une meilleure adsorption, ceci a été montré dans l'étude d'adsorption de la tyrosine sur charbon actif (Bouchemal, 2007).

II.5.5. Masse de l'adsorbant

La capacité d'adsorption est d'autant plus grande que la masse de l'adsorbant dans la solution est importante. Du fait du coût élevé des adsorbants, le choix d'un rapport liquide - solide optimal est recommandé (Riaz *et al*, 2002).

II.5.6. Distribution des diamètres des pores

La porosité d'un matériau adsorbant joue un rôle très significatif dans l'adsorption des composés organiques aromatiques. Le charbon macroporeux a une meilleure capacité d'adsorption que le charbon mésoporeux dans le cas de macromolécules.

II.5.7. Nature des groupements fonctionnels

Bien que les propriétés précédemment citées jouent un rôle primordial dans la capacité d'adsorption, ce sont les groupements fonctionnels présents à la surface de l'adsorbant qui influent principalement sur celle-ci.

II.5.8. Solubilité de l'adsorbat

La solubilité d'un adsorbat joue un rôle important lors de son adsorption. Plus la solubilité est grande, plus faible sera l'adsorption. Garcia-Araya *et al.* (2003) ont comparé l'adsorption de l'acide 4-hydroxybenzoïque (solubilité = 5 g.l⁻¹ à 25°C), de l'acide syringique (1 g.l⁻¹) et de l'acide gallique (15 g.l⁻¹). Ils ont constaté que les capacités d'adsorption suivent l'ordre inverse des solubilités.

II.5.9. Polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant polaire. Il faut que l'adsorbant et l'adsorbat soient de polarité voisine.

II.6. Adsorbants

Les adsorbants utilisés dans divers traitements doivent avoir les qualités suivantes:

- Haute capacité d'adsorption;
- Grande efficacité pour adsorber des substances de faible concentration;
- Sélectivité élevée;
- Aptitude à être facilement régénérés et utilisés de nouveau;
- Prix peu élevé.

Les principaux adsorbants employés dans l'industrie sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silices et les alumines activées dont les caractéristiques sont récapitulées dans le tableau II.1.

Tableau II.1. Caractéristiques des principaux adsorbants industriels
(Sun et Meunier, 2007).

Adsorbants	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	Talles des pores (nm)	porosité interne
Charbon actif	400 à 2000	1.0 à 4.0	0.4 à 0.8
Zéolithes	500 à 800	0.3 à 0.8	0.3 à 0.4
Gels de silice	600 à 800	2.0 à 5.0	0.4 à 0.5
Alumines activées	200 à 400	1.0 à 6.0	0.3 à 0.6

Dans notre travail, nous nous sommes intéressés aux matériaux argileux de types hydrotalcites. Dans le paragraphe suivant, sont données des généralités sur les hydroxydes doubles lamellaires.

II.7. Hydroxydes doubles lamellaires (HDLs)

Les hydroxydes doubles lamellaires sont classés parmi les matériaux argileux, ce sont des argiles anioniques, gonflantes, rares dans la nature mais, facilement synthétisables au laboratoire, et peuvent avoir les mêmes caractéristiques que les argiles cationiques (Caillere, 1982). Ces matériaux suscitent beaucoup d'intérêt et font l'objet de nombreuses recherches vu leur faible coût, leurs propriétés importantes d'échange anionique, de compaction, d'adsorption et de porosité, qui permettent d'envisager l'intercalation d'une grande variété d'anions organiques ou inorganiques et le piégeage ou l'immobilisation de diverses autres espèces chimiques (Lakraimi, 2000).

II.7.1. Description structurale des hydroxydes doubles lamellaires

La structure des hydroxydes doubles lamellaires s'apparente à celle de l'hydrotalcite naturelle $Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4(H_2O)$. Ces composés lamellaires bidimensionnels sont constitués d'empilements alternés de feuillets $M(OH)_2$ similaires à ceux de la Brucite $Mg(OH)_2$ (Figure II.2).

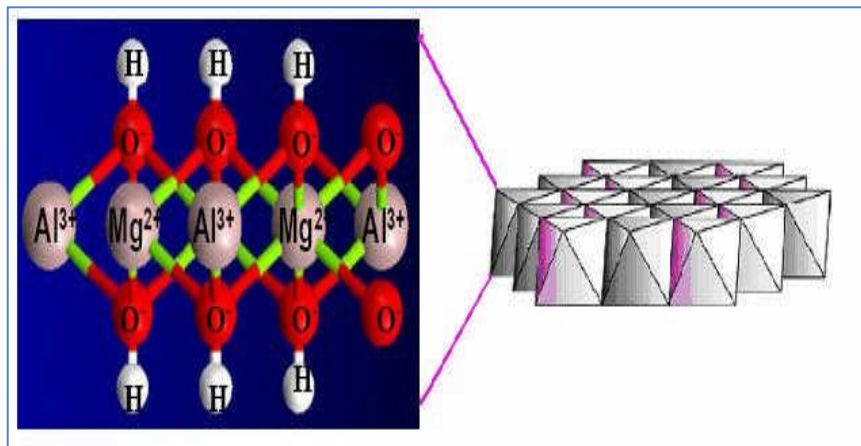


Figure II.2. Schéma de l'empilement dans le corps de la brucite. (Juan, 2006)

Où des métaux divalents et trivalents (M^{II} et M^{III}) sont déposés dans un plan médian d'une manière hexagonale où les groupements hydroxyles se positionnent de part et d'autre de ce plan pour former l'octaèdre des cations métalliques liés entre eux par des liaisons hydrogène et des arrêtes de façon coplanaire. L'ensemble des octaèdres forme pour sa part des couches hydroxylés ou ce que l'on appelle des feuillets compacts de charges positives induites par le taux de métaux divalents et trivalents (Figure II.3).

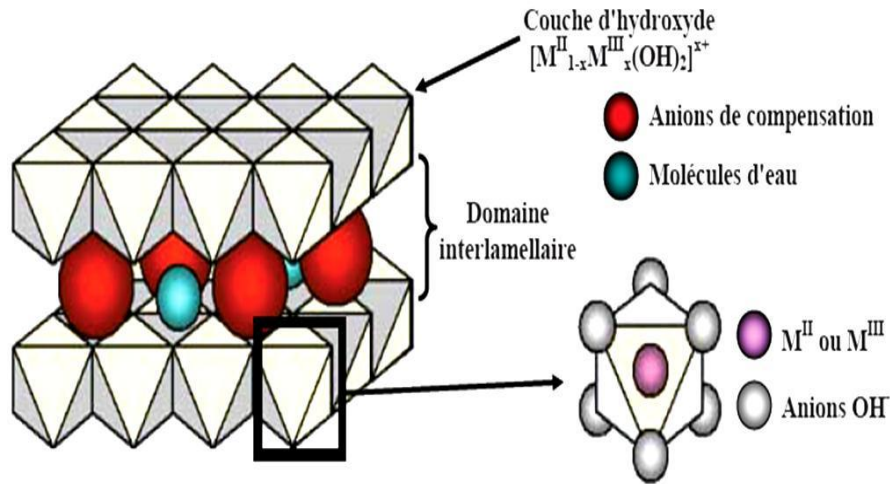
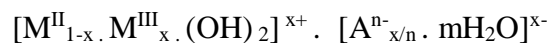


Figure II.3. Schéma de l'empilement dans l'hydroxyde double lamellaire

(Wang et al, 2004)

Afin d'assurer l'électroneutralité globale de l'hydrotalcite, les anions de compensation de charges négatives s'intercalent dans le domaine inter-lamellaire (entre les feuillet) (Roy, 2001), en plus de molécules d'eau dont le nombre varie en fonction des conditions de température du milieu et de la teneur en humidité de (Feron, 1994).

Les HDL se cristallisent généralement en symétrie rhomboédrique ou hexagonale et leur structure est définie par la formule générale suivante (Houry, 1999):



Où : M^{II} et M^{III} sont respectivement les cations divalents et trivalents;

- ✓ M^{II} : Zn^{+2} , Ni^{+2} , Co^{+2} , Fe^{+2} , Ca^{+2}
- ✓ M^{III} : Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Mn^{3+} , V^{3+} , Ga^{3+}

X : la densité de charge qui varie entre 0,2 et 0,33, elle est généralement proportionnelle au rapport molaire $[M^{II}] / ([M^{III}] + [M^{II}])$;

A^n : l'anion intercalé de nature simple.

Cette formulation montre clairement la structure des deux phases bien distinctes des hydroxydes doubles lamellaires: les feuillet $[M^{II}_{1-x} \cdot M^{III}_x \cdot (OH)_2]^{x+}$ et les inter-feuillet $[A^-$

$^{n-}_{x/n} \cdot y(\text{H}_2\text{O})]^{x-}$. La Figure. II.4, illustre la structure cristallographique d'un hydroxyde double lamellaire.

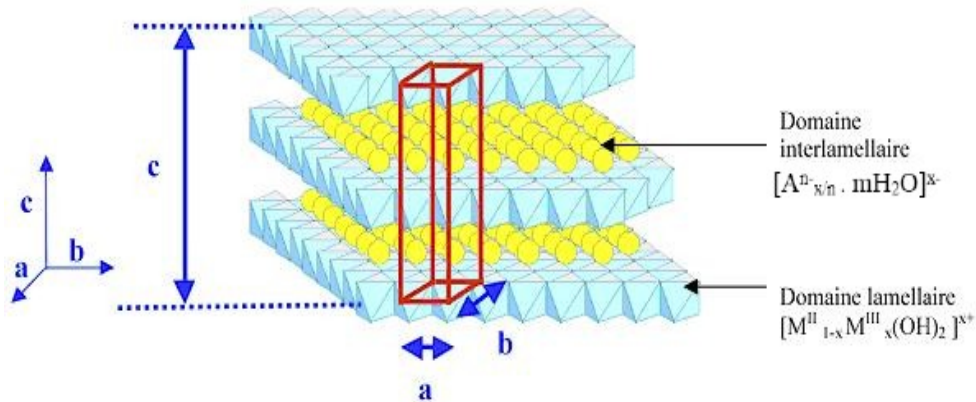


Figure II.4. Structure cristallographique d'un hydroxyde double lamellaire (Perrin, 2010)

a : distance Métal-Métal ; b : distance Métal-Oxygène ; c : 3 fois la distance inter feuillet

II.7.2. Propriétés des HDL

Les HDL ont des propriétés physico-chimiques et géométriques variables, qui dépendent de leur méthode de synthèse et des paramètres opératoires:

- Leur diversité dépend de la nature des cations métalliques divalents et trivalents utilisés, de leur rapport, des conditions de précipitation, ainsi que la nature de l'anion utilisé pour compenser la charge du feuillet.
- Les HDL ont la propriété du pouvoir de se régénérer après formation d'oxydes mixtes par la calcination. Si l'anion est détruit dans le domaine de température de calcination, il peut être remplacé par un autre anion. On parle alors, de l'effet de mémoire des HDL (Solin, 1996).

