

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMERRI, TIZI-OUZOU
FACULTÉ DES SCIENCES
DÉPARTEMENT DE CHIMIE



THÈSE DE DOCTORAT EN SCIENCES

Filière : Chimie

Spécialité: Chimie de l'environnement

Présentée par :

Lateb Yacine

Sujet :

Traitement de la margine d'olives par des procédés innovants de filtration et de coagulation-floculation

Soutenue le 13/10/2024 devant le jury d'examen composé de :

M. Metahri Mohammed Saïd	MCA	UMMTO	Président
M. Moussaoui Ramdane	Professeur	UMMTO	Directeur de thèse
M. Elias Abdelhamid	Professeur	UMMTO	Co-Directeur de thèse
M. Mouffok Benali	Professeur	U.S.B.A.	Examineur
M. Yahiaoui Idris	Professeur	U. Bejaia	Examineur
Mme Ait Ahmed Nadia	Professeure	U. Bejaia	Examinatrice

Année universitaire : 2023/2024

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au sein du Laboratoire de Chimie Appliquée et Génie Chimique (LCAGC) de l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.

*Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude à mon directeur de thèse, le Professeur **Moussaoui Ramdane** et à mon co-directeur de thèse, le Professeur **Elias Abdelhamid**, pour leurs précieux conseils, leur disponibilité et leur soutien indéfectible tout au long de ces années de recherche.*

*Je remercie très sincèrement M. **Metahri Mohammed Saïd**, Maître de Conférences classe A à l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de soutenance de ma thèse.*

*Mes remerciements s'adressent également à M. **Mouffok Benali**, Professeur à l'Université Djilali Liabes de Sidi-Bel-Abbès, à Mme **Ait Ahmed Nadia** et M. **Yahiaoui Idris**, Professeurs à l'université Abderrahmane Mira de Béjaïa pour avoir accepté de juger ce travail.*

Que tous ceux qui ont contribué à ma formation et à la réalisation de ce travail soient assurés de ma gratitude.

Je souhaite exprimer ma reconnaissance à ma famille pour tous les efforts consentis durant ce long processus.

A

ma femme « Yasmina »

et

mes deux filles « Anais » et « Ines »

Tables des matières

Résumé	i
Abstract	ii
Liste des figures et des tableaux	iii
Liste des abréviations	iv

Introduction générale	1
-----------------------	---

Première partie - Etude bibliographique

Chapitre 1. Données sur la margine d'olives

1. Situation de l'oléiculture	3
2. Caractéristiques physico-chimiques des margines	3
3. Composés phénoliques des margines	5
4. La margine et l'environnement	5
5. Procédés de traitement des margines	6
5.1. Procédés physiques	6
5.1.1. Traitements thermiques	7
5.1.2. Techniques membranaires	7
5.2. Procédés chimiques	8
5.2.1. Coagulation-floculation	8
5.2.2. Adsorption	8
5.2.3. Procédés d'oxydation avancée	9
5.3. Procédés biologiques	9
6. Valorisation des margines	10
Références bibliographiques	12

Chapitre 2. Traitement de la margine d'olives par coagulation-floculation

1. Les colloïdes	16
2. Stabilité des suspensions colloïdales	16
2.1. Interactions électrostatiques : théorie de la double couche	17
2.2. Modèle de Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek (DVLO)	18
3. Coagulation-floculation	19
3.1. Les coagulants	19
3.2. Les floculants	19
4. Mécanismes de la coagulation-floculation	21
4.1. Déstabilisation par compression de la double couche (coagulation électrostatique)	21

Tables des matières

4.2. Adsorption et neutralisation des charges	21
4.3. Adsorption et pontage par des polymères à longue chaîne	22
4.4. Coagulation-floculation par entraînement (emprisonnement des particules)	22
4.5. Floculation physique	23
4.6. Mécanisme de floculation à base de biopolymères	23
4.7. Potentiel coagulant de la chaux	24
5. Paramètres influents sur la coagulation-floculation	25
5.1. pH	25
5.2. Dose du coagulant	25
5.3. Vitesse et temps d'agitation	25
5.4. Température	26
6. Traitement de la margine d'olives par coagulation-floculation	26
Références bibliographiques	31

Chapitre 3. Traitement de la margine d'olives par filtration

1. Filtration	34
1.1. Techniques et moyens de filtration	34
1.1.1. Filtration en profondeur	35
1.1.2. Caractéristiques des filtres granulaires	36
1.2. Mécanisme de filtration en profondeur	37
1.3. Colmatage du milieu filtrant	39
1.3.1. Formation de dépôt	39
1.3.2. Blocage des pores	39
1.3.2. Adsorption	40
1.3.4. Perte de charge	40
2. Procédés membranaires	40
2.1. Types de procédés membranaires	40
2.2. Modes de filtration	41
2.2.1. Écoulement frontal	41
2.2.2. Écoulement tangentiel	42
2.3. Caractéristiques des membranes	42
2.3.1. Sélectivité	42
2.3.2. Perméabilité et résistance hydraulique	42
3. Traitement de la margine d'olives par filtration	42

Deuxième partie - Etude expérimentale

Chapitre 4. Traitement de la margine d'olives par des membranes composites gypse-charbon

1. Introduction	52
2. Matériels et méthodes	52
2.1. Matériaux	52
2.1.1. Plâtre	52
2.1.2. Charbon	52
2.1.3. Margine	52
2.2. Méthodes	53
2.2.1. Caractérisation des matériaux utilisés	53
✓ <i>Plâtre</i>	53
✓ <i>Margine</i>	54
2.2.2. Elaboration et caractérisation des membranes	56
2.2.3. Traitement de la margine	57
3. Résultats et discussion	59
3.1. Caractérisation des matériaux et des membranes	59
3.1.1. Caractérisation du plâtre	59
✓ <i>Analyse par spectroscopie infrarouge</i>	59
✓ <i>Analyse élémentaire</i>	60
✓ <i>Analyse par MEB-EDAX</i>	60
✓ <i>Analyse par DRX</i>	61
✓ <i>Taux de carbonates et caractère acido-basique</i>	63
3.1.2. Caractérisation de la margine	63
3.1.3. Elaboration des membranes	65
✓ <i>Effet du rapport liquide/solide</i>	65
✓ <i>Effet du pH de l'eau de gâchage</i>	67
3.1.4. Caractérisation des membranes	69
✓ <i>Analyse par spectroscopie infrarouge</i>	69
✓ <i>Analyse par diffraction des rayons X</i>	70
✓ <i>Analyse par MEB</i>	71

Tables des matières

3.2. Traitement de la margine	73
3.2.1. Essais préliminaires	73
3.2.2. Effet du pH de l'eau de gâchage	75
✓ <i>Acidité de la margine traitée</i>	75
✓ <i>Réduction de la matière sèche</i>	75
✓ <i>Réduction des composés phénoliques</i>	76
3.2.3. Effet du taux de charbon	77
✓ <i>Aspect visuel</i>	77
✓ <i>Capacité de filtration</i>	78
✓ <i>Acidité de la margine traitée</i>	79
✓ <i>Réduction de la matière sèche</i>	80
✓ <i>Réduction des composés phénoliques</i>	81
4. Conclusion	84
Références bibliographiques	85

Chapitre 5. Traitement de la margine d'olives par coagulation-floculation en utilisant le système $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -pectine

1. Introduction	87
2. Matériels et méthodes	87
2.1. Matériaux	87
2.1.1. Margine	87
2.1.2. Chaux éteinte	87
2.1.3. Pectine	87
2.2. Traitement de la margine	88
2.2.1. Coagulation-floculation en utilisant $\text{Ca}(\text{OH})_2$	88
2.2.2. Coagulation-floculation en utilisant le système $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -pectine	89
2.2.3. Séparation des phases	89
2.3. Méthodes d'analyses	89
3. Résultats et discussion	90
3.1. Caractérisation de la margine brute	90
3.2. Traitement de la margine par coagulation-floculation	91
3.2.1. Traitement en utilisant $\text{Ca}(\text{OH})_2$	91
✓ <i>Rapport volumique $\frac{V_S}{V_m}$ %</i>	91

Tables des matières

✓ Réduction de la teneur en matière sèche	93
✓ Réduction de la teneur en composés phénoliques	94
3.2.2. Traitement en utilisant le système chaux-pectine	96
✓ Effet de la dose de pectine sur le rapport volumique $\frac{V_s}{V_m}$ %	96
✓ Effet de la dose de pectine sur la réduction de la teneur en matière sèche	97
✓ Effet de la dose de pectine sur la réduction de la teneur en composés phénoliques	98
3.3. Analyse de la margine traitée	100
3.3.1. Caractérisation physico-chimique de la margine traitée	100
3.3.2. Analyse par spectroscopie UV-visible	101
3.4. Analyse des boues	102
3.4.1. Taux de boue générée	102
3.4.2. Aspect des boues	103
3.4.3. Caractérisation physico-chimique des boues	104
3.4.4. Analyse par spectroscopie infrarouge	105
4. Conclusion	107
Références bibliographiques	108

Chapitre 6. Traitement de la margine d'olives par infiltration-percolation a travers des lits fixes de pouzzolane et de grignon d'olives

1. Introduction	112
2. Matériels et méthodes	112
2.1. Matériaux	112
2.1.1. Margine	112
2.1.2. Pouzzolane	112
2.1.3. Grignon	113
2.2. Méthodes	113
2.2.1. Prétraitement des matériaux utilisés	113
2.2.2. Caractérisation des matériaux utilisés	114
2.2.3. Méthodes de traitement de la margine	115
3. Résultats et discussion	119
3.1. Caractérisation des matériaux	119
3.1.1. Margine	119
3.1.2. Pouzzolane	119
✓ Caractéristiques physico-chimiques	119

Tables des matières

✓ <i>Analyse élémentaire</i>	120
✓ <i>pH de point de charge nulle</i>	120
✓ <i>Analyse par MEB-EDX</i>	121
✓ <i>Analyse de surface</i>	122
✓ <i>Analyse par DRX</i>	123
3.1.3. Grignon	123
3.2. Traitement de la margine	124
3.2.1. Infiltration-percolation sur un lit fixe de pouzzolane	124
✓ <i>Choix de la granulométrie de la pouzzolane</i>	124
✓ <i>Effet de la hauteur du lit filtrant</i>	125
✓ <i>Capacité de filtration</i>	127
✓ <i>pH et CE de la margine traitée</i>	128
✓ <i>Aspect hydraulique et durée de vie du filtre</i>	129
3.2.2. Infiltration-percolation sur un lit fixe de grignon	130
✓ <i>Réduction de la charge polluante</i>	130
✓ <i>pH et conductivité électrique</i>	132
✓ <i>Aspect hydraulique de la filtration</i>	132
3.2.3. Filtrations successives sur la pouzzolane et le grignon d'olives	133
3.3. Caractérisation du « gâteau de filtration »	134
4. Conclusion	136
Références bibliographiques	137
Conclusion générale	139
Annexes	141

Résumé

L'objectif de cette étude est le traitement de la margine d'olives par des procédés innovants de filtration et coagulation-floculation. Le traitement a été effectué en valorisant des matériaux naturels très disponibles en Algérie. Le premier procédé consiste à traiter la margine par des membranes composites gypse/charbon actif. Le second est basé sur la coagulation-floculation en utilisant le système chaux-pectine couplé à la centrifugation. Le troisième est effectué par infiltration-percolation à travers des lits de pouzzolane et de grignon d'olives.

Les résultats obtenus montrent que toutes les méthodes employées ont permis de réduire de manière significative la charge polluante de la margine d'olives étudiée.

L'utilisation de membranes composites dopées avec 4% de charbon actif a permis de réduire la teneur de la margine brute en composés phénoliques et matière sèche respectivement de 95,5% et 27,6%. La margine d'olives traitée avec ces membranes est claire et a un pH proche de la neutralité.

Le procédé de coagulation-floculation couplé à la centrifugation, comparé à la décantation gravitaire, réduit fortement (96 %) la durée du traitement. Dans les conditions optimales de traitement (10 g/L de Ca(OH)_2 , 0,2 g/L de pectine), les résultats enregistrés étaient : 78,2 % (v/v) de margine traitée, 21,8 % (v/v) de boue, 37,9% de réduction de la matière sèche, 79,0% d'élimination des composés phénoliques et 60 % d'abattement de la DCO de la margine brute. L'odeur des boues générées, caractéristique de l'huile d'olives, a disparu après séchage.

La pouzzolane et le grignon d'olives ont été utilisés avec succès pour réduire la charge polluante de la margine par infiltration-percolation. En effet, la filtration de la margine brute successivement sur deux colonnes séparées de pouzzolane et de grignon d'olives a permis la réduction de la MS, MES et CP, respectivement de 41,2 ; 94,2 et 77,7 %.

La margine obtenue après traitement par les différents procédés pourrait être destinée à l'irrigation.

Mots clés: Margine d'olives, Traitement, filtration membranaire, coagulation-floculation, infiltration-percolation.

Abstract

The aim of this study is the treatment of olive mill wastewater using innovative filtration and coagulation-flocculation based processes. The treatment was performed by valuing natural materials very available in Algeria. The first process involves treating the olive mill wastewater with gypsum/activated carbon composite membranes. The second is based on the coagulation-flocculation process using a lime-pectin system coupled to centrifugation. The third is performed by infiltration-percolation through pozzolan and olive pomace beds.

The results obtained demonstrated that all methods employed have significantly reduced the pollutant load of the studied olive mill wastewater.

The application of composite membrane doped with 4% activated carbon allowed the reduction of raw olive mill wastewater content of phenolic compounds and dry matter by 95.5% and 27.6% respectively. The olive mill wastewater treated with these membranes is clear and has a pH close to neutral.

The coagulation-flocculation process coupled with centrifugation, compared to gravity decantation, strongly reduced processing time (96%). Under optimum treatment conditions (10 g/L Ca(OH)_2 , 0.2 g/L pectin), the results recorded were: 78.2% (v/v) of treated olive mill wastewater, 21.8% (v/v) of sludge, 37.9% reduction in dry matter, 79.0% removal of phenolic compounds and 60% COD reduction of raw olive mill wastewater. The odor of the generated sludge, olive oil characteristic, disappeared after drying.