II.7.3. Applications des HDL

Un intérêt important est porté aux hydroxydes doubles lamellaires vu la multitude des domaines d'applications de ces derniers à savoir:

- **Précurseurs en catalyse:** Par activation thermique, les phases hydrotalcites forment des oxydes mixtes homogènes hautement dispersés en plus des propriétés basiques (Belloto, 1996), ces derniers sont très utilisés dans le domaine de la catalyse.

- **Applications médicales** : Grâce à leurs propriétés acido-basiques, les HDL sont utilisés comme médicament pour le traitement des sécrétions d'hyperacidité gastrique, et pour le soin des ulcères. L'hydrotalcite $Mg-Al-CO_3$ est utilisé comme agent antiacide, en régularisant le pH gastrique à une valeur optimale de 3 à 6 (Playle, 1974). De même la phase $[Mg-Al, Fe]$ s'est avérée très efficace pour la prévention et le traitement des carences en fer (Reichel, 1986).
- **Applications biochimiques**: Certains hydroxydes doubles lamellaires sont d'excellents agents de transport des molécules biochimiques telles que l'ADN ou l'ATP jusqu'à la cellule ciblée, cette dernière est ensuite libérée par simple dissolution de la phase d'hydroxyde double lamellaire.
- **Applications environnementales**: Les hydroxydes doubles lamellaires ont la capacité de piéger des espèces d'effluents chargées négativement par adsorption en surface et/ou par échange anionique. Cette aptitude à piéger des anions trouve son application dans le domaine de la dépollution des sols via le piégeage de molécules toxiques telles que les pesticides. L'efficacité de ces composés a été aussi montrée dans le traitement des eaux polluées par des anions nitrates, phosphates ou chromates (Hourri, 1998).

II.7.4. Méthodes de synthèse des HDLs

Les hydroxydes doubles lamellaires peuvent être synthétisés par deux voies différentes à savoir:

II.7.4.1. Voies directes

La synthèse par cette voie comporte les méthodes suivantes:

- ✓ La co-précipitation directe
- ✓ La méthode « Sel+Oxyde »
- ✓ La méthode « Sol-gel »
- ✓ La méthode Urée

II.7.4.2. Voies indirectes

La synthèse des HDL par la voie indirecte s'effectue par les méthodes suivantes:

- ✓ L'échange anionique
- ✓ La calcination – Reconstruction
- ✓ Le traitement hydrothermal ou la méthode hydrothermale

PARTIE 02
Expérimentation et résultats

Chapitre III

Synthèse et caractérisation des matériaux hydrotalcites

Mg-Al-CO₃ et

Mg-Al-500

III.1. Introduction

Nous avons choisi d'étudier l'hydrotalcite Mg-Al-CO₃ car, il est facile à synthétiser, non toxique et il présente des propriétés intéressantes d'échange anionique, d'adsorption et de porosité, qui permettent d'envisager l'intercalation d'une grande variété d'anions (inorganiques et bio-organiques) et le piégeage de diverses espèces chimiques et biochimiques.

Dans ce chapitre, est donnée la méthode de synthèse de Mg-Al-CO₃ et son produit calciné à 500 °C noté Mg-Al-500 et les résultats de la caractérisation des poudres synthétisées sont aussi donnés et discutés.

III.2. Synthèse des HDL (Mg-Al-CO₃ et Mg-Al-500)

La méthode adaptée pour la synthèse de l'hydrotalcite Mg-Al-CO₃ est la co-précipitation en milieu aqueux décrite par Drici, (2015). Le principe de cette méthode consiste à mélanger une solution (A) contenant les deux sels de métaux précurseurs (magnésium et aluminium) avec une solution (B) basique (NaOH et Na₂CO₃) tout en respectant les conditions expérimentales suivantes:

- Le rapport molaire Mg/Al égal à 2
- pH du mélange égal à 10
- Température du traitement hydrothermal égale à 80°C
- Le temps du traitement hydrothermal égal à 24 heures

La solution (A) de Mg²⁺ et Al³⁺ a été préparée par dissolution de quantités appropriées de chlorure de magnésium (MgCl₂) et de chlorure d'aluminium (AlCl₃) dans 100 ml d'eau distillée. Pour avoir la valeur du rapport molaire Mg²⁺/Al³⁺ de 2, les concentrations de ces solutions ont été prises égales à 1 mole et 0.5 mol /L respectivement pour les solutions de Mg²⁺ et Al³⁺.

De la même manière, est préparée la solution basique (B) qui est un mélange de solutions de concentrations 1 mol /L de soude et 2 mol/L de carbonates de sodium.

A un volume de 100 mL du mélange (Mg²⁺ + Al³⁺) est ajoutée goutte à goutte la solution de (NaOH + NaCO₃) sous une forte agitation jusqu'à la formation d'un gel dense et l'obtention du pH 10. Le montage expérimental de la synthèse de cet hydrotalcite est donné par la figure III.1.



Figure III.1. Montage expérimental de la préparation de l'HDL Mg-Al-CO₃ (Drici, 2015)

Le gel formé est soumis à un traitement hydrothermal à 80°C pendant 24h. Le précipité obtenu est lavé plusieurs fois à l'eau distillée puis filtré sous vide jusqu'à élimination totale des traces d'ions excédentaires tels que les ions Na⁺ et Cl⁻ (figure III.2).

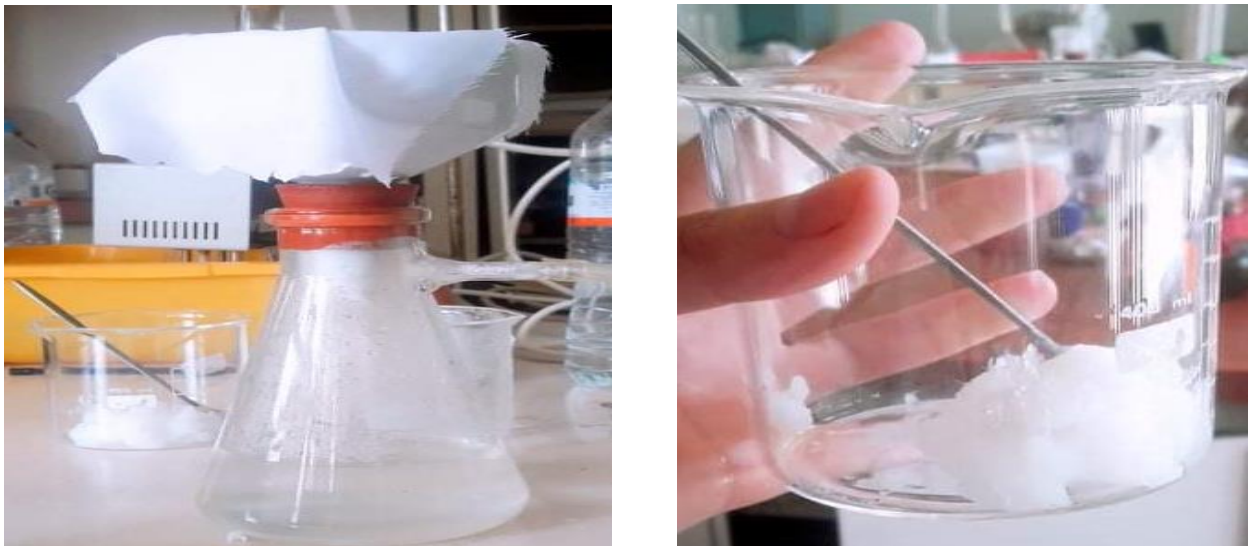


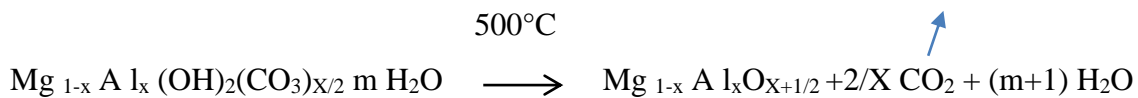
Figure III.2. Filtration sous vide et obtention de l'HDL sous forme de gel

Le composé obtenu est séché dans une étuve à 70°C pendant 24h, un solide est obtenu. L'HDL préparé est broyé et tamisé pour avoir une granulométrie uniforme (figure III.3).



Figure III.3. La poudre de l'HDL obtenue après broyage et tamisage

Une partie de la poudre obtenue est calcinée à 500°C dans un four à moufle pendant 4h pour améliorer les propriétés structurales et celles d'échange poreux. Le composé final noté Mg-Al-500 est obtenu selon la réaction suivante (Drici, 2015):



III.3. Caractérisation des HDL synthétisés

Les caractérisations morphologique par la spectroscopie électronique à balayage (MEB) et structurale par la spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (IRTF) et la détermination du pH de charge nulle ont été effectuées pour les deux HDL synthétisés.

III.3.1. Caractérisation 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. L'image du microscope utilisé pour l'analyse de nos échantillons est donnée par la figure III.4.



Figure III.4. Image du microscope électronique à balayage utilisé

La morphologie de surface des poudres de Mg-Al-CO₃ et Mg-Al-500 obtenue par analyse MEB est représentée par la figure III.5.