Pozzolan and olive pomace were successfully used to reduce the pollutant load of olive mill wastewater by infiltration-percolation. Indeed, successive filtration of raw olive mill wastewater on two separate columns of pozzolan and olive pomace allowed the reduction of MS, TSS and CP by 41.2, 94.2 and 77.7% respectively.

The olive mill wastewater obtained after treatment by the different processes could be destined to irrigation field.

Key words: Olive mill wastewater, Treatment, membrane filtration, coagulation-flocculation, infiltration-percolation.

Agzul

Asentel yerzan amureğ n uzemmur s wudem ussnan yezmer ad d-yawi aṭas n tmusniwin i tayult-agi n unadi. Amahil n unadi ussnan agi yewwi-d yef usekker n umureğ uzemmur s tarrayin timaynutin i deg n sseqdec isufar n ugama yugten deg tmurt, am umegruc d talayt d taret....atg. Tarrayin-agi timesnulfuyin bnant yef usekres d usikkel (coagulation-floculation) akked usizdeg s usiffi ('filtration membrannique' akked 'infiltration-percolation'). Asekker n umureğ n uzemmur s tarrayin yecban tigi yessawed ad d-yerr igemmaḍ igerrzen.

LISTE DES FIGURES

Première partie - Etude bibliographique

Chapitre 2. Traitement de la margine d'olives par coagulation-floculation.

Figure 1. Schéma de la double couche et évolution du potentiel en fonction de la distance à la surface du colloïde (Parsons et al.1981).	17
Figure 2. Energies d'interactions entre particules en fonction de la distance inter-particulaire.	18
Figure 3. Coagulation-floculation par neutralisation des charges (Choy et al. 2015).	21
Figure 4. Floculation par adsorption et pontage (Choy et al., 2015).	22
Figure 5. Floculation par emprisonnement (balayage) (Tardat et al., 2000).	23

Deuxième partie - Etude expérimentale

Chapitre 4. Traitement de la margine d'olives par des membranes composites gypse-charbon

Figure 1. Dispositif expérimental utilisé lors du traitement de la margine.	59
Figure 2. Spectre infrarouge du plâtre utilisé.	60
Figure 3. Micrographie (à gauche) et spectre EDX (à droite) du plâtre utilisé.	61
Figure 4. Diffractogramme du plâtre utilisé.	62
Figure 5. Effet du rapport massique gypse/eau et plâtre/eau sur le pH de l'eau.	63
Figure 6. Spectre UV-Visible de la margine diluée 100 fois.	65
Figure 7. Effet du pH de l'eau de gâchage sur l'aspect des membranes ($\frac{L}{S} = 0,7 \frac{mL}{g}$).	68
Figure 8. Images des membranes ($\frac{L}{S} = 0,7 \frac{mL}{g}$).	69
Figure 9. Spectres infrarouge des membranes élaborées et du plâtre utilisé.	70
Figure 10. Diffractogrammes des membranes élaborées et du plâtre utilisé.	71
Figure 11. Micrographies des membranes élaborées.	72
Figure 12. Images de la margine traitée lors des essais préliminaires.	73
Figure 13. Effet de l'acidité de l'eau de gâchage sur la réduction de la MS (membrane F-4%C-1%CaCO ₃).	75
Figure 14. Effet de l'acidité de l'eau de gâchage sur la réduction des CP (Membranes 4%C-1%CaCO ₃).	76
Figure 15. Aspect visuel de la margine traitée.	78
Figure 16. Effet du taux de charbon sur la réduction de la matière sèche.	81
Figure 17. Effet du taux de charbon sur la réduction des composés phénoliques.	82

Liste des figures et des tableaux

Chapitre 5. Traitement de la margine d'olive par coagulation-floculation en utilisant le système Ca(OH)₂-pectine.

Figure 1. Effet de la dose de Ca(OH) ₂ sur le rapport volumique V_s/V_m (%).	93
Figure 2. Effet de la dose de Ca(OH) ₂ sur le taux de réduction de la matière sèche.	94
Figure 3. Effet de la dose de Ca(OH) ₂ sur le taux de réduction de la teneur en composés phénoliques.	95
Figure 4. Evolution du rapport $\frac{V_s}{V_m}$ (%) en fonction de la dose de pectine.	97
Figure 5. Effet de la dose de pectine sur la réduction de la matière sèche de la margine brute.	98
Figure 6. Effet de la dose de pectine sur la réduction des composés phénoliques de la margine brute.	99
Figure 7. Spectres UV-visible des margines brute et traitées.	101
Figure 8. Effet de la dose de Ca(OH) ₂ sur les taux de boues générées et leurs teneurs en matière sèche.	102
Figure 9. Effet de la dose de pectine sur les taux de boues générées et leurs teneurs en matière sèche.	103
Figure 10. Observation macroscopique des boues séchées à 105 °C.	104
Figure 11. Spectres infrarouge des boues séchées.	106

Chapitre 6. Traitement de la margine d'olives par infiltration-percolation a travers des lits fixes de pouzzolane et de grignon d'olives.

Figure 1. Dispositif expérimental utilisé.	118
Figure 2. pH au point de charge nulle de la pouzzolane.	121
Figure 3. Micrographie utilisée (à gauche) et spectre EDX (à droite) de la pouzzolane.	122
Figure 4. Isotherme d'adsorption-désorption du N ₂ , à 77K, sur la pouzzolane.	122
Figure 5. Diffractogramme de la pouzzolane.	123
Figure 6. Effet de la hauteur du lit de pouzzolane sur le rendement épuratoire (1 ^{er} essai).	125
Figure 7. Effet de la hauteur du lit de pouzzolane sur le rendement épuratoire (2 ^{ème} essai).	127
Figure 8. Effet du volume de margine traitée sur le rendement opératoire de la colonne C30P.	128
Figure 9. Evolution du volume de margine traitée au cours du temps.	130
Figure 10. Influence de la hauteur du lit de grignon d'olives sur le rendement épuratoire.	131

LISTE DES TABLEAUX

Première partie - Etude bibliographique

Chapitre 1. Données sur la margine d'olives

Tableau 1. Caractéristiques physico-chimiques des margines.	4
Tableau 2. Principaux monomères phénoliques présents dans les margines (Fki et al., 2005).	5

Chapitre 2. Traitement de la margine d'olives par coagulation-floculation

Tableau 1. Conditions opératoires utilisées lors du traitement de la margine par coagulation-floculation.	28
--	----

Chapitre 3. Traitement de la margine d'olives par filtration

Tableau 1. Les procédés membranaires (Louergue et al., 2019).	41
--	----

Deuxième partie - Etude expérimentale

Chapitre 4. Traitement de la margine d'olives par des membranes composites gypse-charbon

Tableau 1. Matériaux utilisés pour préparer les membranes lors des essais préliminaires	58
Tableau 2. Composition massique élémentaire du plâtre utilisé.	60
Tableau 3. Caractéristiques physico-chimiques de la margine utilisée.	64
Tableau 4. Aspect des mélanges eau-solide.	66
Tableau 5. Effet du pH sur l'aspect des membranes.	68
Tableau 6. Caractéristiques physico-chimiques des filtrats recueillis lors des essais préliminaires.	74
Tableau 7. Effet du taux de charbon actif sur la cinétique de filtration.	79
Tableau 8. pH de la margine traitée.	80
Tableau 9. Effet du taux de charbon sur la performance globale des membranes.	83

Liste des figures et des tableaux

Chapitre 5. Traitement de la margine d'olive par coagulation-floculation en utilisant le système $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -pectine

Tableau 1. Caractéristiques physico chimiques de la margine brute	91
Tableau 2. Caractérisation de la margine traitée par le système $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -pectine (10 g/L - 0,2 g/L).	100
Tableau 3. Caractéristiques physico-chimiques des boues générées par le système $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -pectine	104

Chapitre 6. Traitement de la margine d'olives par infiltration-percolation a travers des lits fixes de pouzzolane et de grignon d'olives.

Tableau 1. Caractéristiques de la pouzzolane naturelle utilisée.	113
Tableau 2. Texture du milieu filtrant.	116
Tableau 3. Caractéristiques physico-chimiques des fractions de pouzzolane.	119
Tableau 4. Composition élémentaire de la pouzzolane.	120
Tableau 5. Caractéristiques physico-chimiques du grignon prétraité.	124
Tableau 6. Texture du milieu filtrant et aspect hydraulique.	125
Tableau 7. Evolution de la conductivité et du pH de la margine traitée.	130
Tableau 8. Evolution du débit de filtration de la colonne C30P	129
Tableau 9. pH et C.E. de la margine traitée par le grignon d'olives.	132
Tableau 10. Volumes et durées de filtration.	133
Tableau 11. Caractéristiques physico-chimiques de la margine traitée par les colonnes C30P et C30G.	134
Tableau 12. Composition (MS, MM et MV) du « gâteau de filtration » de la colonne C30P.	135

Liste des abréviations

CP : Composés phénoliques

MS : Matière sèche

MV : Matière volatile

COT : Carbone organique total

DCO : Demande chimique en oxygène

DBO5 : Demande biochimique en oxygène pendant 5 jours

HPLC : Chromatographie liquide à haute performance

MES : Matière en suspension

MF : Microfiltration

NF : Nanofiltration

OI : Osmose inverse

pH : Potentiel hydrogène

pH_{PCN} : pH au point de charge nulle

RCP : Taux de réduction de la teneur en composés phénoliques

RMM : Taux de réduction de la teneur en matière minérale

RMS : Taux de réduction de la teneur en matière sèche

RMV : Taux de réduction de la teneur en matière volatile

TB (%) : Taux de boue

TH (%) : Teneur en eau

TCP : Teneur en composés phénoliques

TMM : Teneur en matière minérale

TMS : Teneur en matière sèche

TMV : Teneur en matière volatile

V_M : Volume de la margine brute

V_S : Volume du surnageant (margine traitée)

UF : Ultrafiltration

Introduction générale

Introduction générale

A l'instar des autres pays du pourtour méditerranéen, l'Algérie est un pays à vocation oléicole. En 2022, la production en huile d'olive de ce pays a été estimée à 98000 tonnes (COI, 2022). Tizi-Ouzou est l'une des régions d'Algérie où la culture de l'olivier est la plus répandue. L'industrie oléicole constitue une activité économique très importante pour la population locale. La région compte 312 huileries dont 158 traditionnelles, 40 semi-automatiques et 114 automatiques (DSA. Tizi-Ouzou, 2022).

Parallèlement à la production de l'huile d'olive, l'industrie oléicole génère deux sous-produits : la margine (effluent liquide) et les grignons (résidu solide). Au cours du processus de trituration des olives, d'énormes quantités d'eau sont consommées. En conséquence, à l'occasion de chaque campagne oléicole, cette activité génère d'importants volumes de margines. Durant la saison 2021/2022, le volume de margine généré dans la région de Tizi-Ouzou est estimé à 28934 m³ (DSA. Tizi-Ouzou, 2022). En raison de l'absence de filière de traitement, la margine et le grignon d'olives sont rejetés dans le milieu naturel sans aucun traitement préalable.

Les margines d'olives se caractérisent par leur odeur forte et nauséabonde, leur acidité, leur couleur sombre et leurs charges organiques élevées (Azzam, 2018 ; Domingues et al., 2018). Cette matière organique est constituée principalement des composés phénoliques, des polysaccharides, des sucres, des protéines, des composés organiques azotés, des tanins et de l'huile résiduelle (Juarez et al., 2008). En terme d'effet de pollution, 1m³ de margine équivaut à 200-300 m³ d'eaux usées domestiques (Rocha et al., 2019). L'effet nocif des margines dérive en grande partie de leur teneur en composés phénoliques récalcitrants à la dégradation biologique (Hamdi et al., 1992), lesquels inhibent la croissance des microorganismes (Flemming & Etchells, 1967) et des champignons (Saiz & Gomez, 1986).

Plusieurs procédés de traitement des margines ont été proposés et développés pour réduire leur impact environnemental. Ces méthodes peuvent être classées comme suit : (i) Procédé physique (distillation (El-Abassi et al., 2013)), (ii) Procédé d'ultrafiltration (El-Abassi et al., 2011), (iii) procédés d'oxydation et d'oxydation avancée (ozonation (Martins et al., 2015), photo-oxydation Fenton (Iboukhoulf et al., 2013), photocatalyse (Iboukhoulf et al., 2019), oxydation (Zahari et al., 2014)), (iv) les processus biologiques (digestion anaérobie (Hamdi et al., 1992, El Yamani et al., 2020) et (vi) les processus physico-chimiques tels que l'adsorption (Allaoui et al., 2020, Chaari et al., 2021), l'électrocoagulation (Khoufi et al., 2007), la coagulation-floculation (Hattab et al., 2020), la co-précipitation (Yahiaoui et al., 2020) et l'encapsulation (Sébaoui, 2018).

Introduction générale

L'enjeu principal auquel sont confrontés les oléifacteurs consiste en la mise au point d'un procédé de traitement des margines facile à mettre en œuvre et économiquement viable. Le présent travail s'inscrit dans ce cadre, c'est-à-dire la mise au point de procédés de traitement de la margine tout en rénovant les procédures appliquées et en valorisant d'autres sous-produits de l'industrie agro-alimentaire tels que la pectine et le grignon d'olives. A cet effet, les procédés utilisés sont la filtration membranaire, la coagulation-floculation et l'infiltration-percolation. En plus du grignon d'olives et de la pectine, d'autres matériaux qui sont la chaux éteinte, le plâtre et la pouzzolane ont été choisis pour leur forte disponibilité et leur faible coût.

Le présent manuscrit s'articule autour de deux parties (bibliographique et expérimentale) dont chacune est subdivisée en trois chapitres.

La première partie est consacrée à une revue bibliographique mettant l'accent sur les caractéristiques et les techniques de traitement des margines proposées dans la littérature. Une attention particulière a été accordée aux procédés de traitement par coagulation-floculation et par filtration.

La deuxième partie (partie expérimentale) comprend une description de la démarche suivie (étude paramétrique) et une discussion des résultats obtenus. Cette partie comporte également trois chapitres dont le premier aborde le traitement de la margine par le procédé de filtration membranaire. Des membranes composites gypse-charbon ont été élaborées et utilisées pour réduire la charge polluante de la margine.

L'objet du second chapitre est le traitement de la margine par la coagulation-floculation. L'hydroxyde de calcium et la pectine ont été utilisés respectivement comme agents coagulant et floculant. Deux systèmes de clarification de la margine traitée ont été employés (décantation gravitaire et centrifugation).

Enfin, le troisième chapitre est consacré au traitement de la margine par infiltration-percolation sur des lits fixes. Les milieux filtrants utilisés sont composés d'une pouzzolane locale et d'un sous-produit de l'industrie oléicole, le grignon d'olives.

En conclusion, une synthèse des résultats obtenus est présentée, en insistant sur les points les plus pertinents rencontrés lors de cette étude, ainsi que les perspectives proposées.

Première partie
Etude bibliographique

Chapitre 1

Données sur la marge d'olives

L'oléiculture occupe une place essentielle dans les économies des pays méditerranéens où elle constitue une source de revenu non négligeable pour les populations locales. L'industrie oléicole a connu un développement important depuis le remplacement des moulins traditionnels par des unités modernes automatisées. L'industrie oléicole génère deux sous-produits : l'un est solide (le grignon), l'autre est liquide (la margine).

1. Situation de l'oléiculture

Selon les prévisions du Conseil International Oléicole (COI, 2023), la production mondiale d'huile d'olive 2023/2024 devrait atteindre 2,4 millions de tonnes (Mt). La production d'huile d'olive des pays de l'union européenne devrait s'approcher de 1,5 Mt en 2023-2024 contre 1,4 Mt en 2022-2023, soit une hausse de 7,1 %.

En Algérie aussi, l'oléiculture constitue une activité agricole importante. En effet, durant la campagne 2019-2020, la production nationale a atteint 126000 tonnes d'huile d'olive ce qui a permis à l'Algérie de se positionner au 7^{ème} rang mondial (COI, 2021). Cependant, au cours de la saison 2021/2022, la production a chuté pour atteindre 98000 tonnes soit une baisse de 22% (Attallaoui, 2022).

Le soutien technique et financier assuré par l'Etat durant ces dernières années, a encouragé les producteurs à élargir les surfaces de production dans de nombreuses régions du pays pour inclure la majorité des wilayas, soit une surface totale de 440.000 hectares (Attallaoui, 2022).

Tizi-Ouzou est une région connue et reconnue pour sa vocation oléicole. La région dispose de 312 unités huileries dont 158 traditionnelles, 40 semi-automatiques et 114 automatiques. La capacité globale de trituration de ses huileries sur le territoire de Tizi-Ouzou est estimée à 14904 quintaux par jour (DSA. Tizi-Ouzou, 2022). La surface occupée par le parc oléicole est estimée à 34315 hectares, soit 7,8 % de la superficie nationale et le nombre d'oliviers est évalué à près de 3 millions (DSA. Tizi-Ouzou, 2022). La région est connue pour la culture de la variété « Chamlal » réputée pour son adaptation aux conditions climatiques sévères. Cette variété se caractérise également par une alternance biologique. Son cycle biologique se déroule pratiquement sur deux années : une première végétative et une seconde reproductive.

2. Caractéristiques physico-chimiques des margines

Les caractéristiques physico-chimiques des margines sont très variables. Ces caractéristiques dépendent de la variété des olives, de leur maturité, des conditions pédoclimatiques, des conditions de conservation des olives mais également de la méthode d'extraction utilisée (Roig et al., 2006).

Les margines se présentent comme un liquide d'aspect trouble et de couleur brun rougeâtre à noir. Leur odeur rappelle celle de l'huile d'olive à cause des phénomènes de rancissement et de fermentation.

D'après Mc Elhatton & Do Amaral (2011), les margines d'olives sont essentiellement constituées d'eau (88-94 %), de matière organique (4-16%) et de sels minéraux (0,4-2,5%). Ces derniers sont composés de potassium (47%), de carbonates (21%), de phosphates (14%) et de sodium (7%) (Tsagaraki et al., 2007). La matière organique présente dans les margines est composée de glucide (13-53), de protéines (8-16%), de composés phénoliques CP (2-15%), de lipides (1-14%) et d'acides organiques (3-10%) (Fountoulakis et al., 2002). Les principales caractéristiques physico-chimiques des margines sont données dans le tableau 1.

Tableau 1. Caractéristiques physico-chimiques des margines.

Paramètres	Unités	Valeurs	Références
pH	-	3,5 - 6,0	Aissam et al., (2002)
CE	mS/cm	0,64 - 45,5	García, C. A. & Hodaifa, G., (2017) et Belaquiz et al., (2016)
MES	g/L	0,2 - 71,0	Azzam et al., (2018) et Belaquiz et al., (2016)
DCO	gO ₂ /L	4,0 - 356,1	Hodaifa et al., (2013) et Belaquiz et al., (2016)
DBO ₅	gO ₂ /L	0,8 - 68,7	Hodaifa et al., (2013) et Vlyssides et al., (2004)
CP	g/L	0,1 - 17,2	Hodaifa et al., (2013) et Vlyssides et al., (2004)
Eau	% $\frac{m}{m}$	88 - 94	Mc Elhatton, A., & Do Amaral (2011)
Matière organique		4 - 16	
Sels minéraux		0,4 - 2,5	

Ces effluents sont caractérisés par leur acidité (pH = 3,5-6,0) et une conductivité électrique variant entre 0,64 et 45,5 mS/cm. Leur teneur en matières en suspension peut varier de moins de 1 à plusieurs dizaines de g/L (Azzam et al., 2018).

La charge polluante des margines est évaluée par la mesure de paramètres de pollution globaux tels que la demande chimique en oxygène DCO, la demande biologique en oxygène pendant 5 jours DBO₅ et la teneur en composés phénoliques. Pour chacun des trois paramètres cités, les auteurs ont rapporté des valeurs très différentes. En effet, la DCO des margines peut varier de 4,0 à 356,1 gO₂/L tandis que la DBO₅ peut aller de 0,8 à 68,7 gO₂/L. La teneur des margines en composés phénoliques est également très variable (0,1 - 17,2 g/L).

Les analyses microbiologiques effectuées sur les margines ont confirmé l'absence totale de micro-organismes pathogènes. Elles ont aussi montré que les levures et les champignons sont plus aptes à se développer dans effluents en comparaison des bactéries (Aissam et al.,

2002). Les levures et les champignons supportent la salinité élevée et le pH acide caractéristiques de ces effluents et résistent mieux que les bactéries aux substances phénoliques. En effet, les analyses ont montré la présence de *Phanerochaete Chrysosporium* (Ahmadi et al., 2006), de *Pleurotusostreatus* (Aggelis et al., 2003) et de *Lacto Bacillus Plantarum* (Kachouri et Hamdi, 2004) dans les margines.

3. Composés phénoliques des margines

Les composés phénoliques proviennent de l'hydrolyse enzymatique des glucides et des esters de la pulpe d'olives au cours du processus d'extraction de l'huile. Plus de cinquante composés phénoliques et plusieurs alcools ont été identifiés dans la margine (Casa et al., 2003).

Tableau 2. Principaux monomères phénoliques présents dans les margines (Fki et al., 2005).

Composé	Nomenclature IUPAC
Acide caféique	acide (E) 3-(3,4-dihydroxyphényl)prop-2-énoïque
Acide p-coumarique	acide 3-(4-hydroxyphényl)-prop-2-énoïque
Hydroxytyrosol	3,4-dihydroxyphényléthanol
Tyrosol	4-hydroxyphényléthanol
Acide férulique	Acide 3-(4-hydroxy-3-méthoxyphényl) prop-2-énoïque
Acide mélilotique	acide 3-(2-hydroxyphényl) propanoïque

Les composés phénoliques sont classés en deux catégories:

- ✓ Les monomères phénoliques qui ont été identifiés par des techniques chromatographiques (tableau 2).
- ✓ Les polymères phénoliques qui sont essentiellement les anthocyanes (Tanchev et al., 1980), les tannins (Balice et al., 1982) et la lignine (Hamdi et al., 1993).

4. La margine et l'environnement

La margine d'olives constitue un facteur de pollution en raison de ses caractéristiques et sa composition physico-chimique notamment son caractère acide, sa salinité et sa forte charge organique. Le déversement des margines brutes dans le milieu naturel engendre une pollution de l'air, du sol et du milieu aqueux. D'après Ranalli et al., (1991), 1m³ de margine provoque autant de pollution (rejets domestiques) que 1500 habitants par jour.

Leur forte charge organique (DCO élevée) engendre des conditions anaérobies adéquates à la formation du sulfure d'hydrogène qui se manifeste par une odeur désagréable, entraîne

une diminution de la concentration en oxygène dissous et conduit à l'asphyxie de la faune et de la flore aquatique (Mekkiat et al., 2007). La coloration des margines est due en partie à la présence des tannins. La matière grasse résiduelle présente dans la margine, forme un film imperméable au-dessus de l'eau ; ceci empêche la pénétration des rayons de lumière et inhibe la photosynthèse.

Le phosphore contenu dans les margines favorise le développement des algues et augmente la probabilité d'une eutrophisation entraînant ainsi un déséquilibre écologique dans les eaux naturelles (Slim et al., 2013).

L'épandage directe des margines sur les sols génère, sous l'effet de ses composés phénoliques et son acidité, l'inhibition de l'activité bactériennes et le déséquilibre la microflore des sols (Yaakoubi et al., 2022). Les 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 leurs propriétés anti-oxydantes (Romani et al., 2019). D'autre part, ces substances phénoliques sont potentiellement toxiques pour la faune et la flore car elles inhibent le développement des microorganismes responsables de l'autoépuration des eaux et la fertilisation des sols (Aissam H., 2003; Slim et al., 2013).

En raison de la teneur des margines en composés polymères (tanins, lignine,...) et en matière en suspension, le déversement des margines dans le réseau d'assainissement public provoque l'obstruction des canalisations.

La charge polluante des margines étant largement supérieure à celle des eaux usées domestiques, leur déversement dans le réseau d'assainissement provoque une surcharge des stations d'épuration et l'abaissement de leur rendement épuratoire (Saf, 2022).

5. Procédés de traitement des margines

Le traitement des margines est une problématique d'actualité. A cet effet, les procédés proposés à l'échelle laboratoire ou pilote peuvent être classés en trois catégories : physiques, chimiques ou biologiques. Ces procédés peuvent être employés seuls ou de manière combinée. Le choix de la méthode de traitement doit tenir compte des caractéristiques des margines, des contraintes techniques et de la réalité socioéconomique des oléifacteurs.

5.1. Procédés physiques

Les procédés physiques de traitement des margines sont des opérations de séparation qui mettent en jeu un gradient de température ou de pression et prennent en compte l'état

physique des constituants des margines, leur nature minérale ou organique, leur solubilité, leur densité ou encore leur taille.

5.1.1. Traitements thermiques

Parmi les traitements thermiques cités dans la littérature, on retrouve l'évaporation naturelle ou forcée.

✓ *Evaporation naturelle*

L'évaporation naturelle est tributaire des conditions climatiques. En effet, elle dépend étroitement de la vitesse du vent, du degré d'ensoleillement et de l'humidité de l'air. Ce procédé consiste à stocker les margines dans des bassins de faibles profondeurs. L'évaporation peut durer plusieurs semaines voire plusieurs mois. Cette méthode simple permet d'éviter le rejet des margines dans les réseaux d'assainissement ou les cours d'eaux. Durant leur séjour dans les bassins d'évaporation, les margines subissent une autoépuration naturelle par une série de processus de fermentation aérobie et anaérobie. Les agents de cette biodégradation sont surtout des levures initialement présentes dans les margines (Aissam et al., 2002). L'évaporation des margines constitue un mode de traitement pas très coûteux mais nécessite une surface des bassins d'évaporation conséquente.

✓ *Evaporation forcée*

L'évaporation forcée est un procédé qui nécessite une technologie avancée, mais qui permet d'améliorer les rendements et surtout de réduire la surface et le volume des installations. Une étude portant sur le séchage de la margine par convection (vitesse de l'air : 1m/s et température de l'air : 50°C) a permis de récupérer environ 95% d'eau (Dutournié et al., 2019).

L'incinération est une technique coûteuse, complexe et extrêmement énergivore. Elle paraît d'autant moins appropriée lorsque les margines sont composées de plus de 80% d'eau. Ce procédé permet d'évaporer d'abord la phase aqueuse des margines et de calciner ensuite la matière organique pour les transformer en cendres. Cette technique pourrait être intéressante dans le cas où l'énergie nécessaire à l'incinération est obtenue par la combustion du grignon d'olive (Ranalli, 1991).

5.1.2. Techniques membranaires

Le principal inconvénient technique à la mise en œuvre des technologies membranaires dans le traitement des margines est le fort potentiel d'encrassement. L'encroûtement de la membrane, qui peut être causé par des colloïdes, des composés organiques solubles et des micro-organismes qui ne sont généralement pas bien éliminés avec les méthodes de

prétraitement conventionnelles, augmente la pression d'alimentation et nécessite des nettoyages fréquents de la membrane. Afin de surmonter ces désagréments, des processus de prétraitement adaptés sont nécessaires en amont de l'opération membranaire.

Turano et al., (2002) ont proposé un procédé intégré de centrifugation-UF pour le traitement des margines issues d'un système à trois phases. L'étape de centrifugation préliminaire a permis d'éliminer les solides en suspension et le surnageant de centrifugation a été traité par ultrafiltration en utilisant une membrane en polysulfone (MWCO 17 kDa). Ces auteurs ont rapporté qu'une réduction de la DCO (55 %) a été obtenue suite à la centrifugation. Le traitement global a permis l'élimination de 80 % de la matière en suspension et de 90 % de la DCO.