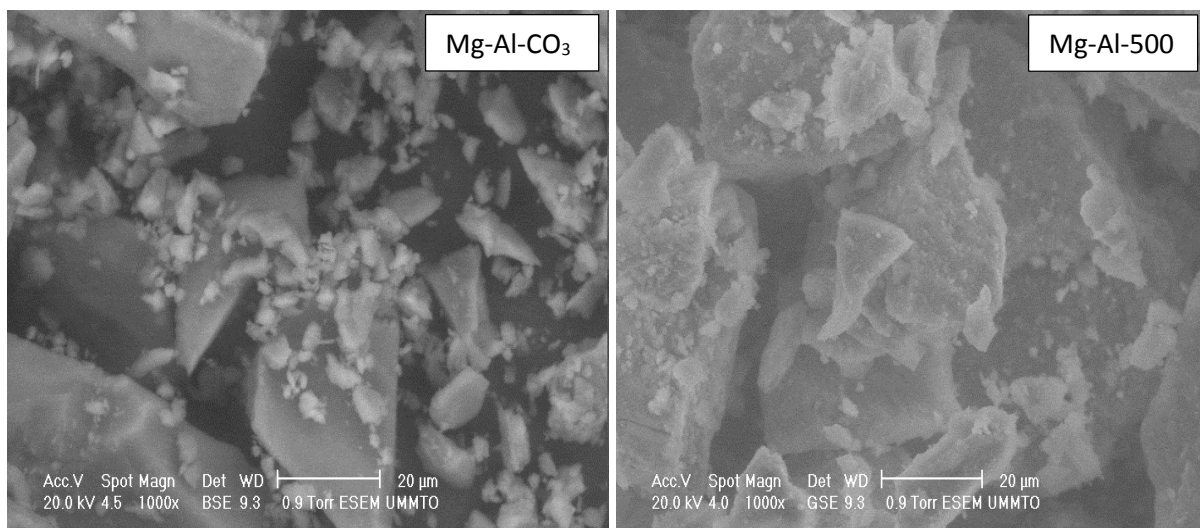


Figure III.5. Images MEB des poudres synthétisées

Sur la figure III.5, nous remarquons que la phase Mg-Al-CO₃ présente un mélange de particules sous forme de petits et de gros blocs présentant de différentes formes, avec la présence de quelques cristallites de formes non définies, ce qui signifie que la cristallisation de ce matériau prend des figures irrégulières. Le cliché MEB de la poudre de Mg-Al-500

obtenue après calcination montre une modification structurale de la surface poreuse, celle-ci présente est plus importante par rapport à l'hydrotalcite avant calcination.

III.3.2. Caractérisation IRTF

Les radiations infrarouges à transformée de Fourier (IRTF) se situent dans la partie du spectre électromagnétique comprise entre la région visible et celle des micro-ondes. On obtient ainsi un spectre de transmittance en fonction des longueurs d'onde. Les pics observés correspondent aux pourcentages de la quantité de lumière transmise pour des liaisons moléculaires dont celle-ci varie suivant l'environnement. L'identification de ces bandes d'absorption permet d'obtenir les fonctions chimiques présentes dans les produits analysés.

La technique d'échantillonnage dépend de la nature de l'échantillon. Dans notre cas, les échantillons sont des poudres, donc le principe consiste à préparer une pastille en mélangeant quelques milligrammes de bromure de potassium (KBr) avec de la poudre de l'adsorbant (0,1485g de KBr + 0,0015 g de la poudre), ce mélange est ensuite bien frictionné dans un mortier puis soumis à une presse sous vide (une pression de 60 à 80 bar est créée). La pastille ainsi obtenue est fixée délicatement sur un support et placée sur le trajet du faisceau infrarouge dont l'interaction avec la substance conduit à des états vibrationnels excités des molécules traduites par l'apparition des bandes d'absorption.

Nos deux échantillons HDL ont été caractérisés en utilisant un spectromètre IRTF de marque Affinity-1S, dans le domaine des nombres d'onde du moyen infrarouge, compris entre 400 et 4000 cm⁻¹. Les spectres IRTF obtenus sont représentés par la figure III.5.

Sur le spectre IRTF du matériau Mg-Al-CO₃, nous observons les principaux groupements moléculaires caractéristiques d'une phase d'hydroxyde double lamellaire (Drici, 2015):

- Les bandes situées aux environ de 3400 cm⁻¹ sont attribuées aux vibrations des groupements hydroxyles (ν_{OH}) de la couche pseudo-brucite incluant les molécules d'eau intercalées et adsorbées physiquement.
- L'anion carbonaté est représenté par la bande d'absorption intense située à 1350 cm⁻¹
- Les bandes d'adsorption inférieure à 800 cm⁻¹ caractérisent les vibrations métal-oxygène M-O-M.

Sur le spectre caractéristique de la phase Mg-Al-500, toutes les bandes situées en dessous de 1000 cm⁻¹ sont attribuées aux vibrations des groupements MgO. Une disparition

du pic caractéristique des vibrations des groupements hydroxyles (ν_{OH}) de la couche pseudo-brucite et les molécules d'eau ont été observées à 3400 cm^{-1} , due au traitement thermique à 500°C . Le pic observé à 1500 cm^{-1} est caractéristique des molécules du CO_2 de l'air adsorbée à la surface du matériau.

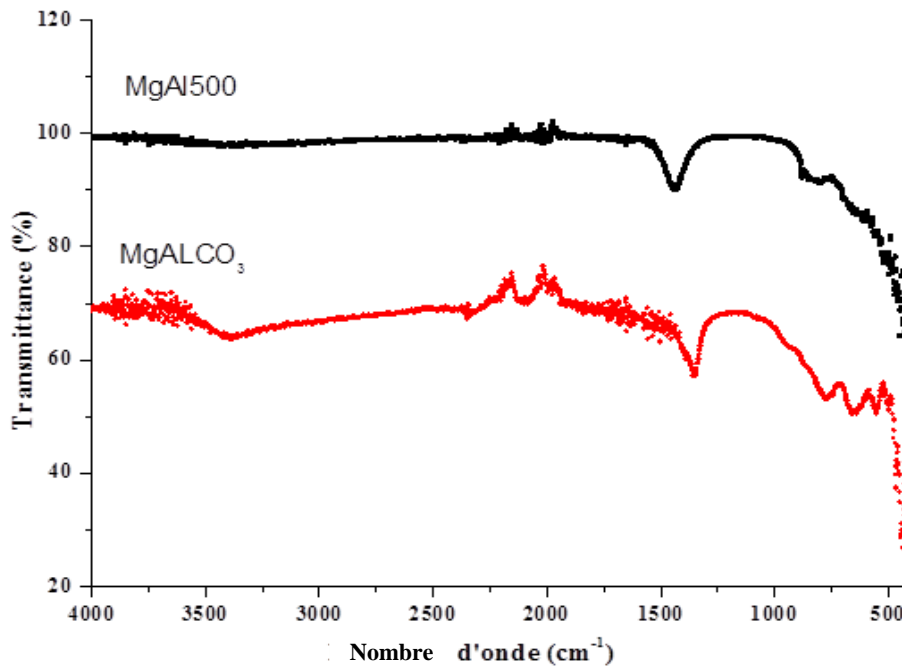


Figure III.5. Spectres IRTF des hydrotalcites Mg-Al-CO_3 et Mg-Al-500

III.3.3. pH de point de charge nulle (pH_{pcz})

Le pH du point isoélectrique, noté pH_{pcz} , correspond à la valeur du pH pour laquelle la charge nette de la surface de l'adsorbant est nulle. La méthode utilisée pour déterminer le pH_{pcz} de nos poudres est celle décrite par Jin et Row, (2005).

Cette méthode consiste à placer 50 ml de solution de NaCl 0.01M dans une série de flacons et ajuster le pH_i de chacune des solutions de manière à avoir des valeurs comprises entre 2 et 12, par addition des solutions du NaOH ou du HCl (0.1 M) selon le pH désiré. Une masse de 0.075g d'échantillon à caractériser est ensuite ajoutée à chaque flacon. Les suspensions obtenues, sont maintenues sous une agitation permanente à température ambiante pendant 24h. Le pH final (pH_f) est mesuré pour chaque suspension. La valeur du pH_{pcz} de l'adsorbant est le point d'intersection de la courbe ΔpH ($\text{pH}_i - \text{pH}_f$) en fonction de pH_i . Les

Chapitre III. Synthèse et caractérisation des matériaux hydrotalcites Mg-Al-CO₃ et Mg-Al-500

résultats de la détermination graphique du pH_{pzc} des adsorbants Mg-Al-CO₃ et Mg-Al-500 sont représentés respectivement par les figures III.6 et III.7.