Stoller (2009) a étudié l'effet de la floculation comme prétraitement sur les performances des membranes dans le traitement des margines. L'auteur a souligné que la floculation permet de rassembler les particules solides en agrégats volumineux qui pouvaient être plus facilement emportés par le flux tangentiel, réduisant ainsi sensiblement l'encrassement.

5.2. Procédés chimiques

Les principaux procédés chimiques utilisés pour traiter la marge sont : la coagulation-floculation, l'adsorption et l'oxydation. Le traitement chimique des margines est réalisé afin de réduire l'intensité de leur coloration et charge organique. Ces procédés peuvent être utilisés en tant que prétraitement tout autant que traitement de finition après une épuration biologique.

5.2.1. Coagulation- floculation

C'est l'une des méthodes les plus efficaces pour réduire la teneur des margines en matière organique dissoute ou particules en suspension. 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 et al., 2006). Ce procédé de traitement sera abordé plus en détail dans le chapitre 2.

5.2.2. Adsorption

L'adsorption est un phénomène qui consiste en la fixation des molécules ou ions sur la surface d'un solide. Le charbon actif est l'adsorbant le plus communément utilisé pour éliminer les polluants organiques dans les effluents. Son coût de fabrication et de régénération après saturation constitue un facteur limitant à son utilisation. Galiatsatou et al., (2002) ont étudié l'adsorption des composés phénoliques sur charbon actif. Ces auteurs ont rapporté que le traitement permettait de réduire la concentration en composés phénoliques de

73% après une durée de contact de 8h. Plusieurs études ont été menées pour trouver des adsorbants de substitution au charbon actif. Al-Essa et al., (2021) ont utilisé une bentonite afin de réduire les composés phénoliques de la margine. Ces auteurs ont estimé la capacité d'adsorption de la bentonite utilisée à 8,81 mg/g à 50°C. L'adsorption-désorption des composés phénoliques par une argile locale de Tunisie a été également étudiée par Chaari et al., (2021). D'après ces auteurs, le traitement par les argiles brutes et calcinées à 600 °C réduit la teneur de la margine en composés phénoliques respectivement de 77,6% et 84,2%.

5.2.3. Procédés d'oxydation avancée

Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont des méthodes d'oxydation en phase aqueuse qui consistent à utiliser des composés dérivés hautement réactifs pour la destruction des polluants cibles. En milieu aqueux, ces procédés génèrent, in situ, des oxydants secondaires plus ou moins réactifs tels que les radicaux libres hydroxyl ($\text{HO}\cdot$), superoxyde ($\text{O}_2\cdot^-$) ou ozonide ($\text{O}_3\cdot^-$). 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 en l'utilisation de l'ozone (O_3) comme produit d'oxydation qui permet la destruction d'un grand nombre de micropolluants et la réduction des mauvaises odeurs. L'élimination de la pollution par ce procédé est très limitée et les réactifs utilisés sont très coûteux. Mantzavinos & Kalogerakis (2005) ont montré que le taux de réduction de la DCO avec l'emploi de l'ozone, même dans des conditions favorables, ne dépasse pas 30%.

Plusieurs études ont été menées sur le traitement des margines par les procédés électrochimiques en utilisant différents types d'anodes (Ti/Ta/Pt/Ir) (Gianne et al., 2003), des électrodes spéciales parallèles en aluminium (Adhoum & Monser (2004) et anode plate parallèle à base du mélange d'oxydes de Titane et Ruthénium (Panizza & Cerisola, 2006).

Le procédé Fenton est l'une des techniques les plus applicables au traitement des effluents quel que soit la nature des polluants. En utilisant ce procédé pour le traitement des margines d'olive et comparé au traitement conventionnel, Iboukhoulef (2014) a montré que cette méthode permet d'obtenir de meilleurs taux d'élimination des composés phénoliques et de la DCO, en des temps très courts lorsqu'elle est assistée par microondes ou ultrasons.

5.3. Procédés biologiques

Le traitement biologique des eaux usées implique la dégradation ou la transformation des polluants organiques et inorganiques dissous ou en suspension par le biais d'agents

biologiques (microorganismes). On distingue deux types de traitements biologiques : anaérobie et aérobie.

Le traitement anaérobie des margines présente l'avantage de ne pas être énergivore et de produire peu de résidus. Les métabolites produits sont l'eau, le dioxyde de carbone et le méthane (Marques et al., 2001). Cependant, les bactéries méthanogènes sont très sensibles aux composés phénoliques. La réduction de la concentration de ces composés est donc nécessaire avant de faire subir à la margine un traitement anaérobie. Le traitement aérobie est généralement utilisé comme une étape de prétraitement pour améliorer la digestion anaérobie des margines, dont le but est de réduire la teneur en composés phénoliques et leur toxicité associée (Mantzavinos et Kalogerakis, 2005).

Sayadi et al., (2000) ont montré que le traitement des margines diluées par le champignon *Phanerochaete Chrysosporium*. Ce champignon s'attaque aux composés phénoliques de haut poids moléculaires et conduit à la décoloration et diminue la DCO des margines. D'après Asses et al., (2009), le prétraitement de la margine par un autre champignon (*Geotrichum Candidum*) permet de réduire la teneur des margines en composés phénoliques. Ce qui permet une production de méthane, par traitement anaérobie, deux fois supérieure à celle obtenue avec des margines non prétraitées.

Aucun des procédés de traitement cités précédemment ne peut à lui seul réduire la charge organique et la toxicité des margines à des limites acceptables (Zagklis et Paraskeva, 2018). La majorité de ces procédés gagnent en efficacité lorsqu'ils sont combinés avec d'autres traitements. Stoller et al., (2016) ont utilisé un système de bio-filtres comme post traitement en aval de l'osmose inverse. Le retentât est passé à travers des lits contenant des microorganismes capables de réduire 63 % de la DCO. De même, Farabegoli et al., (2012) ont évalué les performances d'un réacteur séquentiel discontinu alimenté par des margines prétraitées. Le prétraitement utilisé est un processus combinant l'adsorption par des granulats de charbon actif et l'acidification. Le système a permis une réduction de la DCO (90%) et des composés phénoliques (76%).

6. Valorisation des margines

La richesse des margines en minéraux et en composés organiques a conduit les chercheurs à proposer divers procédés de valorisation et d'exploitation de ces effluents. Des études, à l'échelle du laboratoire ainsi qu'à l'échelle pilote, ont été menées dans ce sens. La digestion anaérobie des margines débarrassées des composés phénoliques permet de transformer, par des réactions biochimiques, les composés organiques en biogaz (CH₄) lequel peut être utilisé

sous forme thermique ou converti en énergie électrique (Dermeche, 2020). La possibilité d'utiliser la margine traitée dans l'épandage des sols étant donné leur teneur importante en éléments nutritifs (N, P et K) a fait l'objet de l'étude effectuée par Yaakoubi et al., (2021). Ces auteurs ont étudié l'effet des margines sur la croissance de plants de féverole (*Vicia Faba*) et ont constaté que l'apport d'une dose contrôlée de margine à l'eau d'arrosage a un effet bénéfique sur le taux de biomasse, conductance stomatique, fluorescence et pigments chlorophylliens. Aggoun-Arhab (2016) a étudié la possibilité d'intégrer les margines dans l'alimentation des vaches laitières. D'après l'auteure, l'utilisation de la margine comme additif alimentaire dans la ration des ruminants permet d'améliorer l'efficacité de la flore microbienne ruminale dans la production de la biomasse et l'inhibition de la production du méthane, source majeure de perte d'énergie pour l'animal.

La valorisation des composés phénoliques des margines peut aussi constituer une alternative à la problématique de gestion de ces effluents (Cifuentes-Cabezas et al., 2021; Sánchez-Arévalo et al., 2021). Aussi il est plus judicieux de considérer les margines non pas comme un effluent toxique de l'industrie oléicole mais plutôt comme un sous-produit nécessitant l'installation d'une filière de valorisation structurée et éco-responsable. La récupération des composés aromatiques, phénoliques et des glucides présents dans les margines a fait l'objet de l'étude menée par Turano et al., (2002). Ces auteurs ont mis au point un système intégré de centrifugation-ultrafiltration pour récupérer de manière sélective les lipides, glucides et polyphénols à partir des margines. Les propriétés anti-oxydantes des composés phénoliques trouvent leurs applications dans plusieurs domaines. Des études ont été menées sur l'extraction des composés phénoliques de la margine et leur valorisation comme agents antioxydants dans l'huile vierge (Moussaoui et al., 2010) ou l'huile de tournesol (Gharby et al., 2014). Les résultats obtenus ont montré que les huiles traitées avec les antioxydants des extraits de margines ont subi une détérioration oxydative moins accentuée que celle du témoin (sans additifs). Briante et al., (2004) ont proposé l'utilisation d'un bioréacteur pour la production d'antioxydants qui ont été convertis en produits pharmacologiques actifs.

Les margines peuvent également être valorisées dans la production des engrais utiles pour les sols pauvres. Hachicha et al., (2009) ont suivi la qualité du compost préparé à base de margine et d'écorces de sésame. D'après ces auteurs, la phyto-toxicité du compost obtenu s'améliorait au fur et à mesure de sa maturation qui a duré 07 mois.

Références bibliographiques

- Adhoum, N., & Monser, L. (2004). Decolourization and removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by electrocoagulation. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 43(10), 1281-1287.
- Aggelis G. Iconomou D. & Christou M., (2003). Phenolic removal in a model olive oil mill wastewater using *Pleurotus ostreatus* in bioreactor cultures and biological evaluation of the process, *Water research*, 37, 3897-3904.
- Aggoun-Arhab, M. (2016). Caractérisation de la composition en micro-constituants des margines issues de la production oléicole et utilisabilité comme complément dans la ration chez la vache laitière. *Thèse de doctorat. Option: Biotechnologies Alimentaires*. Algérie.
- Ahmadi M., Vahabzadeh F., Bonakdarpour B. , Mehranian M.(2006). Empirical modeling of olive oil mill waste water treatment using loofa immobilized *Phanerochaete Chrysosporium*, *Process Biochemistry* 41, 1148-1154.
- Aissam, H. (2003). *Etude de la biodégradation des effluents des huileries (Margines) et leur valorisation par production de l'enzyme tannase en* (Doctoral dissertation, Université Sidi Mohamed Ben Abdellah, Maroc).
- Aissam, H., Errachidi, F., Merzouki, M., & 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(1), 23-30.
- Al-Essa, K., & Al-Essa, E. M. (2021). Effective approach of activated Jordanian bentonite by sodium ions for total phenolic compounds removal from olive mill wastewater. *Journal of Chemistry*, 2021, 1-16.
- Amrouni-Sais H., Fethallah R. & Fahas M.(2021). Les exploitations oléicoles en Algérie ; quelle performance économique ? *Recherche agronomique*, 19 (1) 65-76.
- Asses N, Ayed L, Bouallagui H, Sayadi S. & Hamdi M., (2009). Biodegradation of different molecular-mass polyphenols derived from olive mill wastewaters by *Geotrichum Candidum*. *Int.Biodeter. Biodegr.* 63, 407- 413.
- Attallaoui L. (2022). La filière oléicole en Algérie, état des lieux, opportunités et stratégies d'acteurs : cas de la wilaya de Djelfa. Université Mohamed Khider, Biskra. Algérie.
- Azzam, M. O. (2018). Olive mills wastewater treatment using mixed adsorbents of volcanic tuff, natural clay and charcoal. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(2), 2126-2136.
- Balice, V. (1982). Indagine analitica sulle acque di vegetazione. I. Nota 1. *Inquinamento*. 7, 49 – 53.
- Belaqziz, M., El-Abbassi, A., Agrafioti, E., & Galanakis, C. M. (2016). Agronomic application of olive mill wastewater: Effects on maize production and soil properties. *Journal of environmental Management*, 171, 158-165.
- Casa, R., D'Annibale, A., Pieruccetti, F., Stazi, S. R., Sermanni, G. G., & Cascio, B. L. (2003). Reduction of the phenolic components in olive-mill wastewater by an enzymatic treatment and its impact on durum wheat (*Triticum durum* Desf.) germinability. *Chemosphere*, 50(8), 959-966.

Chaari, I., Touil, A., & Medhioub, M. (2021). Adsorption-desorption of phenolic compounds from olive mills wastewater using Tunisian natural clay. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 40, 287-292.

Cifuentes-Cabezas, M., Carbonell-Alcaina, C., Vincent-Vela, M.C., Mendoza-Roca, J.A. & Álvarez-Blanco, S. (2021). Comparison of different ultrafiltration membranes as first step for the recovery of phenolic compounds from olive-oil washing wastewater. *Process Safety and Environmental Protection* 149, 724–734.

Conseil international oléicole. Newsletter n°187 du 08 décembre 2023. Note de conjoncture huile d'olives.

Dermeche S. (2020). Valorisation des sous-produits oléicoles par bioconversion. Thèse de doctorat. Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.

Direction des services agricoles de la wilaya de Tizi-Ouzou. 2022.

Direction des statistiques agricoles et des systèmes d'information. 2020. Ministère de l'Agriculture et du Développement Rural.

Domingues, E., Gomes, J., Quina, M. J., Quinta-Ferreira, R. M. & Martins, R. C. (2018). Detoxification of olive mill wastewaters by Fenton's process. *Catalysts*, 8(12), 662.

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

Farabegoli, G., Chiavola, A., & Rolle, E. (2012). SBR treatment of olive mill wastewaters: dilution or pre-treatment?. *Water Science and Technology*, 65(9), 1684-1691.

Fki, I., Allouche, N., & Sayadi, S. (2005). The use of polyphenolic extract, purified hydroxytyrosol and 3, 4-dihydroxyphenyl acetic acid from olive mill wastewater for the stabilization of refined oils: a potential alternative to synthetic antioxidants. *Food Chemistry*, 93(2), 197-204.

Fountoulakis, M. S., Dokianakis, S. N., Kornaros, M. E., Aggelis, G. G., & Lyberatos, G. (2002). Removal of phenolics in olive mill wastewaters using the white-rot fungus *Pleurotus ostreatus*. *Water research*, 36(19), 4735-4744.

García, C. A., & Hodaifa, G. (2017). Real olive oil mill wastewater treatment by photo-Fenton system using artificial ultraviolet light lamps. *Journal of Cleaner Production*, 162, 743-753.

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

Gharby, S., Harhar, H., Bouzoubaa, Z., Roudani, Z., Chafchaoui, I., Kartah, B., & Charrouf, Z. (2014). Effet des Polyphénols extraits des margines sur la stabilité de l'huile de tournesol (Effect of polyphenol extracts from margins on the stability of sunflower oil). *J. Mater. Environ. Sci*, 5(2), 464-469.

Giannes, A., Diamadopoulos, E., & Ninolakis, M. (2003). Electrochemical treatment of olive oil mill wastewater using a Ti-Ta/Pt/Ir electrode. *CUTEC publication Goslar*. 147-152.

Hachicha, S., Cegarra, J., Sellami, F., Hachicha, R., Drira, N., Medhioub, K., & Ammar, E. (2009). Elimination of polyphenols toxicity from olive mill wastewater sludge by its co-composting with sesame bark. *Journal of Hazardous materials*, 161(2-3), 1131-1139.

Hamdi, M., Garcia, J. L., & Ellouz, R. (1992). Integrated biological process for olive mill wastewater treatment. *Bioprocess Engineering*, 8, 79-84.

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

Hodaifa, G., Ochando-Pulido, J. M., Rodriguez-Vives, S., & Martinez-Ferez, A. (2013). Optimization of continuous reactor at pilot scale for olive-oil mill wastewater treatment by Fenton-like process. *Chemical engineering journal*, 220, 117-124.

Iboukhoulef, H. (2014). *Traitement des margines des huileries d'olive par les procédés d'oxydation avancée basé sur le système fenton-like (H₂O₂/Cu)* (Doctoral dissertation, Université Mouloud Mammeri).

Kachouri, F., & Hamdi, M. (2004). Enhancement of polyphenols in olive oil by contact with fermented olive mill wastewater by *Lactobacillus plantarum*. *Process Biochemistry*, 39(7), 841-845.

Mantzavinos, D., & Kalogerakis, N. (2005). Treatment of olive mill effluents: Part I. Organic matter degradation by chemical and biological processes-an overview. *Environment international*, 31(2), 289-295.

Marques, I. P. (2001). Anaerobic digestion treatment of olive mill wastewater for effluent re-use in irrigation. *Desalination*, 137(1-3), 233-239.

Mc Elhatton, A., & Do Amaral Sobral, P. J. (Eds.). (2011). *Novel technologies in food science: their impact on products, consumer trends and the environment* (Vol. 7). Springer Science & Business Media.

Mekki, A., Dhouib, A. & Sayadi, S. (2007). Polyphenols dynamics and phytotoxicity in asoil amended by olive mill wastewaters. *Journal of Environmental Management*. 84, 134 - 140.

Moussaoui, R., Siziani, D., Youyou, A., Sharrock, P., & Fiallo, M. M. (2010). Antioxidant effect of phenolic compounds recovered from olive mill wastewater of Chemlal variety cultivated in Kabylia (Algeria) on the oxidative stability of virgin olive oil. *J Food Agricult Environ*, 8, 86-89.

Oz, Y. B., Mamane, H., Menashe, O., Cohen-Yaniv, V., Kumar, R., Kruh, L. I., & Kurzbaum, E. (2018). Treatment of olive mill wastewater using ozonation followed by an encapsulated acclimated biomass. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(4), 5014-5023.

Panizza, M., & Cerisola, G. (2006). Olive mill wastewater treatment by anodic oxidation with parallel plate electrodes. *Water research*, 40(6), 1179-1184.

Ranalli, A. (1991). The effluent of olive oil plants: propositions for its use and its purifying. References to italian standards. III. *Olivae*. 39, 18- 34.

Roig, A., Cayuela, M.L., Sanchez-Monedero, M. A. (2006). An overview on olive mill wastes and their valorization methods. *Wastemanagement*. 26, 960 - 969.

Saf, C. (2022). *Valorisation des effluents liquides de l'industrie oléicole pour une oléiculture durable et respectueuse de l'environnement* (Doctoral dissertation, Université de Strasbourg; Université Cadi Ayyad (Marrakech, Maroc)).

Sánchez-Arévalo, C.M., Jimeno-Jiménez, Á., Carbonell-Alcaina, C., Vincent-Vela, M.C., & Álvarez-Blanco, S. (2021). Effect of the operating conditions on a nanofiltration process

to separate low-molecular-weight phenolic compounds from the sugars present in olive mill wastewaters. *Process Safety and Environmental Protection* 148, 428–436.

Sayadi, S., Allouche, N., Jaoua, M., & Aloui, F. (2000). Detrimental effects of high molecular-mass polyphenols on olive mill wastewater biotreatment. *Process Biochemistry*, 35(7), 725-735.

Slim, K., Atoui, A., & Temsah, M. (2013). Impact des rejets de margines sur la qualité des eaux du Nahr Hasbani (Sud Liban) par référence spéciale aux indices diatomiques. *Nature & Technology*, (9), 2.

Stoller, M. (2009). On the effect of flocculation as pretreatment process and particle size distribution for membrane fouling reduction. *Desalination*, 240, 209–217.

Tanchev, S., Joncheva, N., Genov, N & Codounis, M. (1980). Identification of anthocyanins contained in olives. *Georgike Ereuna*. 4, 5 - 73.

Tsagaraki, E., Lazarides, H. N. & Petrotos, K. B. (2007). Olive mill wastewater treatment. In *utilization of by-products and treatment of waste in the food industry* (pp. 133-157). Springer US.

Turano, E., Curcio, S., De Paola, M.G., Calabrò, V. & Iorio, G. (2002). An integrated centrifugation–ultrafiltration system in the treatment of olive mill wastewater. *J. Membr. Sci.*, 206, 519–531.

Vitolo, S., Petarca, L., & Bresci, B. (1999). Treatment of olive oil industry wastes. *Bioresource Technology*, 67(2), 129-137.

Vlyssides, A. G., Loizides, M., & Karlis, P. K. (2004). Integrated strategic approach for reusing olive oil extraction by-products. *Journal of Cleaner production*, 12(6), 603-611.

Yaakoubi, A., Aganchich, B., Jaouad, Y., Meddich, A., & Wahbi, S. (2021). Réponses morpho-physiologiques et biochimiques de la plante du féverole (*Vicia faba*. L) dans le sol amendé par les margines de centrifugation, essai en pots. *Afrique Science*, 18(5), 38-51.

Yaakoubi, A., Aganchich, B., Jaouad, Y., & Wahbi, S. (2022). Changements des propriétés du sol et des paramètres physiologiques et biochimiques foliaires de jeunes plants d'olivier inoculés par des champignons mycorrhiziens à arbuscules en réponse à l'application des eaux usées du moulin d'olive. *Afrique Science*, 20(3), 55-65.

Zagklis, D. P., & Paraskeva, C. A. (2018). Isolation of organic compounds with high added values from agro-industrial solid wastes. *Journal of environmental management*, 216, 183-191.

Chapitre 2
Traitement de la margine
d'olives par coagulation-
floculation

Le procédé de coagulation-floculation est largement appliqué dans le traitement de clarification des eaux. Le mécanisme global de la coagulation-floculation d'une eau trouble consiste dans un premier temps, en l'ajout d'un sel appelé « coagulant » qui déstabilise les colloïdes et leur permet de se regrouper sous forme de floes. Ensuite, les floes formés décantent, permettant ainsi la séparation des agrégats. Ce chapitre aborde les propriétés des particules en suspension et/ou colloïdes, les conditions physico-chimiques qui influent sur l'efficacité de la coagulation-floculation et une revue de littérature portant sur le traitement de la margine d'olives par ce procédé.

1. Les colloïdes

Selon l'union internationale de chimie pure et appliquée, le colloïde désigne un état de subdivision, avec des molécules ou des particules polymoléculaires dispersées dans un milieu et dont la taille, au moins dans une direction, est entre 1 nm et 1 μm . L'état colloïdal inclut donc tous les éléments non solubles dont les dimensions ne permettent pas une sédimentation qu'ils soient de nature minérale ou organique. La présence des colloïdes dans les eaux provoque une dispersion de la lumière appelée turbidité.

Les colloïdes, chargés négativement, sont déstabilisés par la présence de formes cationiques (Jankovic et al., 1974). Ainsi, la coagulation est la déstabilisation des particules colloïdales par l'addition d'un coagulant, qui apporte au milieu des éléments solubles ou colloïdaux pouvant neutraliser ou réduire la charge de surface des particules solides en suspension.

L'élimination des particules colloïdales des eaux naturelles ou des eaux de rejets est complexe de par la variabilité de la nature des colloïdes, de leurs propriétés de surface et de leur taille. L'origine des charges est variable en fonction de leur structure et de leur environnement ionique (Dihang et al., 2007). La neutralisation ou l'inversion de charge des particules colloïdales fonctionnalisées est réalisable par modification du pH du milieu.

2. Stabilité des suspensions colloïdales

Les systèmes colloïdaux sont considérés comme "stables" lorsque les particules colloïdales individuelles sont dispersées. Cela se produit lorsque les forces qui maintiennent les particules éloignées les unes des autres sont suffisamment importantes pour que ces corpuscules n'atteignent pas la distance de contact de Van Der Waals et que leur agrégation soit empêchée (Lan et al., 2018).

Les colloïdes peuvent avoir une propriété lyophobe, repoussant les molécules de solvant ou lyophile, dans le cas contraire. Les termes hydrophile et hydrophobe sont utilisés dans le cas

d'une suspension aqueuse. Lorsque les particules colloïdales présentent les deux propriétés hydrophile et hydrophobe, elles peuvent se regrouper pour former des micelles (John Bratby et al., 2007).

2.1. Interactions électrostatiques : théorie de la double couche

La double couche électrique est un modèle décrivant la variation du potentiel électrique aux abords d'une surface. Elle intervient principalement lors de l'étude du comportement des colloïdes et des surfaces en contact avec des solutions. L'épaisseur de la double couche électrique est appelée longueur de Debye (figure 1).

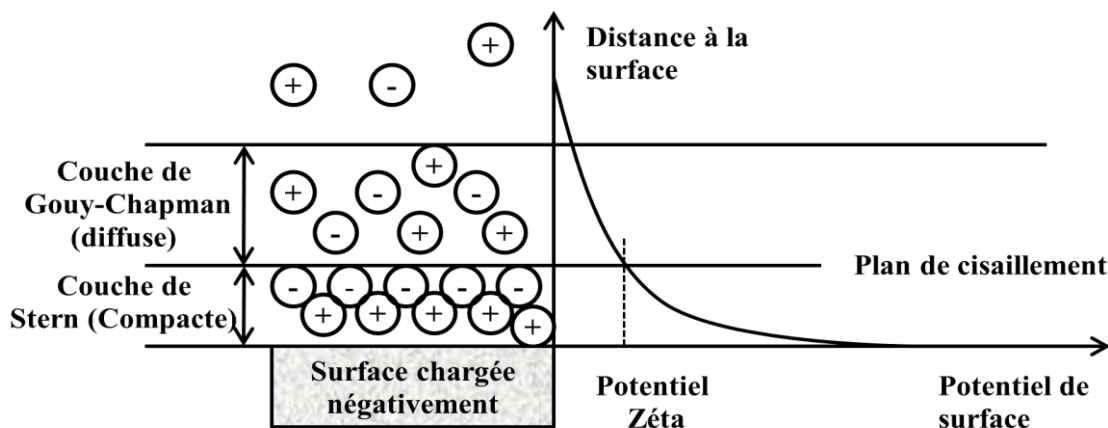


Figure 1. Schéma de la double couche et évolution du potentiel en fonction de la distance à la surface du colloïde (Parsons et al., 1981)

Les charges de surface attirent les contre-ions de la solution dans une couche de faible épaisseur (mais supérieure à la taille atomique) pour former la couche liée ou couche de Stern.

La neutralisation de la particule se poursuit dans la couche diffuse ou couche de Gouy jusqu'à l'électroneutralité. La double couche électrique est composée de deux régions : une couche interne qui comprend probablement des molécules d'eau et des ions adsorbés ou libres et une couche diffuse dans laquelle les contre-ions sont de densité décroissante selon une loi exponentielle.

La valeur du potentiel à la surface du plan de cisaillement est appelée « potentiel zêta ». Ce potentiel s'obtient expérimentalement par électrocinétique en mesurant la mobilité électrophorétique. De ce potentiel dépendra l'intensité de répulsion ou d'attraction électrostatique entre particules.

2.2. Modèle Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek (DLVO)

La théorie DLVO, d'après Boris Derjaguin et Lev Landau, Evert Verwey et Theodoor Overbeek, explique quantitativement l'agrégation et la stabilité cinétique des dispersions aqueuses et décrit la force entre les surfaces chargées qui interagissent dans un milieu liquide.

Lorsque deux particules colloïdales s'approchent l'une de l'autre, elles sont soumises à deux grands types de force de direction opposée (figure 2):

- Force d'attraction gravitationnelle (\vec{F}_A) liée à la masse spécifique,
- Force de répulsion électrostatique (\vec{F}_R) liée aux charges superficielles des colloïdes et donc à leur potentiel Zêta.