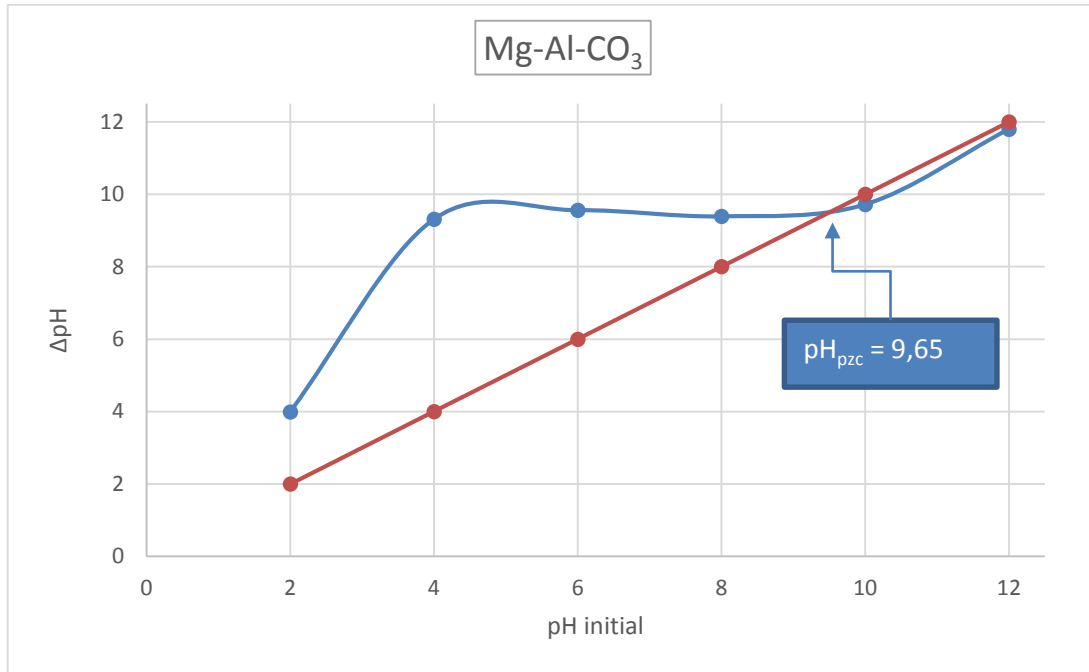


Figure III.6. pH de point de charge nulle de l'adsorbant Mg-Al-CO₃

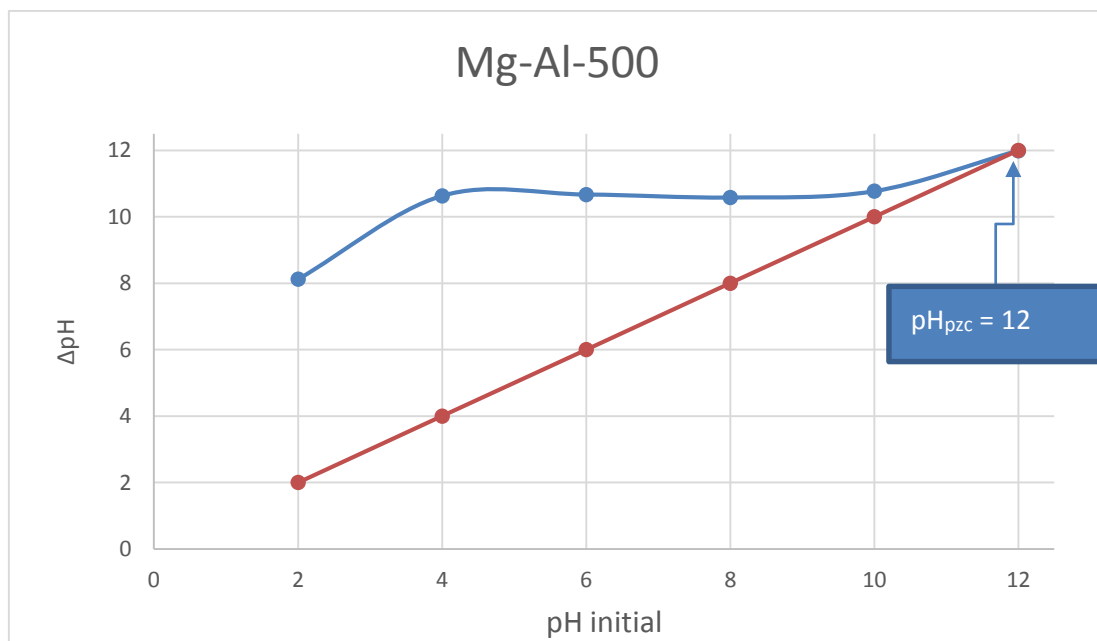


Figure III.6. pH de point de charge nulle de l'adsorbant Mg-Al-500

Chapitre III. Synthèse et caractérisation des matériaux hydrotalcites Mg-Al-CO₃ et Mg-Al-500

La valeur du pH de point de charge nulle obtenue graphiquement pour le matériau Mg-Al-CO₃ est 9,65 et celle du Mg-Al-500 est 12. Les surfaces des adsorbants sont légèrement acides et chargées positivement lorsque le pH de la solution est inférieur au pH_{pzc} et elles sont chargées négativement lorsque le pH de la solution est supérieur au pH_{pzc} . Ces résultats peuvent servir de données pour interpréter l'effet du pH sur le procédé d'adsorption.

Chapitre IV

**Etude de l'adsorption des composés
phénoliques sur les HDL**

Mg-Al-CO₃ et

Mg-Al-500

Chapitre VI. Etude de l'adsorption des composés phénoliques sur les HDL Mg-Al-CO₃ et Mg-Al-500

Les deux matériaux synthétisés Mg-Al-CO₃ et Mg-Al-500 ont été appliqués en tant qu'adsorbants des composés phénoliques de la margine d'olive. Dans ce chapitre, sont donnés les résultats des études: paramétrique, cinétique et thermodynamique du processus d'adsorption.

IV.1. Provenance et Prétraitement de la margine d'olive

La margine d'olive utilisée dans notre étude proviennent de la trituration des olives de la variété Chemlal, récoltés durant la campagne oléicole 2020/2021. Ces eaux de végétation sont obtenues selon le système d'extraction continu auprès d'une huilerie moderne qui se situe à Azazga.

Afin d'éliminer les matières grasses et solides, la margine d'olive a subi les opérations de prétraitement suivantes :

- Une filtration à l'aide d'une passoire et un tissu pour éliminer les restes de la pulpe et le grignon d'olive.
- Une centrifugation à 5000 tr/min pendant 10 minutes à l'aide d'une centrifugeuse pour éliminer les matières fines.
- Une décantation à l'aide d'une ampoule à décanter pour éliminer la matière grasse.

La margine prétraitée et homogénéisée est conservée au congélateur dans des bouteilles en plastiques à une température de -5°C jusqu'à son utilisation.

IV.2. Caractérisation de la margine d'olive

La caractérisation de la margine d'olive étudiée a été effectuée en déterminants les différents paramètres physico-chimiques suivants:

IV.2.1. Potentiel d'hydrogène (pH)

Le pH ou potentiel hydrogène et une mesure de l'activité chimique des ions H₃O⁺ dans une solution aqueuse. Cette grandeur permet de mesurer le caractère acide ou basique d'une solution aqueuse. Le pH des margines a été déterminé à l'aide d'un pH-mètre de marque HI2210 HANNA.

IV.2.2. Conductivité

La conductivité électrique est utilisée comme diagnostic de la salinité des solutions. Elle permet de mesurer la concentration en ions de la phase liquide d'un substrat, en utilisant la propriété d'une solution de conduire l'électricité proportionnellement à sa concentration en

Chapitre VI. Etude de l'adsorption des composés phénoliques sur les HDL Mg-Al-CO₃ et Mg-Al-500

ions. La conductivité électrique des margines étudiées est mesurée à l'aide d'un conductimètre de type W T W 82362 Weilheim et elle est exprimée en mS.cm⁻¹.

IV.2.3. Turbidité

La turbidité désigne la teneur d'une eau en particules en suspension qui la troublent. Ce paramètre se mesure en unité de turbidité néphalométriques (NTU) à l'aide d'un turbidimètre. La détermination de la turbidité de la margine a été effectuée à l'aide d'un turbidimètre de marque Eutech instrument Turbidimeter TN-100.

IV.2.4. Teneur en eau et en matière sèche

Les teneurs en eau et en matière sèche sont déterminées selon le protocole suivant:

Dans un bécher de masse M_0 sont introduites 20 mL de margines. Le bécher contenant la margine est pesé (masse M_1) et est ensuite introduit dans une étuve dont la température est fixée à 100 ± 3 °C jusqu'à obtention d'une masse constante notée M .

La teneur en matière sèche (MS) est calculée par la formule suivante:

$$MS = (M - M_0) * \frac{1000}{20} \text{ (g/L)}$$

MS : teneur en matière sèche.

M: masse des margines et du bécher, après séchage.

M_0 : masse du bécher vide

La teneur en eau ou l'humidité est déterminée par la relation suivante:

$$TE = \frac{(M_1 - M)}{(M_1 - M_0)} * 100 \text{ (%)}$$

TE : teneur en eau

$M_1 - M_0$: masse des margines fraîches.

Les résultats obtenus représentent la moyenne de 3 déterminations.

IV.2.5. Teneur en cendres et en matière volatile

La teneur en cendre représente la fraction minérale des margines. Cette teneur est obtenue selon le principe suivant:

Une capsule en porcelaine contenant la matière sèche préparée précédemment est portée dans un four à moufle dont la température est fixée à 600°C pendant 4 heures. Après

Chapitre VI. Etude de l'adsorption des composés phénoliques sur les HDL Mg-Al-CO₃ et Mg-Al-500

calcination complète, la capsule contenant les cendres est retirée du four et est portée ensuite dans un dessiccateur. La masse des cendres obtenue est notée M_c .

La teneur en cendres est calculée à partir de la relation suivante:

$$TC = M_c * \frac{1000}{20} \quad (\text{g/L})$$

TC : Teneur en cendre.

M_c : masse des cendres.

La teneur en matières volatiles (MV) est déterminée en faisant la différence entre la teneur en matière sèche et celle des cendres issues de la calcination. Elle est exprimée en g.L^{-1} .

$$MV = MS - TC \quad (\text{g/L})$$

IV.2.6. Teneur en composés phénoliques

Le dosage des composés phénoliques des margines est réalisé par la méthode colorimétrique de Gutfinger (1981) en utilisant le réactif de Folin-Ciocalteu.

En milieu alcalin, les composés phénoliques réduisent l'acide phosphomolybdique ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) et l'acide phosphotungstique ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) de réactif du Folin-Ciocalteu en un mélange bleu d'oxyde de tungstène (W_8O_{23}) et de molybdène (Mo_8O_{23}). L'intensité de la coloration bleu est proportionnelle à la concentration des composés phénoliques dans les margines.

Dans un tube contenant 0.5 mL de margines, sont ajoutés 10 mL d'eau distillée et 0,5 mL du réactif de Folin-ciocalteu. Après 3 mn de réaction, 1 mL d'une solution saturée de Na_2CO_3 est ajouté au mélange. La solution obtenue est bien agitée et est laissée à l'obscurité pendant 1 h jusqu'à apparition d'une coloration bleue. La densité optique de la solution est mesurée contre l'essai à blanc à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible à 750 nm. La teneur en composés phénoliques est déterminée à partir d'une courbe d'étalonnage obtenue en utilisant des solutions d'acide gallique à différentes concentrations (Figure IV.1).

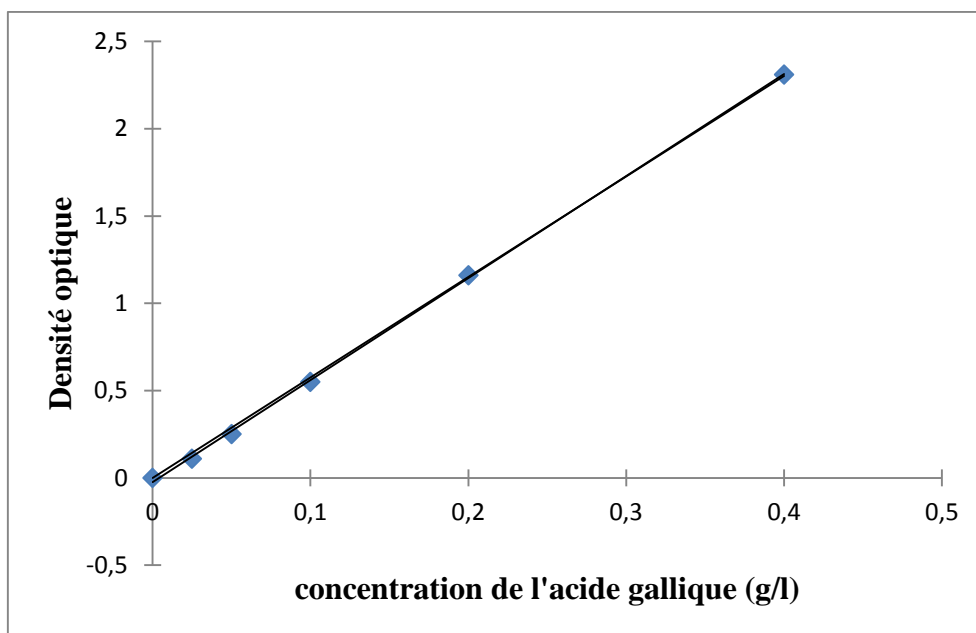


Figure IV.1. Courbe d'étalonnage de l'acide gallique

Les résultats de la caractérisation physico-chimique de la margine utilisée dans notre travail sont donnés dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1. Caractéristiques physico-chimiques de la margine d'olive

Paramètre	Valeur
pH	4.87
Conductivité (mS/cm)	09.50
Turbidité (NTU)	88.30
Teneur en eau (%)	94.62
Teneur en matière sèche (g/L)	53.50
Teneur en cendre (g/L)	23.00
Teneur en matière volatile (g/L)	30,50
Teneur en composés phénoliques (g/L)	4.20

Chapitre VI. Etude de l'adsorption des composés phénoliques sur les HDL Mg-Al-CO₃ et Mg-Al-500

L'analyse des résultats consignés dans le tableau IV.1 montre que la margine étudiée est acide (pH = 4,87). Cette valeur est proche de celles trouvées par plusieurs chercheurs (Iboukhoulef, 2014 ; Sebaoui et al, 2018 et Yahiaoui et al, 2020). Cette acidité est due essentiellement à la présence d'acides phénoliques et d'acides gras libres qui sont à l'origine de l'inhibition de l'activité des microorganismes responsables de l'autoépuration des eaux et la fertilisation des sols.