Leur résultante $\vec{F} = \vec{F}_A + \vec{F}_R$ est d'une part très supérieure à celle du poids de la particule qui est donc négligeable. La résultante \vec{F} est celle qui décide de l'agrégation si, en valeur absolue, $F_A > F_R$ ou de la répulsion si $F_R > F_A$. C'est le second cas que l'on retrouve dans le cas des eaux usées, d'où la stabilité des suspensions colloïdales. Pour déstabiliser la suspension, il faut donc diminuer les forces de répulsion électrostatique, ce qui implique de neutraliser les charges superficielles des colloïdes : c'est ce qu'on obtient en ajoutant dans l'eau un réactif dit coagulant.

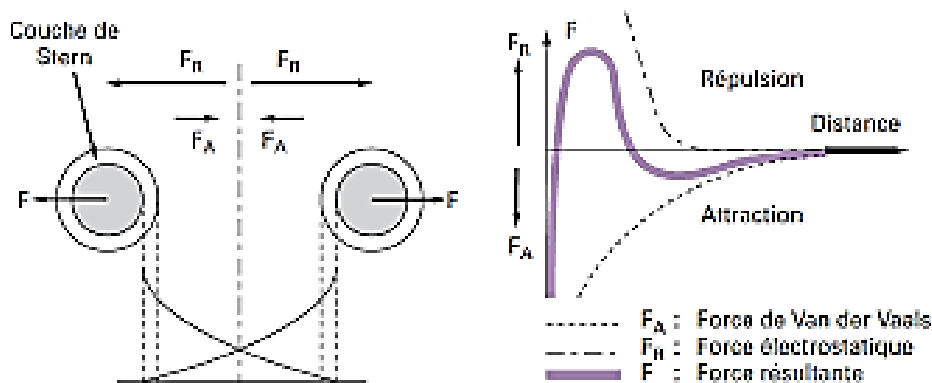


Figure 2. Interactions entre particules en fonction de la distance inter-particulaire.

La stabilité, que l'on doit aux forces de répulsion électrostatique, est fonction du maximum répulsif obtenu (barrière d'énergie). Lorsque cette limite est franchie, l'attraction l'emporte (rapprochement de deux particules). Ainsi, la déstabilisation des particules peut passer par la neutralisation partielle ou totale du potentiel zêta afin de réduire le maximum répulsif ou par un apport d'énergie pour que les particules rentrent en collision et s'agglomèrent par attraction de type VDW.

3. Coagulation-Floculation

Les réactifs chimiques, utilisés dans le traitement des eaux par coagulation-floculation, peuvent être classés en deux groupes : les coagulants inorganiques et les polymères organiques.

3.1. Les coagulants

Les sels inorganiques multivalents, tels que les sels de Fer (III) et d'aluminium et dans une moindre mesure de calcium et de magnésium sont très largement utilisés en tant que coagulant pour le traitement des eaux à cause de leur faible coût comparativement aux polymères de synthèse. Le procédé présente cependant les contraintes telles que la nécessité d'ajuster le pH par ajout de la chaux ou la difficulté à traiter des effluents avec des concentrations colloïdales faibles. De plus, comme rapporté dans de nombreuses études, leur utilisation entraînerait la production de gros volumes de boues d'hydroxydes métalliques (Lee et al., 2012 ; Achak et al., 2008).

3.2. Les flocculants

Les polymères améliorent l'efficacité de traitement des eaux usées ; ceci dépend de plusieurs paramètres tels que :

- le nombre de groupements fonctionnels,
- le poids moléculaire et la structure (linéaire ou ramifiée),
- le type d'effluent et le pH de la solution,
- les autres réactifs introduits : coagulants.

Un flocculant peut-être le seul acteur impliqué dans le procédé de coagulation floculation. Il peut déstabiliser puis ponter les particules de l'effluent. Il permet également de structurer les floccs et d'en augmenter la taille.

La floculation est l'étape où les particules préalablement neutralisées s'agglomèrent en structures plus grosses appelées microflocs. Ces microflocs s'agrègent ensuite en floccs plus volumineux, qui peuvent alors subir une décantation. L'étape de floculation peut être améliorée en ajoutant un autre réactif : l'adjuvant de floculation, communément appelé flocculant.

Le temps et la vitesse de floculation sont des caractéristiques spécifiques à cette étape. En floculation, le gradient de vitesse agit sur la probabilité de rencontre des microflocs, mais il n'est pas possible de l'augmenter exagérément. En effet, pour des valeurs trop élevées du gradient de vitesse, le flocc formé peut subir un cisaillement mécanique entraînant sa destruction. Les gradients de vitesse étant très dépendants de la géométrie du système et du

type d'agitation, il n'est donc pas intéressant de déterminer cet optimum qui ne serait valable que dans le cas du jar-test et non valable pour une application industrielle.

Les floculants synthétiques organiques comprenant principalement le polyacide acrylique (PAA), le polyacrylamide (PAM). Grâce à la neutralisation de la charge, à l'action de pontage et de balayage, ces produits chimiques facilitent la déstabilisation et l'agrégation des fines gouttelettes d'huile et des colloïdes en suspension. Différents types de floculants polymères naturels et plusieurs combinaisons avec d'autres floculants modifiés sont également rapportés pour améliorer les performances de la coagulation-floculation. Compte tenu de la biodégradabilité et du haut poids moléculaire, ces floculants naturels promettent de se substituer aux conventionnels (Lapointe & Barbeau, 2020).

Comme mentionné ci-dessus, les coagulants salins inorganiques et les floculants synthétiques organiques se sont avérés efficaces dans le traitement des eaux usées huileuses, mais ils peuvent causer une pollution supplémentaire. Ils représentent également de nombreuses menaces pour la santé humaine en raison de la libération d'ions métalliques résiduels ou de monomères nocifs. Par conséquent, les floculants polymères naturels en tant qu'agents verts possèdent un potentiel élevé pour remplacer d'autres coagulants et floculants de synthèse (Lee et al., 2014). Les floculants naturels proviennent principalement de l'amidon, du chitosane, de la cellulose et d'autres matériaux polysaccharidiques (Zhang W. et al., 2010 ; Zhang Z. et al., 2010). Ces floculants naturels ont également des structures macromoléculaires et certains groupes fonctionnels, qui peuvent neutraliser les particules de charge négative et réduire le potentiel zêta pour comprimer la double couche électrique (Zacaret, 2000). De plus, les polymères à base de saccharides naturels sont composés d'anneaux de sucre hexagonaux avec une structure de tige rigide, ce qui peut améliorer la compacité des floes.

Cependant, le développement futur de ces biofloculants est affecté par quelques inconvénients. Premièrement, ils ont tous une durée de conservation plus courte en raison de leur biodégradabilité facile. De plus, les floes formés par les biofloculants ont tendance à perdre leur stabilité et leur résistance. Ainsi, l'objet des recherches de ces dernières années est d'améliorer leur propriété et leur potentiel d'application en modifiant leur structure physique et chimique (Das et al., 2012). Une nouvelle génération de floculants polymères peut également être conçue de manière appropriée en greffant des chaînes de floculants synthétiques sur un squelette de polysaccharide purifié (Pal et al., 2012).

4. Mécanismes de la coagulation-floculation

Le mécanisme de coagulation-floculation repose sur la réduction des charges responsables de la répulsion entre colloïdes afin de faciliter leur agglomération et la formation d'agrégats qui pourront être éliminés par sédimentation ou flottation. Un coagulant peut agir selon plusieurs mécanismes de déstabilisation des colloïdes à la fois. Parmi ces mécanismes, on retrouve :

- ✓ La compression de la double couche,
- ✓ L'adsorption et la neutralisation des charges,
- ✓ L'adsorption et pontage par des polymères à longues chaînes,
- ✓ Emprisonnement des particules par balayage.

4.1. Déstabilisation par compression de la double couche (coagulation électrostatique)

L'ajout d'un électrolyte dans une solution colloïdale va directement augmenter la densité de charge dans la couche diffuse et réduire l'épaisseur de la double couche, ce qui permet de diminuer le potentiel zêta en valeur absolue. Plus la force ionique augmente plus la répulsion diminue en favorisant une attraction entre colloïdes.

4.2. Adsorption et neutralisation des charges

Le coagulant ou ses produits d'hydrolyse peuvent s'adsorber à des groupements fonctionnels ionisés au niveau de la couche de Stern. Dans ce cas la dose de coagulant active est très étroite et obéit à une relation stœchiométrique. En effet, un excès de coagulant conduit à une inversion des charges de surfaces des particules qui deviennent positives et se « restabilisent » (Dihang et al., 2007) (Figure 3). Ces coagulants peuvent être des cations (Al^{3+} , Fe^{3+} , Ca^{2+}) ou des espèces moléculaires ionisées.

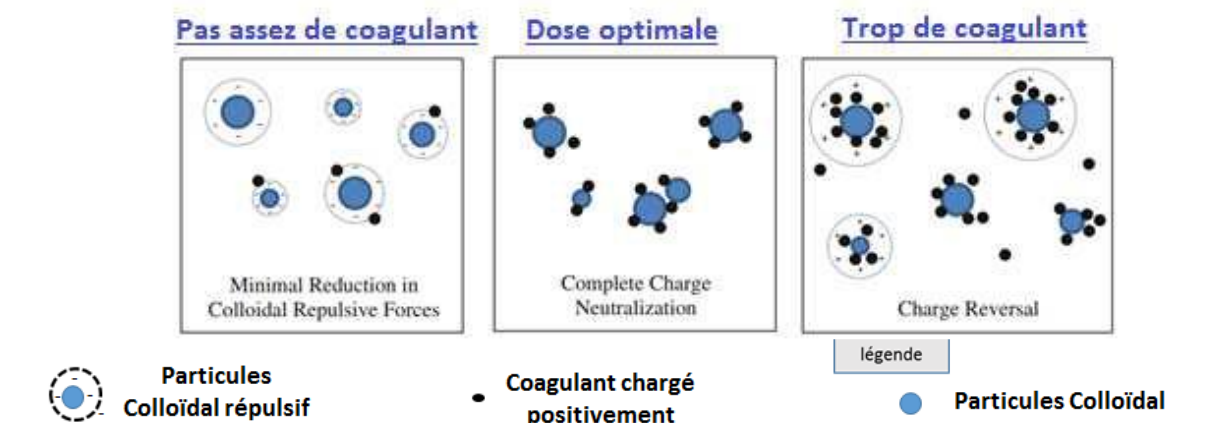


Figure 3. Coagulation-floculation par neutralisation des charges (Choy et al., 2015).

4.3. Adsorption et pontage par des polymères à longues chaînes

Les polymères, de masse moléculaire élevée et possédant de multiples charges au niveau de la chaîne moléculaire, favorisent la déstabilisation des matières colloïdales. Un même colloïde peut se faire adsorber « plusieurs » fois. Ainsi, il y a formation de floccs par pontage du polymère comme décrit sur la figure 4. Ces polymères sont de meilleurs floculants que les sels métalliques.

Des ions divalents tels que Ca^{2+} et Mg^{2+} agissent comme des ponts entre le polyélectrolyte et la surface des colloïdes. Ces polyélectrolytes possèdent des atomes d'hydrogène liés à un hétéroatome ou à un groupement plus électronégatif (carboxylique, amide, amine, hydroxyle) et peuvent établir des liaisons hydrogène avec d'autres atomes électronégatifs porteurs d'une paire d'électrons non liantes présentes à la surface de la matière organique ou des hydroxydes métalliques (Bolto et Gregory, 2007).

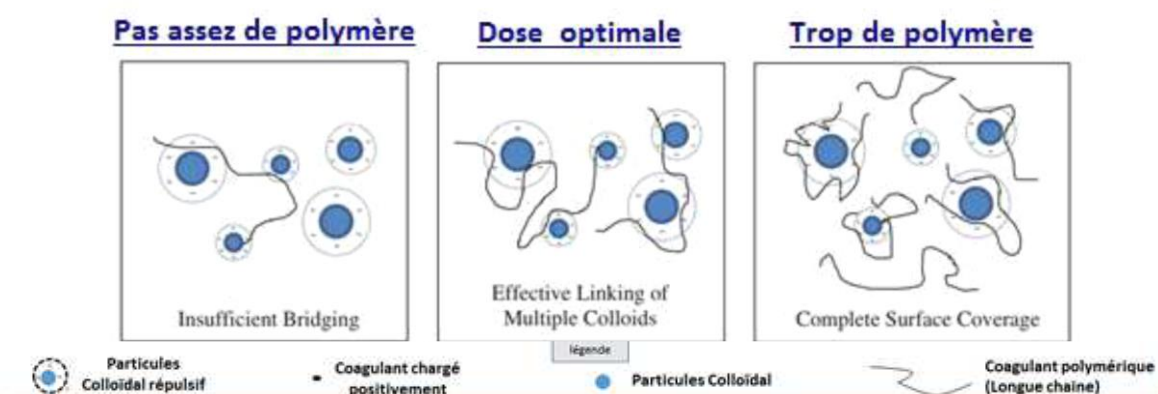


Figure 4. Floculation par adsorption et pontage (Choy et al., 2015).

4.4. Coagulation-floculation par entrainement (emprisonnement des particules)

Ce processus de coagulation-floculation par entrainement (figure 5) n'est plus stœchiométrique et ne dépend pas de la charge du coagulant. Il concerne les suspensions très chargées initialement ou par l'apport d'une forte charge colloïdale d'hydroxyde métallique.