La margine étudiée présente une forte charge saline qui se traduit par la valeur de sa conductivité électrique enregistrée (09,50 mS/cm). Celle-ci serait liée à la richesse naturelle des olives en sels minéraux et particulièrement en chlorures de sodium.

Les résultats de caractérisation montrent aussi que notre effluent est riche en matière sèche (53,50g/L). La matière volatile représente 57 % de la Matière sèche ce qui confirme la nature organique de la margine étudiée.

La teneur de la margine en composés phénoliques est de 4,20 g/L. Celle-ci est proche de celle enregistrée par Yahiaoui et al, 2020. Ces composés phénoliques sont des substances toxiques pour l'écosystème, du fait de leur pouvoir antimicrobien important qui limite toute biodégradation naturelle pouvant entraîner une perturbation plus ou moins importante de ce dernier. Cependant, la récupération de ces composés à partir de la margine attire de plus en plus l'attention des chercheurs en vue de leur valorisation comme antioxydants naturels dans les industries: agroalimentaire, cosmétique et pharmacologique.

IV.3. Adsorption des composés phénoliques des margines sur Mg-Al-CO₃ et Mg-Al-500

Les expériences d'adsorption en mode batch des composés phénoliques de la margine sur les deux matériaux utilisés sont réalisées selon le mode opératoire suivant:

IV.3.1. Mode opératoire

Le volume de la margine utilisé au cours de chaque expérience est constant et est de 50 mL. La température de travail est celle ambiante (20±1°C). L'étude de l'effet de chaque paramètre sur l'adsorption des composés phénoliques sur chacun des deux matériaux cités précédemment est réalisée dans des béchers de capacité de 100 mL. Une masse donnée du substrat est ajoutée au 50 mL de margine, le tout est soumis à une agitation permanente (300 tr/min) pendant un temps de contact bien déterminé. Le mélange obtenu est centrifugé à l'aide d'une centrifugeuse à une vitesse de 5000 tr/min. La teneur en composés phénoliques du surnageant est déterminée par la méthode de Gutfinger (1981).

Le taux d'élimination des composés phénoliques est déterminé par la relation suivante:

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100$$

R : pourcentage d'élimination des composés phénoliques

C₀ : concentration initiale (g/L) de la margine en composés phénoliques (avant adsorption)

C_f : concentration finale (g/L) de la margine en composés phénoliques (après adsorption)

IV.3.2. Etudes paramétrique

Les paramètres pouvant influencer le procédé de l'adsorption à savoir la masse de l'adsorbant, le pH, la concentration initiale de l'adsorbat, le temps de contact et la température ont été étudiés pour les deux adsorbants utilisés.

IV.3.2.1. Effet de la masse des adsorbants

L'étude de l'effet de la masse des matériaux Mg-Al-CO₃ et Mg-Al-500 sur l'adsorption des composés phénoliques a été menée en faisant varier la masse de chacun entre 0,5 et 5g. Les paramètres maintenus constants sont: Vitesse de l'agitation = 300 tr/min; pH = pH de la margine (4,87); Temps de contact = 60 min; Température = température ambiante (22,5 °C). Les résultats obtenus sont illustrés par la figure IV.2.

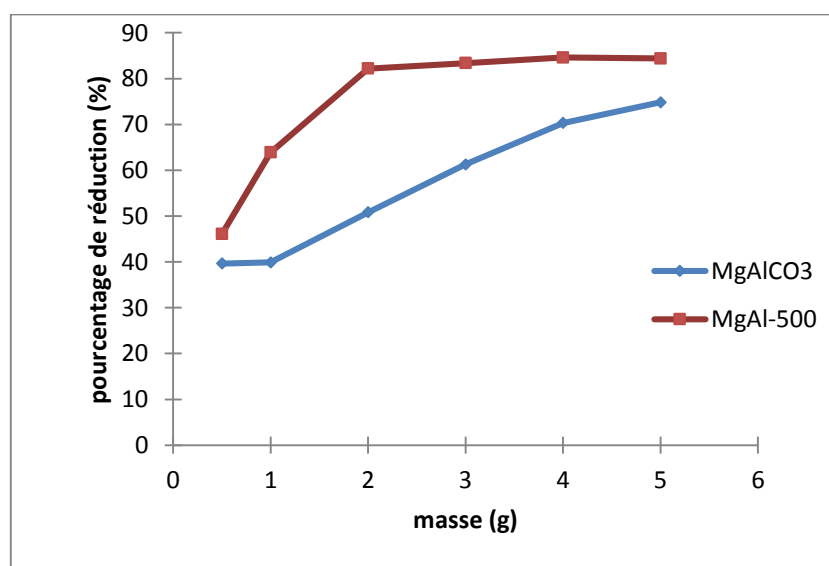


Figure IV.2. Effet de la masse des adsorbants sur les rendements de l'élimination des composés phénoliques

Chapitre VI. Etude de l'adsorption des composés phénoliques sur les HDL Mg-Al-CO₃ et Mg-Al-500

Sur la figure IV.2, nous observons une augmentation des rendements d'adsorption des composés phénoliques avec l'augmentation des doses utilisées pour les deux adsorbants étudiés. 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 des adsorbants. Les valeurs maximales du rendement d'adsorption sont 74,82 % et 84,60% respectivement, pour le Mg-Al-CO₃ et le Mg-Al-500. Ces valeurs sont obtenues en utilisant une masse de 5g de Mg-Al-CO₃ et une masse de 5g de Mg-Al-500. Au-delà de la masse de 3g, le rendement a diminué légèrement (83,75%) pour L'HDL calciné. 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.

Il est aussi observé que l'HDL calciné (Mg-Al-500) a donné toujours de meilleurs rendements d'adsorption par rapport à ceux trouvés en utilisant l'HDL non calciné. Par ailleurs, la calcination de l'HDL a fait augmenter la surface spécifique d'où il a acquiert une importante capacité d'adsorption.

IV.3.2.2. Effet du pH

L'adsorption des composés phénoliques sur les deux matériaux utilisés a été effectuée à différents pH (2 ; 3 ; 4.5 ; 7 ; 9 et 12) en maintenant les autres paramètres constants: vitesse d'agitation = 300 tr/min; temps de contact = 60 min; masse de l'adsorbant = 3 g; température = température ambiante (23 °C). Le pH de la solution a été ajusté avec une solution du HCl à 0,5N ou du NaOH à 0,5N selon la valeur désirée. Les résultats obtenus sont illustrés par la figure IV.3.

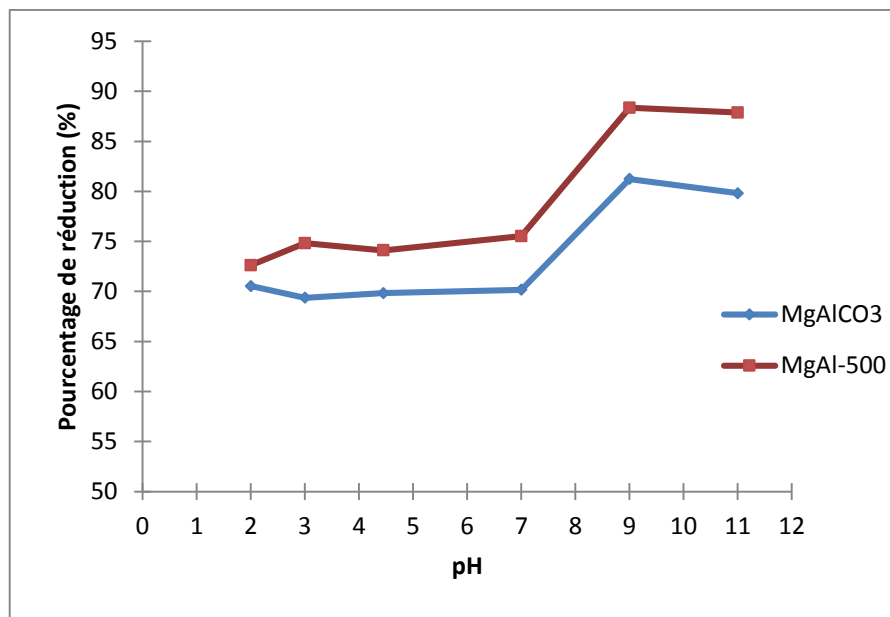


Figure IV.3. Effet du pH sur les rendements de l'élimination des composés phénoliques

Sur la figure IV.3, nous remarquons que la capacité d'adsorption des composés phénoliques sur les deux matériaux étudiés augmente avec le pH et elle est maximale à pH 9, les rendements d'adsorption obtenus dans ce cas sont 81,25 pour le Mg-Al-CO₃ et 88,36% pour le Mg-Al-500. A des pH supérieurs à 9, une diminution des rendements d'adsorption est observée pour les deux adsorbants. Ce résultat peut être expliqué par le fait qu'à des faibles valeurs du pH, la densité de charge positive est élevée à la surface des adsorbants, ce qui entraîne une compétition entre les composés phénoliques de la margine et les ions hydronium à la surface des adsorbants. Cependant, aux pH légèrement basiques (8 et 9), plus de sites de liaison sont libérés et il y a moins de concurrence des sites actifs entre l'ion hydronium et les composés phénoliques ce qui donne des meilleurs rendements d'adsorption. De plus, à des pH basiques (pH > 9) la densité de charge négative élevée à la surface des adsorbants engendre une forte force de répulsion entre les ions phénolates des composés phénoliques des margines et les adsorbants, ce qui diminue la capacité d'adsorption.

IV.3.2.3. Effet de la concentration initiale de la margine en composés phénoliques

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 3g de chaque adsorbant dans un volume de 50mL de margines à différentes concentrations en composés phénoliques (4,20; 0,84; 0,42; 0,21g/L) tout en maintenant l'agitation à 300 tr/min, la

Chapitre VI. Etude de l'adsorption des composés phénoliques sur les HDL Mg-Al-CO₃ et Mg-Al-500

température à 23°C pendant un temps de contact de 60 min. Les résultats obtenus pour les deux matériaux utilisés sont illustrés par la figure IV.4.

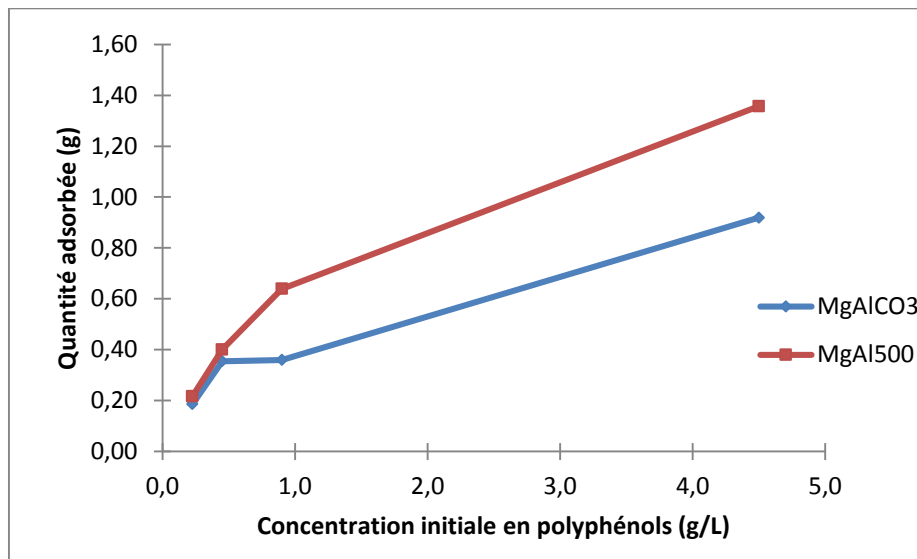


Figure IV.4. Effet de la concentration initiale en composés phénoliques sur la quantité adsorbée

Les résultats illustrés par la figure IV.4 montrent que les quantités de composés phénoliques adsorbées augmentent avec la concentration initiale en adsorbat pour les deux matériaux étudiés. Les meilleures capacités d'adsorption sont obtenues en utilisant une concentration de 4,2 g/L en composés phénoliques, celle-ci correspond à la concentration initiale (C_0) de la margine brute (sans dilution). Ce résultat peut être expliqué par le fait d'augmenter la concentration en adsorbat, la diffusion des molécules de ce dernier à travers l'adsorbant augmente, ce qui favorise l'adsorption.

IV.3.3. Etude cinétique de l'adsorption des composés phénoliques

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 3g d'adsorbant dans un volume de 50 mL de margine, en variant le temps entre 0 et 120 min, à une température de 25°C pour un pH de 9.0 et une agitation permanente de 300tr/min. Les résultats obtenus avec les deux adsorbants utilisés sont donnés par la figure IV.5.

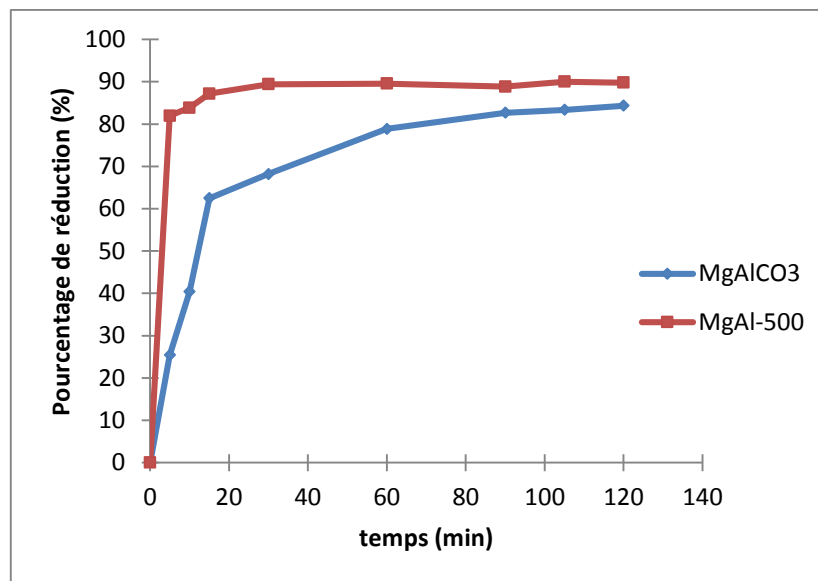


Figure IV.5. Effet du temps de contact sur les rendements d'élimination des composés phénoliques avec les deux adsorbants

Les résultats représentés dans la figure IV.5 montrent que l'adsorption des composés phénoliques sur les deux matériaux étudiés se produit en deux étapes. La première étape implique une adsorption rapide dans les premières minutes du contact causée par la disponibilité des sites d'adsorption, suivie par une élimination qui se poursuit pendant une période plus longue jusqu'à ce que l'équilibre d'adsorption soit atteint au environ de 90 min pour les deux adsorbants. Les rendements d'élimination obtenus à l'équilibre sont 82,5% et 90% respectivement, pour le Mg-Al-CO₃ et le Mg-Al-500.

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.

a. 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 :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 * (q_e - q_t) \tag{IV.1}$$

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 (IV.1), on obtient la forme linéaire de Lagergren:

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (IV.2)$$

Les courbes représentant la variation de $\ln (q_e - q_t)$ en fonction du temps t pour les deux adsorbants étudiés sont montrées par la figure IV.6. Les valeurs de k_1 et q_e sont déterminées respectivement à partir des pentes et des ordonnées à l'origine.

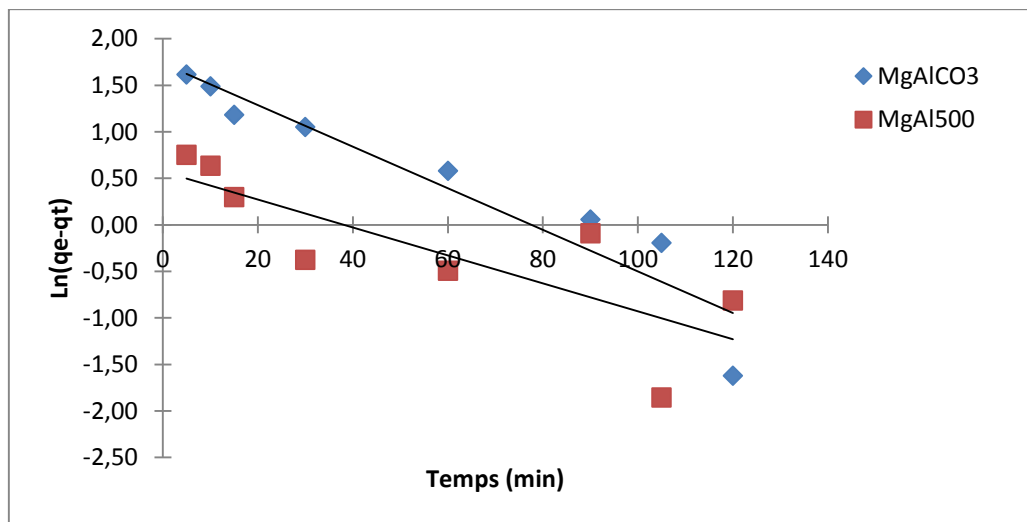


Figure IV.6. Tracés des formes linéaires du modèle cinétique de pseudo premier ordre pour les deux adsorbants

b. Modèle de pseudo second ordre

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:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 * (q_e - q_t)^2 \quad (IV.3)$$

Où q_e et q_t représentent respectivement la capacité 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 (IV.3), forme linéaire est donnée par l'équation suivante:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 * q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (IV.4)$$

Chapitre VI. Etude de l'adsorption des composés phénoliques sur les HDL Mg-Al-CO₃ et Mg-Al-500

Les graphes $\frac{t}{qt} = f(t)$ (figure IV.7) permettent de calculer à partir des pentes et des ordonnées à l'origine, respectivement, les valeurs de k_2 et q_e pour les deux matériaux étudiés.

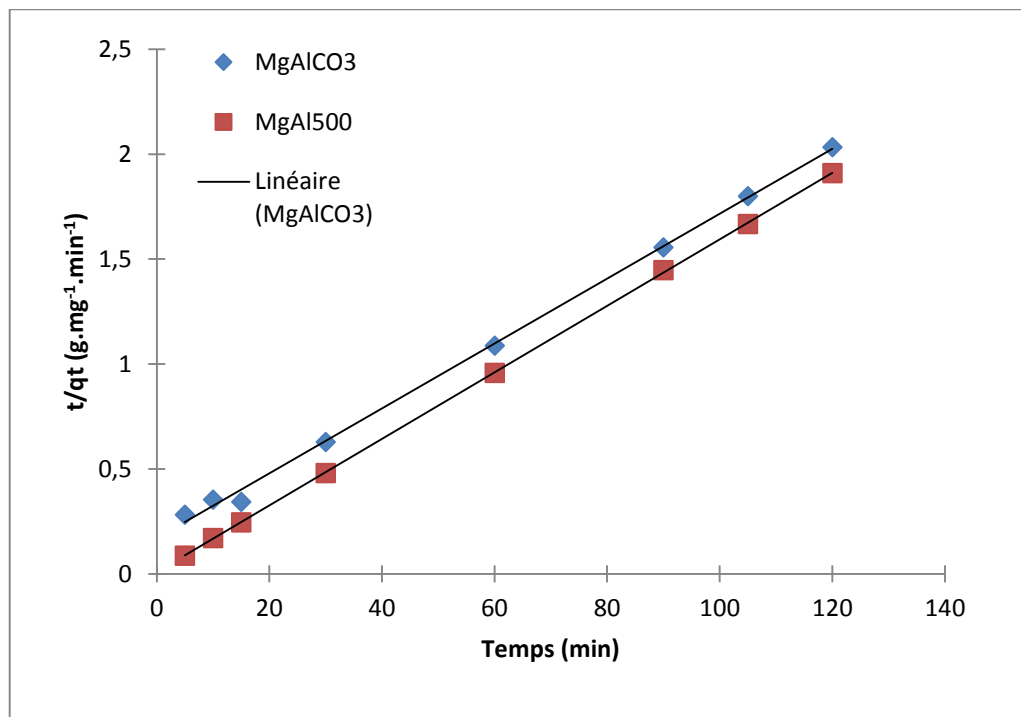


Figure IV.7. Tracés des formes linéaires du modèle cinétique de pseudo second ordre pour les deux adsorbants