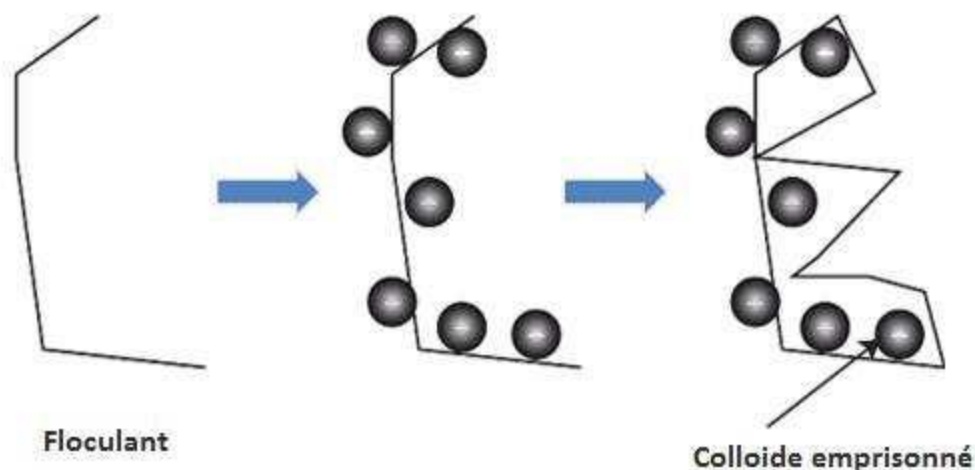


Figure 5. Floculation par emprisonnement (balayage) (Tardat et al., 2000).

4.5. Floculation physique

Une fois déstabilisés, les colloïdes entrent en collision, s'agglomèrent et atteignent une taille suffisante pour être séparés gravitairement. On détermine l'importance de l'agitation lors de la floculation. En général, deux phénomènes régissent la vitesse de floculation :

- *floculation péricinétique*

Ce type de floculation, appelée aussi micro-floculation est due à l'agitation désordonnée des particules par un effet thermique (diffusion brownienne) qui favorise la formation de micro flocs. Comme toutes les particules ont la même énergie cinétique, les plus petites ont alors des vitesses de déplacement plus élevées, ce qui augmente leur probabilité de se rencontrer. Le contact est donc induit par les gradients de diffusion et de température.

- *floculation orthocinétique*

Ce phénomène s'applique aux flocs dont la taille est supérieure à $10\mu\text{m}$ (dimension critique). Au-delà de cette valeur, l'agitation thermique ne joue plus qu'un rôle mineur sur le mouvement des particules. Seule une agitation mécanique de l'eau, correspondant à un régime turbulent faible mais non négligeable, peut alors déplacer les particules et augmenter leur probabilité de se réunir pour former des flocs plus gros. La cinétique est influencée par la nature du milieu, la température, la concentration en colloïdes et la présence d'inhibiteurs (Beadry, 1984).

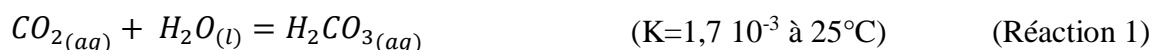
4.6. Mécanismes de floculation à base de biopolymères

Les biopolymères sont extraits de matières premières naturelles. Ils peuvent être obtenus à partir d'animaux, de plantes, de champignons, etc. Les biofloculants les plus couramment utilisés sont à base de chitosane, amidon, cellulose et lignine (Jiang et al., 2021).

Selon le mécanisme de floculation proposé par Wang et al., (2011), pour que le floculant s'adsorbe à la surface des particules en suspension, il doit non seulement être à proximité immédiate de ces particules, mais doit également exercer une force d'attraction suffisamment forte pour surmonter la force de répulsion électrostatique. De plus, un processus de floculation efficace et rapide dépend, entre autres, de la taille des particules en suspension, ce qui implique une relation de proportionnalité entre la taille des particules et la vitesse de sédimentation (Lee et al., 2012).

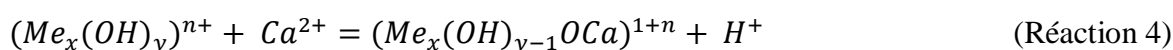
4.7. Potentiel coagulant de la chaux

Les deux formes de chaux principalement utilisées dans le traitement des eaux en générale sont la chaux vive CaO et la chaux hydratée ou éteinte Ca(OH)_2 . Lorsque la chaux est ajoutée à un milieu aqueux, le pH de celui-ci augmente, entraînant la formation de carbonate de calcium à partir de l'alcalinité naturelle de l'eau :



L'augmentation de la concentration en acide carbonique et en calcium ajoutés entraîne la précipitation du carbonate de calcium dont les cristaux enchevêtrent les particules colloïdales. Outre son impact économique positif en termes de coût du traitement, la chaux a été effectivement envisagée pour plusieurs études pour éliminer les matières en suspension, colloïdales et principalement les composés phénoliques. Afin d'expliquer l'efficacité d'élimination des composés organiques à fonction aromatique en présence de métaux cationiques trois mécanismes ont été réalisés (Ginos et al., 2006 ; Achak et al., 2008)

- Adsorption de cations Ca^{2+} sur des floes d'hydroxyde entraînant la création de nouveaux sites d'adsorption :



- Formation de complexe insoluble Ca^{2+} - matière organique.
- L'effet pont de Ca^{+2} entre les formes anioniques des composés organiques.

D'autre part, le carbonate de calcium formé à pH basique agit comme un alourdisant en augmentant la densité des particules décantables.

En plus de la simplicité et de l'efficacité de l'application de la chaux dans la réduction des composés phénoliques dans les margines, une grande quantité des composants gras, qui empêchent l'évaporation de l'eau en formant un film imperméable à la surface des eaux usées peut également être retirée.

5. Paramètres influents sur la coagulation-floculation

Les principaux paramètres influents sur le processus de coagulation-floculation sont : le pH, la dose du coagulant, la vitesse d'agitation, le temps d'agitation et la température.

5.1. pH

Le pH reste le paramètre le plus important à prendre en considération. Il fixe la spéciation du coagulant utilisé mais modifie également les propriétés de l'ensemble des espèces solubles ou colloïdales présentes dans l'eau.

Dans le cas des sels métalliques, la nécessité de travailler en présence des précipités d'hydroxydes colloïdaux limite la zone de pH pouvant être utilisée. Le précipité métallique peut avoir une nature différente en fonction des anions associés (phosphates, sulfates, etc.) et les réactions à la surface des hydroxydes formés dépendront également de la valeur du pH retenue.

Le pH optimal de coagulation correspond en général au minimum de solubilité de l'hydroxyde considéré. Le pH et la solubilité minimale sont fortement influencés par la force ionique du milieu et la présence de composés organiques.

Un abaissement du pH provoque une diminution de la taille des particules organiques qui deviennent plus hydrophobes avec une augmentation de la solubilité des hydroxydes. Il existe alors un pH optimal, au-delà duquel les protons inhibent les interactions entre les matières organiques naturelles et les hydroxydes métalliques (Abdessemed, 2004).

5.2. Dose du coagulant

Comme décrit précédemment, parmi les mécanismes de déstabilisation, l'adsorption et la neutralisation des charges de surface des colloïdes dépendent de la concentration en ions pouvant s'adsorber et donc présents en solution. Dans ce cas, au-delà de la stœchiométrie, un phénomène peut apparaître par inversion de signe de la charge moyenne des particules. En présence de floculant, les doses à appliquer sont beaucoup plus difficiles à estimer car la structuration du floc peut contribuer à des phénomènes d'entraînement.

En effet un excès de coagulant conduit à une inversion des charges de surfaces des particules qui deviennent positives et se restabilisent (Dihang et al., 2007).

5.3. Vitesse et temps d'agitation

La vitesse et le temps d'agitation sont deux paramètres en antagonisme si l'on raisonne strictement en puissance dissipée (Wang et al., 2011). La vitesse d'agitation conditionne d'une part la fréquence des collisions entre particules et d'autre part la taille des agglomérats formés ; en effet, plus la vitesse est élevée et plus le cisaillement et la cinétique de floculation

orthocinétique deviennent importants mais cela limite la taille maximale des floccs. Ainsi, le coagulant doit être immédiatement dispersé dans l'eau pour obtenir une répartition homogène de celui-ci, et ceci avant toute précipitation de l'hydroxyde. Pour cela, il est nécessaire de dissiper une énergie d'agitation importante pendant un temps court, ou en d'autres termes utiliser un gradient de vitesse élevé.

Dans le cas d'une coagulation par entrainement, les particules, solides ou dissoutes, sont piégées dans les précipités d'hydroxydes métalliques et l'agitation n'est alors qu'un facteur secondaire (Abdessemed. 2004).

5.4. Température

Il est bien connu que la température ambiante a des effets apparents sur le traitement de coagulation-floculation. Lorsque la température des eaux est basse (proche de 0°C), il est difficile d'obtenir les effets de coagulation-floculation. Dans ces circonstances, la vitesse de formation des floccs est lente. L'influence de la baisse de température sur les effets de la coagulation comprend principalement les points suivants :

a- L'hydrolyse des coagulants salins inorganiques est une réaction endothermique, de sorte que l'hydrolyse est difficile à basse température, en particulier pour le sulfate d'aluminium (He et al., 2011).

b- Plus la température est basse et plus la viscosité de l'eau est élevée. La force de cisaillement du débit d'eau augmentera également avec l'augmentation de la viscosité, ce qui n'est pas bénéfique à la formation de floccs (Zhang W. et al., 2010).

c- La fréquence de collision des particules colloïdales est affaiblie à basse température due à une faible intensité de mouvement brownien (Lu et al., 2014); par conséquent, de petits floccs se forment (Yang et al., 2016).

d- Lorsque la température de l'eau est basse, l'hydratation colloïdale est améliorée. De ce fait, l'adhérence entre les particules et l'agrégation colloïdale est réduite. D'un autre côté, la solubilité et l'activité des flocculants polymères peuvent généralement être améliorées lorsque la température augmente, ce qui conduit à une malléabilité élevée du polymère qui favorise l'effet de pontage.

6. Traitement de la margine d'olives par coagulation-floculation

De nombreuses recherches se rapportant au traitement des margines d'olives par coagulation-floculation ont été rapportées dans la littérature. En plus de la variabilité des caractéristiques des margines, les conditions opératoires utilisées à l'échelle laboratoire, sont diverses (Tableau1). En effet, les conditions d'agitation des mélanges réactionnels utilisées

(vitesse et temps) lors de l'étape de coagulation ou de floculation ainsi que les agents chimiques testés varient d'une étude à une autre. Une revue bibliographique des études menées ces vingt dernières années est présentée dans le tableau 1.

Aktas et al., (2001) ont traité la margine d'olives par coagulation-floculation en utilisant la chaux. Les auteurs ont suivi l'élimination des composés phénoliques par chromatographie liquide et ont constaté une corrélation entre le taux d'élimination des composés phénoliques et leur structure moléculaire. Les composés aromatiques ont été classés selon leur taux d'élimination : les composés totalement éliminés (catéchine, acide protocatéchique, 4-méthylcatéchol) ou partiellement éliminés (acide p-hydroxybenzoïque, acide vanillique, acide syringique, acide ferulique, et acide p-coumarique) et ceux qui ne sont pas affectés par le traitement (tyrosol, acide vétratrique, syringaldéhyde, vanilline et p-hydroxybenzaldéhyde). Les auteurs ont conclu que les composés phénoliques dotés de deux groupements -OH sont totalement éliminés, ceux possédant un groupement -OH et un autre -COOH sont partiellement éliminés tandis que ceux dont la structure comporte soit un groupement -OH ou bien un groupement -COOH ne sont pas éliminés.

Lors d'une étude menée par Lagoudianaki et al., (2003), l'hydroxyde de calcium a été utilisé pour traiter la margine par coagulation seule. Le mélange margine-Ca(OH)₂ est simplement agité puis laissé décanter. Les auteurs ont rapporté qu'après trois jours de décantation, l'émission des odeurs a été considérablement réduite (80%). La dose de chaux utilisée est 10 g/L.

Sarika et al., (2005) ont étudié le traitement de la margine d'olives par floculation directe en utilisant six flocculants de synthèse, 4 cationiques et 2 anioniques. L'étude, menée par ces auteurs, a montré que la séparation du surnageant et de la boue est conditionnée par la nature du flocculant mais aussi par la dose de flocculant utilisé.

Tableau 1. Conditions opératoires utilisées lors du traitement de la margine par coagulation-floculation.

Coagulation	Floculation	Agents chimiques	Référence
100 rpm, 10 mn	30 rpm, 10 mn	CaO	Aktas et al., (2001)
45 rpm, (*)	-	Ca(OH) ₂	Lagoudianaki et al., (2003)
-	45 rpm, (*)	06 polymères de synthèse (FO-4700-SH, FO-4490-SH, FO-4350-SHU, FO-4190-SH, Floccan-23, et AN 934-SH)	Sarika et al., (2005)
150 rpm, (*)	(*)	CaO, FeCl ₃	Jaouani et al., (2005)
200 rpm, 2 mn	90 rpm, 15 mn	CaO, FeCl ₃ , FeSO ₄ , MgSO ₄ , chlorure de poly-aluminium et polymères de synthèse (FO-4700-SH, FO-4490-SH, FO-4350-SHU, FO-4190-SH, AN 934-SH et Floccan-23)	Ginos et al., (2006)
130 rpm, 3 mn	30 rpm, 20 mn	CaO, Al ₂ (SO ₄) ₃	Achak et al., (2008)
200 rpm, 5 mn	60 rpm, 10 mn	Ca(OH) ₂ , Ca(ClO) ₂	Boukhoubza et al., (2009)
200 rpm, 5 mn	90 rpm, 30 mn	FeSO ₄ , Floccan-23	Papaphilippou et al., (2013)
(*) , 3 mn	(*) , 10 mn	Chlorure de poly-aluminium, Al ₂ (SO ₄) ₃ et polymères de synthèse (Floccan-23 et Praestol-2240)	Palendridou et al., (2014)
150 rpm, 15 mn	50 rpm, 15 mn	Al ₂ (SO ₄) ₃ , polymère de synthèse (*)	Sbai et al., (2015)
250 rpm, 3 mn	150 rpm, 10 mn	Ca(OH) ₂ , CaO, MgCl ₂ , CaCl ₂ , FeCl ₃ , polymères de synthèse (PDADMAC, PEI, PAA)	Iakovides et al., (2016)
120 rpm, 3 mn	30 rpm, 20 mn	CaO, Al ₂ (SO ₄) ₃	Hattab et al., (2020)
150 rpm, 30 s	-	Jus de fruit de cactus	Neffa et al., (2020)
35 rpm, 25 mn	-	Moringa Oleifera	Rifi et al., (2022)

(*) : Non indiqué.