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

Tableau IV.2. Paramètres cinétiques de l'adsorption des composés phénoliques sur les adsorbants Mg-Al-CO₃ et Mg-Al-500

	<i>Cinétique du premier ordre</i>			<i>Cinétique du second ordre</i>		
	k_1 (min ⁻¹)	q_e (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg.min)	q_e (mg/g)	R^2
MgAlCO₃	0,0514	54,29	0,899	0,0014	79,80	0,998
MgAl500	0,0345	62,89	0,654	0,0300	91,30	0,999

Au vu des résultats de ce tableau, il apparaît que les valeurs du coefficient R^2 obtenus avec le modèle de pseudo second ordre sont supérieures à 0,99 pour les deux adsorbants et dépassent de loin celles calculées avec le modèle de pseudo premier ordre. De plus, les

Chapitre VI. Etude de l'adsorption des composés phénoliques sur les HDL Mg-Al-CO₃ et Mg-Al-500

valeurs des quantités adsorbées à l'équilibre calculées par ce modèle (q_e)_{cal}, (79,80 % pour le Mg-Al-CO₃ et 91,30% pour le Mg-Al-500) sont comparables aux valeurs des capacités d'adsorption déterminées expérimentalement (q_e)_{exp} (82,50% pour le Mg-Al-CO₃ et 90,00% pour le MgAl500). Ces constatations, nous permettent de dire que le processus d'adsorption des composés phénoliques sur les deux matériaux adsorbants étudiés suit une cinétique de pseudo second ordre. Ainsi, la quantité adsorbée à l'équilibre ne dépend que de la concentration initiale en adsorbat.

IV.3.4. Etude thermodynamique

L'étude de l'influence de la température sur l'adsorption des composés phénoliques sur les deux matériaux adsorbants 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:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (\text{IV.5})$$

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

$$\ln K_C = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R} * \frac{1}{T} \quad (\text{IV.6})$$

Où R représente la constante des gaz parfaits (8.314 J. mole⁻¹. 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 $1/T$ (figure IV.8) nous donne une droite de pente $-\Delta H^\circ / R$ et une ordonnée à l'origine $\Delta S^\circ / R$, 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 IV.5.

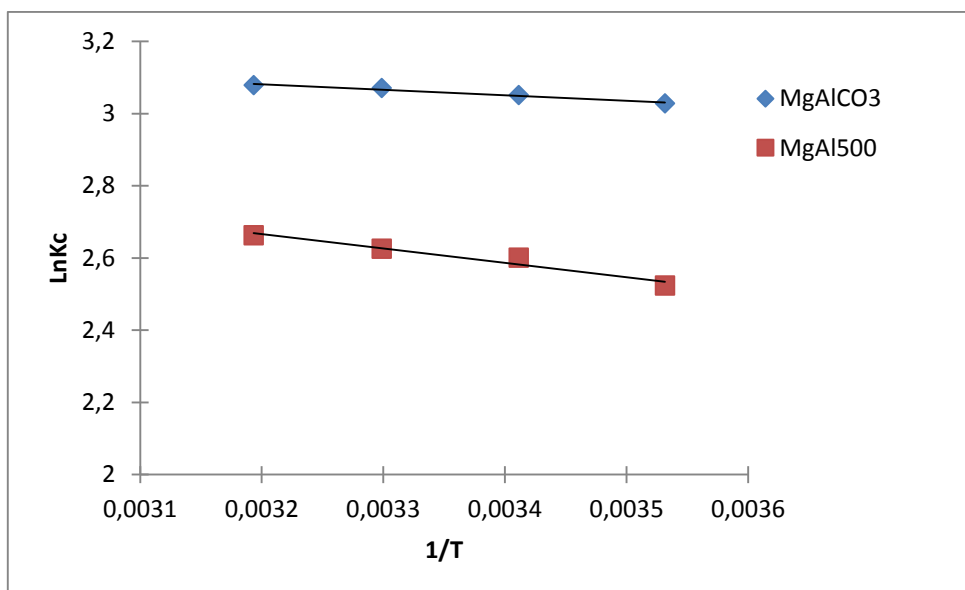


Figure IV.8. Tracés de l'équation de Van't Hoff pour les deux adsorbants étudiés

Les résultats de calcul des paramètres thermodynamiques (ΔG° , ΔH° et ΔS°) de l'adsorption des composés phénoliques sur les deux adsorbants utilisés sont regroupés dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption des composés phénoliques sur les deux adsorbants

Adsorbant	T (K)	ΔG° (KJ/mol)	ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (J/mol)
MgAlCO ₃	283,15	-7,14	1,26	29,66
	293,15	-7,43		
	303,15	-7,73		
	313,15	-8,03		
MgAl500	283,15	-5,96	3,30	32,71
	293,15	-6,30		
	303,15	-6,62		
	313,15	-6,94		

Chapitre VI. Etude de l'adsorption des composés phénoliques sur les HDL Mg-Al-CO₃ et Mg-Al-500

Les valeurs positives de l'enthalpie standard (ΔH^0) montrent que le processus d'adsorption des composés phénoliques sur les deux adsorbants est endothermique. Ces valeurs sont inférieures 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 des forces de Wan der Waals de faibles énergies.

Les valeurs négatives de l'enthalpie libre (ΔG^0) pour les différentes températures étudiées indiquent que le processus de fixation des composés phénoliques sur les deux adsorbants est spontanée. La diminution de cette énergie (ΔG^0) avec l'augmentation de la température signifie que l'adsorption est moins efficace à basses températures.

Les valeurs positives de l'entropie standard (ΔS^0) obtenues pour les deux adsorbants montre l'affinité de ces adsorbants vis-à-vis des composés phénoliques.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce mémoire, nous avons étudié l'adsorption des composés phénoliques de la margine d'olive qui constitue un réel danger pour l'environnement, en utilisant comme adsorbants deux matériaux argileux de type hydrotalcite (Mg-Al-CO₃ et Mg-Al-500). Ces deux matériaux ont été synthétisés au niveau du laboratoire par une méthode simple et moins coûteuse. Une étude paramétrique a été menée afin de déterminer les meilleures conditions de travail. Les études cinétiques et thermodynamiques du processus d'adsorption ont été aussi réalisées.

La synthèse de l'hydroxyde double lamellaire Mg-Al-CO₃ a été effectuée par la méthode de la co-précipitation hydrothermale à partir des sels de chlorures de magnésium et d'aluminium à pH 10, en utilisant un rapport molaire Mg²⁺ / Al³⁺ de 2. Le précipité résultant de la co-précipitation a subi un traitement hydrothermal à 70 °C.

La phase hydrotalcite Mg-Al-500 a été obtenue par la calcination de la phase de départ Mg-Al-CO₃ à 500 °C.

Les résultats de la caractérisation MEB et IRTF des poudres synthétisées, ont montré que celles-ci présentent des morphologies et des structures similaires à celles des hydroxydes doubles lamellaires portées déjà dans les anciennes bibliographies.

Avant de procéder au traitement de la margine d'olive par adsorption, celle-ci a subi un prétraitement et une caractérisation physico-chimique. Les résultats de la caractérisation ont montrés que notre effluent est acide, et présente un pH de 4,87 et qu'il contient une quantité élevée en composés phénoliques (4,2 g/L) par rapport aux quantités de margines issues d'autres régions.

Les résultats de l'étude paramétrique de l'adsorption des composés phénoliques sur les deux substrats ont montré que les meilleurs taux d'élimination (82,5% et 90% pour le Mg-Al-CO₃ et le Mg-Al-500 respectivement) ont été obtenus en travaillant à pH basique de 9 pendant un temps de contact de 90min, à température ambiante (25°C), en utilisant une masse de 3g d'adsorbant. L'étude de l'effet de la teneur en adsorbat sur le processus d'adsorption a révélé que la meilleure rétention a été obtenue en travaillant directement avec la margine brute (sans dilution).

L'application des modèles cinétiques du pseudo premier et du pseudo second ordre a montré que le processus d'adsorption des composés phénoliques sur les deux matériaux adsorbants étudiés suit une cinétique du pseudo second ordre et la quantité adsorbée à l'équilibre ne dépend que de la concentration initiale de l'adsorbat.

Conclusion générale

L'étude thermodynamique a montré que l'adsorption des composés phénoliques sur les deux matériaux utilisés est endothermique et est de type physique vu les valeurs positives et inférieures à 20 KJ/mol de l'enthalpie standard (ΔH^0). Les valeurs négatives de l'enthalpie libre (ΔG^0) révèlent que le processus d'adsorption est spontané et les valeurs positives de l'entropie standard (ΔS^0) obtenues pour les deux adsorbants montrent l'affinité de ces derniers vis-à-vis des composés phénoliques.

Comparativement à l'hydrotalcite Mg-Al- CO_3 , sans produit calciné à 500°C Mg-Al-500 a donné des meilleurs taux d'élimination des composés phénoliques, en raison de sa surface poreuse importante, qui est développée lors du traitement thermique.

Au vu des résultats obtenus, l'exploitation des matériaux HDLs dans le traitement de la margine d'olive par adsorption s'avère une solution prometteuse et peut constituer une alternative à l'utilisation des matériaux onéreux tels que les charbons actifs.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- Abichou, M., Ben rouina, B., Taamallah, H et Gargouri, K. (2003). Essais de valorisation des margines par épandage en oliveraies. *Revue Ezzaitouna*. 9 (1 et 2).
- Achak, M., Hafidi, A., Ouazzani, N., Sayadi, S., Mandia, L. (2009). Low cost biosorbent “banana peel” for the removal of phenolic compounds from olive mill wastewater: Kinetic and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*. 166, 117-125.
- Aissam, H. (2003). Etude de la biodégradation des effluents des huileries (margines) et leur valorisation par production de l'enzyme tannase. Thèse de doctorat. Université Sidi Mohamed ben abdellah (Maroc).
- Aissam, H., Errachidi, F., Merzouki, M et Benlemlih, M. (2002). Identification des levures isolées des margines et étude de leur activité catalase. *Cahiers de l'Association Scientifique Européenne pour l'Eau et la Santé*. 7, 23-30.
- Alther, G.R. (2004). Some practical observations on the use of bentonite. *Environmental and Engineering Geoscience*. 10 (4), 347-359.
- Aly, A.A., Hasan, Y.N.Y., Al-Farraj, A.S. (2014). Olive mill wastewater treatment using a simple zeolite-based low-cost method. *Journal of Environmental Management*. 145, 341-348.
- Annaki, A., Chaouch, M et Rafiq, M. (1999). Influence de la durée du stockage des olives sur l'évolution de la composition des margines. *L'eau. L'industrie. Les nuisances*. 218, 24-28.
- Belaid, C., Kallel, M., Elleuch, B. (2002). Identification de nouveaux composés phénoliques présents dans les rejets liquides d'huileries d'olive (margines). *Déchets sciences & technique*, 27, 30-34.
- Belloto, M., Rebours, B., Clause, O., Lynch, J., Bazin, D., Elkaïm, E. J. (1996). *Phys. Chem*. 100. 8535.
- Bouayed, J., Rammal, H., Younos, C., Dicho, A., Soulimani, R. (2008). Caractérisation et bio-évaluation des polyphénols: nouveaux domaines d'application en santé et nutrition. *Phytothérapie*. 6 : 71–74.
- Bouchemal, F et Achour, S. (2007). Essais d'adsorption de la Tyrosine sur charbon actif en poudre et en grain (laboratoire de recherche en hydraulique souterraine et de surface. *Laryss Journal* n° 6, 81-89.
- Caillere, S., Henin, S., Rautreau, M. (1982). *Minéralogie des argiles*, tome 1 Masson. Paris
- Cardot, C. (1999). *Génie de l'environnement, les traitements de l'eau procédés physico-chimiques et biologiques, cours et problèmes résolus* ». Edition Ellipses.

Références bibliographiques

De Roy, A., Forano, C., Besse, J.P. V. (2001). Rives, editor, Layered Double Hydroxydes: present and Future, Nova Science Publishers, New York.

Drici, N. (2015). Hydroxydes doubles lamellaires, synthèse, caractérisation et propriétés. Matériaux. Université Sorbonne Paris Cité. Français. NNT : 2015USPCD007.

Edeline F. (1992). L'épuration physico-chimique des eaux: théorie et technologie. Edition Cebedoc, Lavoisier.

Fenice, M., Giovannozzi Sermanni, G., Federici, F et D'Annibale, A. (2003). Submerged and solid-state production of laccase and Mn-peroxidase by *Panustigrinus* on olive mill wastewater-based media. *J Biotechnol.* 100 (1), 77-85.

Fernon, V. (1994).Thèse de l'Université d'Orléans.

Filaha Innove, (2009). 1^{er} forum méditerranéen de l'oléiculture.

Garcia-Araya, JF., Beltran, FJ., Alvarez, P., Masa, FJ. (2003), Activated carbon adsorption of some phenolic compounds present in agro-industrial wastewater- Adsorption.

Gutfinger F. (1981). Polyphenols in Olive Oils. *JAOCS.* 58, 966 – 968.

Hamdi, M et Ellouz, P. (1993). Treatment of detoxified olive mill wastewater's by anaerobic filter and aerobic fluidized bed processes. *Environ. Technol.*14, 183-188.

Houri, B., Legrouri, A., Barroug, A., Forano, C. And Besse, J.P. J (1999). *Chim. phys.* 96. 455 – 463.

Iboukhoulef, H. (2014).Traitement des margines des huileries d'olive par les procédés d'oxydation avancée basés sur le système Fenton-Like (H₂O₂/Cu).Thèse de doctorat de l'université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou. Algérie.

Jelly, M. et Lurgi. (1997). Le charbon actif en grain dans le traitement des eaux résiduaires et des eaux potables et sa régénération. *Information chimique* n° 166.

Jin, Y., Row, KH. (2005) *Korean Journal of Chemical Engineering.*

Lakraimi, M., Legrouri, A., Barroug, A., DeRoy, A. And Besse, J. P., Mater, J. (2000). *Chem*, 10 1007-1011.

Lemlikchi, W., Sharrock, P., Mecherri, M.O., Fiallo, M., Nzihou, A. (2013). Reaction of calcium phosphate with textile dyes for purification of wastewaters. *Desal. Wat. Treat.* 51. 1-5.

Martin, A., Borja, R., Garcia, I et Fiestas, J.A. (1991). Kinetics of methane production from olive mill wastewater. *Process. Biochem.*26, 101-107.

Mebirouk, M., (2002). Rejets des huileries, Développement d'un procédé intégré pour la biodégradation des polyphénols dans la margine. *CMPP News*, n°11.

Références bibliographiques

- Mekki, A., Dhouib, A., Sayadi, S. (2007). Polyphenols dynamics and phytotoxicity in a soil amended by olive mill wastewaters. *Journal of Environmental Management*. 84, 134–140.
- Minh, D.P., Sebei, H., Nzihou, A., Sharrock, P. (2012). Apatitic calcium phosphates: synthesis, characterization and reactivity in the removal of lead (II) from aqueous solution. *Chem. Engineering*. 198/199, 180-190.
- Nefzaoui, A. (1987). Contribution à la rentabilité de l'oléiculture par la valorisation optimale des sous-produits. Séminaire sur l'économie de l'olivier. Tnis.
- Nefzaoui, A. (1991). Contribution à la rentabilité de l'oléiculture par une valorisation optimale des sous-produits. *Options méditerranéens*. 153-173.
- Oukili, O., Chaouch, M., Rafiq, M., Hadji, M., Hamdi M., Benlemlih, M. (2001). Bleaching of olive mill wastewater by clay in the presence of hydrogen peroxyde. *Ann. Chim. Sci. Mat.* 26, 45-53.
- Paredes, C., Cegarra, J., Bernal, M.P et Roig, A. (2005). Influence of olive mill wastewater in composting and impact of the compost on a Swiss chard crop and soil properties. *Environment International*. 31, 305-312.
- Perrin, L., Bourgois, J. et Laforest, V. (2010), Colloque Eau, Déchets et Développement Durable, [Alexandrie, Egypte]. (28 – 31)
- Playle, A.C., Gunning S.R. and Liewellyn, A.F. (1974) *Pharma. Acta. Helv.* 49.298.
- Ranalli, A. (1991a). The effluent from olive mills: Proposals for re-use and purification with reference to Italian legislation. *Olivae*. 38, 19-34.
- Ranalli, G., Alfano, G., Bahammi, M., Belli, C., Lustrato, G. (2003). Gestion des sous-produits de la filière oléicole au Maroc. 56 - 78.
- Reichel, W.T. (1986), *Chem Tech*, 16(1), 58.
- Riaz, Q. et Abdul Hameed, R. (2002). A study of adsorption of phenol by activated carbon from aqueous solutions. *Turk J Chem*. 26,pp.357-361.
- Robel, L. (1989). Opération unitaire (Adsorption). *Technique d'ingénieur*; J2. J2730.
- Roig, A., Cayuela, M.L., Sanchez-Monedero, M. A. (2006). An overview on olive mill wastes and their valorization methods. *Waste management* 26, 960-969.
- Santi, C.A., Cortes, S., D'Acqui, L.P., Sparvoli, E., Pushparaj, B. (2008). Reduction of organic pollutants in Olive Mill Wastewater by using different mineral substrates as adsorbents. *Bioresource Technology*. 99, 1945-1951.
- Sebaoui, O. (2018). Modélisation et optimisation de l'extraction de la pectine à partir du zeste de citron et de son utilisation dans l'encapsulation des composés phénoliques des

Références bibliographiques

marges de l'industrie oléicole. Thèse de doctorat de l'université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou. Algérie.

Solin, S. A., Hines, D. R., Seidler G. T. and Treacy, M. M. J., J. (1996). *Phys. Chem. Solids*, 57.1043.

Sierra, J., Martí, E., Garau, A.M et Cruañas, R. (2007). Effects of the agronomic use of olive oil mill wastewater: Field experiment. *Science of the Total Environment*. 378, 90–94.

Sun, L.M et Meunier, F. (2007). Adsorption: aspects théoriques. *Techniques de l'ingénieur*, J 2 730.

Vitolo, S., Petarca, L., Bresc, B. I. (1999). Treatment of olive oil industry wastes. *Bioresource technologie*.67, 129-137.

Wang, J., Kalinichev, A.G., Kirkpatrick, R.J. (2004). Molecular modeling of water structure in nanopores between brucite (001) surfaces. *Geo-chimica et Cosmo-chimica acta* 68, 3351– 3365.

Yahiaoui, N., Kadi, H., Moussaoui, R., Sebaoui, O. et Fiallo, M. (2020). Treatment and valorization of olive mill wastewater by hydroxyapatite co-precipitation using experimental design.195, 232–239.

Résumé

L'objectif de ce travail est de réduire la teneur en composés phénoliques de la margine d'olive qui constitue un réel problème environnemental, par le procédé d'adsorption sur deux matériaux hydrotalcites doubles lamellaires Mg-Al-CO₃ et Mg-Al-500. Ces deux composés ont été synthétisés par la méthode de la co-précipitation hydrothermale et caractérisés par MEB et IR.

Les résultats de l'étude paramétrique de l'adsorption des composés phénoliques sur les deux substrats ont montré que les meilleurs taux d'élimination (82,5% et 90% respectivement, pour le Mg-Al-CO₃ et le Mg-Al-500) ont été obtenus en travaillant à pH basique (pH=9) pendant un temps de contact de 90 min, à température ambiante (25°C), en utilisant une masse de 3g d'adsorbant.

L'étude cinétique a montré que le processus d'adsorption des composés phénoliques sur les deux matériaux adsorbants étudiés suit une cinétique de pseudo second ordre.

L'étude thermodynamique a révélé que l'adsorption des composés phénoliques sur les deux matériaux hydrotalcite est spontanée, endothermique et de type physique.

L'utilisation de ces deux composés comme matériaux fixateurs des composés phénoliques de la margine d'olive par le procédé d'adsorption est très pratique.

Mots clés: Margine, composés phénoliques, adsorption et hydrotalcite double lamellaire.

Abstract

The aim of this study is to reduce the content of phenolic compounds in olive mill wastewater which is a real environmental problem, by the adsorption process on two double lamellar hydrotalcite materials Mg-Al-CO₃ and Mg-Al-500. These compounds were synthesized by hydrothermal co-precipitation method and characterized by SEM and IR.

The results of the parametric study of the phenolic compounds adsorption on the two substrates showed that the best removal rates (82.5% and 90% respectively, for Mg-Al-CO₃ and Mg-Al-500) were obtained by working at basic pH (pH=9) for a contact time of 90 min, at room temperature (25°C), using a mass of 3g of adsorbent.

The kinetic study showed that the adsorption process of phenolic compounds on the two studied adsorbent materials follows the pseudo second order kinetics.

The thermodynamic study revealed that the adsorption of phenolic compounds on the two hydrotalcite materials is spontaneous, endothermic and physical type.

Key words: olive mill wastewater, phenolic compounds, adsorption and double lamellar hydrotalcite.