Jaouani et al., (2005) ont traité la margine d'olives en utilisant la chaux vive et le chlorure de fer III comme agents coagulants. L'étude menée par ces auteurs a montré que l'emploi de 20 g/l de FeCl₃ réduit la DCO et les composés phénoliques respectivement de 34 % et 44 %. Ces auteurs ont également rapporté que l'utilisation de 30 g/L de CaO a permis de réduire la DCO et les CP respectivement de 37% et 71%.

Ginos et al., (2006) ont étudié l'effet de plusieurs coagulants inorganiques (CaO, FeCl₃, FeSO₄, MgSO₄, chlorure de poly-aluminium) ainsi que quatre polyélectrolytes cationiques et deux anioniques seuls ou dans diverses combinaisons pour traiter la margine d'olives par coagulation-floculation. L'étude a montré que pour atteindre des rendements similaires, il faut utiliser des doses de chaux supérieures comparativement au cas des autres cations métalliques.

Lors de l'étude menée par Achak et al., (2008), la chaux vive a été utilisée dans la gamme 5-30g/L. Dans des conditions optimales (20g/L - pH12), les CP et la DCO sont

respectivement réduits de 75 % et 43 %. D'après ces auteurs, le piégeage des particules en suspension et colloïdales par la chaux s'effectue suivant le mécanisme de coagulation par balayage tandis que, le carbonate de calcium formé à pH basique agit comme un agent alourdissant en augmentant la densité des floccs.

Boukhoubza et al., (2009) ont étudié l'effet de l'hypochlorite sur une margine préalablement traitée par filtration et par coagulation-floculation. Lors de cette étude, la filtration de la margine sur une colonne de sable a permis de réduire sa teneur en matière en suspension de 42%. Le filtrat obtenu a été soumis à une coagulation-floculation en utilisant l'hydroxyde de calcium (10 g/L). Le traitement a permis une réduction de la DCO, MES et CP respectivement de 72 %, 73 % et 60 %. Cependant, un noircissement de la margine traitée a été observé en particulier lors de l'ajout de fortes concentrations (60 à 150 g/L). Pour y remédier, l'hypochlorite de calcium a été utilisé pour ses propriétés oxydantes, de désinfection et de blanchiment.

Le sulfate de fer II et le Floccan-23, flocculant anionique de synthèse, ont été utilisés pour traiter la margine (Papaphilippou et al., 2013). Ces auteurs ont rapporté que l'utilisation de 6,67 g/L de sulfate de fer et de 0,287 g/L de Floccan-23 a permis de réduire les MES, DCO et CP respectivement de 97%, 72% et 40 %.

Palendridou et al., (2014) ont traité le surnageant d'une margine ayant décanté 24h en utilisant du chlorure de poly-aluminium (CPA) et sulfate d'aluminium comme coagulants. Ces auteurs ont rapporté que les meilleurs rendements d'élimination de la COD-dissoute, des CP, de la MS et des MES sont respectivement 36%, 45%, 37% et 92% en utilisant 4g /l de chlorure de poly-aluminium tandis qu'elles sont 19 %, 26 %, 31 % et 58 % dans le cas de l'emploi du sulfate d'aluminium.

Sbai et Loukili (2015) ont utilisé le sulfate d'aluminium $Al_2(SO_4)_3$ pour traiter des margines d'olives dix fois diluées. L'étude a montré qu'une dose optimale de 1,5 g/L permet une réduction de la DCO (42 %), des CP (22 %), des MES (58 %), de la turbidité (83 %). Selon ces auteurs, les faibles rendements obtenus seraient dûs à la faible concentration en ions Al^{3+} , à la prédominance des espèces $Al(OH)^{2+}$ et $Al(OH)_2^+$ et à l'absence de la forme neutre du coagulant $Al(OH)_3$ dans le domaine du pH utilisé (4,5 - 4,7).

Iakovides et al., (2016) ont réalisé des expériences de coagulation/floculation avec plusieurs électrolytes ($FeCl_3$, $Ca(OH)_2$, CaO , $CaCl_2$) et une variété de polyélectrolytes. Les auteurs ont rapporté que le couplage de l'hydroxyde de calcium à 20 g/L avec le chlorure de polydiallyldiméthylammonium à 1,25 g/L, a permis une réduction de la DCO (56%), des

MES (27%), de la MS (43%) et des CP (76%). Lorsque les électrolytes ont été utilisés seuls, une réduction de la DCO comprise entre 20 à 43 % a été observée.

Hattab et al., (2020) ont traité la margine d'olive par combinaison de deux agents coagulants, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ et CaO . D'après ces auteurs, la combinaison de ces deux coagulants ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -1,5 g/L et CaO -3 g/L à $\text{pH}=8,5$) permet de réduire la DCO de 45 % et produit 42% (v/v) de boue.

Lors d'une étude menée par Neffa et al., (2020), le jus de cactus a été utilisé comme agent coagulant. Les auteurs ont rapporté que l'emploi d'une dose de 10% (V/V) à $\text{pH}10$, permettait de réduire la DCO et les CP respectivement de 74 % et 51 %.

El abdouni et al., (2022) ont traité la margine d'olive par coagulation-floculation en utilisant $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ et $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Leur étude a montré que l'emploi de 1,7 g/L de sulfate d'aluminium permet d'éliminer 58 % de la DCO, 23 % des MES et 24 % des polyphénols, et que l'élimination de 52 % de la DCO, 48 % des MES et 72 % des polyphénols nécessite l'utilisation de 20 g/L de chaux. En outre, la combinaison de deux coagulants (1,7 g/L de sulfate d'aluminium et 20 g/L de chaux) réduit 64 % de la DCO, 72 % des MES et 62 % des composés phénoliques. Ces auteurs ont rapporté que les meilleurs taux de réduction des CP ont été obtenus dans la gamme de pH correspondant au domaine de prédominance de l'hydroxyde d'aluminium neutre $\text{Al}(\text{OH})_3$. D'après ces auteurs, ceci pourrait être expliqué par l'adsorption des composés phénoliques sur les floccs d'hydroxyde d'aluminium. Leur étude a également montré que les rendements diminuent de près de la moitié lorsque la température passe de 25°C à 10°C .

Rifi et al., (2022) ont testé un coagulant naturel, le *Moringa Oleifera*, pour traiter la margine d'olive. D'après ces auteurs, une dose de *Moringa Oleifera* de 65 g/L, à $\text{pH}6$, a permis de réduire la DCO et les CP respectivement de 88 % et 86 %.

Références Bibliographiques

Afoufou, F., Guesbaya, N., & Achour, S. (2007). Effet de la minéralisation des eaux naturelles sur l'élimination de composés organiques aromatiques par coagulation-floculation. *Courrier du Savoir*, 08,75-81

Abdessemed, D., & Nezzal, G. (2003). Treatment of primary effluent by coagulation-adsorption-ultrafiltration for reuse. *Desalination*, 152(1-3), 367-373.

Amirtharajah, A. (1988). Some theoretical and conceptual views of filtration. *Journal-American Water Works Association*, 80(12), 36-46.

Amuda, O. S., & Amoo, I. A. (2007). Coagulation/flocculation process and sludge conditioning in beverage industrial wastewater treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 141(3), 778-783.

Bolto, B., & Gregory, J. (2007). Organic polyelectrolytes in water treatment. *Water Res*, 41, 2301–2324.

Boukhoubza, F., Jail, A., Korchi, F., Idrissi, L. L., Hannache, H., Duarte, J. C., ... & Nejmeddine, A. (2009). Application of lime and calcium hypochlorite in the dephenolisation and discolouration of olive mill wastewater. *Journal of environmental management*, 91(1), 124-132.

Beadry, J. P., (1984). *Traitement des eaux*. Les éditions le griffon d'argile. Québec. Canada.

Crittenden, J. C., Trussel, R. R., Hand, D. W., Howe, K. J., & Tchobanoglous, G. (2005). Coagulation, mixing and flocculation. *Water Treatment: Principles and Design*, 2.

Dayarathne, H. N. P., Angove, M. J., Aryal, R., Abuel-Naga, H., & Mainali, B. (2021). Removal of natural organic matter from source water: Review on coagulants, dual coagulation, alternative coagulants, and mechanisms. *Journal of Water Process Engineering*, 40, 101820.

Dihang, M. D. (2007). *Mécanisme de coagulation et de floculation de suspensions d'argiles diluées rencontrées en traitement des eaux* (Doctoral dissertation, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier).

Duan, J., & Gregory, J. (2003). Coagulation by hydrolysing metal salts. *Advances in colloid and interface science*, 100, 475-502.

Elabdouni, A., Haboubi, K., Bensitel, N., Bouhout, S., Aberkani, K., & El Youbi, M. S. (2022). Removal of organic matter and polyphenols in the olive oil mill wastewater by coagulation-flocculation using aluminum sulfate and lime. *Moroccan Journal of Chemistry*, 10(1), 10-1.

Ginos, A., Manios, T., & Mantzavinos, D. (2006). Treatment of olive mill effluents by coagulation–flocculation–hydrogen peroxide oxidation and effect on phytotoxicity. *Journal of hazardous materials*, 133(1-3), 135-142.

Hattab, A., Bagané, M., & Ben Amor, H. (2020). Combined treatment by coagulation-flocculation and oxidation of olive mill wastewater. *J. Mater. Environ. Sci*, 11, 522-530.

Hecini, L., & Achour, S. (2014). Coagulation-floculation au sulfate d'aluminium de composés organiques phénoliques et effet de sels de calcium et de magnésium. *Revue des Sciences de l'Eau*, 27(3), 271-280.

Henderson, R., Sharp, E., Jarvis, P., Parsons, S., & Jefferson, B. (2006). Identifying the linkage between particle characteristics and understanding coagulation performance. *Water science and technology: water supply*, 6(1), 31-38.

Iakovides, I. C., Pantziaros, A. G., Zagklis, D. P., & Paraskeva, C. A. (2016). Effect of electrolytes/polyelectrolytes on the removal of solids and organics from olive mill wastewater. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 91(1), 204-211.

Jaouani, A., Vanthourhout, M., & Penninckx, M. J. (2005). Olive oil mill wastewater purification by combination of coagulation-flocculation and biological treatments. *Environmental technology*, 26(6), 633-642.

Jarvis, P., Jefferson, B., & Parsons, S. A. (2006). Floc structural characteristics using conventional coagulation for a high doc, low alkalinity surface water source. *Water research*, 40(14), 2727-2737.

Jiang, X., Li, Y., Tang, X., Jiang, J., He, Q., Xiong, Z., & Zheng, H. (2021). Biopolymer-based flocculants: A review of recent technologies. *Environmental Science and Pollution Research*, 28, 46934-46963.

Kawamura, S. (1991). Effectiveness of natural polyelectrolytes in water treatment. *Journal-American Water Works Association*, 83(10), 88-91.

Korshin, G., Chow, C. W., Fabris, R., & Drikas, M. (2009). Absorbance spectroscopy-based examination of effects of coagulation on the reactivity of fractions of natural organic matter with varying apparent molecular weights. *Water research*, 43(6), 1541-1548.

Lagoudianaki, E., Manios, T., Geniatakis, M., Frantzeskaki, N., & Manios, V. (2003). Odor control in evaporation ponds treating olive mill wastewater through the use of Ca(OH)₂. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 38(11), 2537-2547.

Lan, Y., Caciagli, A., Guidetti, G., Yu, Z., Liu, J., Johansen, V. E., Kamp, M., Abell, C.

Vignolini, S., Scherman, O.A., & Eiser, E. (2018). Unexpected stability of aqueous dispersions of raspberry-like colloids. *Nature communications*, 9(1), 3614.

Lee, J. F., Liao, P. M., & Wen, P. T. (1998). Behavior of organic polymers in drinking water purification. *Chemosphere*, 37(6), 1045-1061.

Lee, K. E., Morad, N., Teng, T. T., & Poh, B. T. (2012). Development, characterization and the application of hybrid materials in coagulation/flocculation of wastewater: A review. *Chemical Engineering Journal*, 203, 370-386.

Loganathan, P., Gradzielski, M., Bustamante, H., & Vigneswaran, S. (2020). Progress, challenges, and opportunities in enhancing NOM flocculation using chemically modified chitosan: a review towards future development. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 6(1), 45-61.

Neffa, M., Taourirte, M., Ouazzani, N., & Hanine, H. (2020). Eco-friendly approach for elimination of olive mill wastewaters (OMW) toxicity using cactus prickly pears juice as a coagulant. *Water Practice & Technology*, 15(4), 1050-1067.

Okaiyeto, K., Nwodo, U. U., Okoli, S. A., Mabinya, L. V., & Okoh, A. I. (2016). Implications for public health demands alternatives to inorganic and synthetic flocculants: bioflocculants as important candidates. *Microbiology Open*, 5(2), 177-211.

Papaphilippou, P. C., Yiannapas, C., Politi, M., Daskalaki, V. M., Michael, C., Kalogerakis, N., ... & Fatta-Kassinou, D. (2013). Sequential coagulation-flocculation,

solvent extraction and photo-Fenton oxidation for the valorization and treatment of olive mill effluent. *Chemical Engineering Journal*, 224, 82-88.

Pelendridou, K., Michailides, M. K., Zagklis, D. P., Tekerlekopoulou, A. G., Paraskeva, C. A., & Vayenas, D. V. (2014). Treatment of olive mill wastewater using a coagulation–floculation process either as a single step or as post-treatment after aerobic biological treatment. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 89(12), 1866-1874.

Radoiu, M. T., Martin, D. I., Calinescu, I., & Iovu, H. (2004). Preparation of polyelectrolytes for wastewater treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 106(1), 27-37.

Renault, F., Sancey, B., Badot, P. M., & Crini, G. (2009). Chitosan for coagulation/floculation processes—an eco-friendly approach. *European Polymer Journal*, 45(5), 1337-1348.

Rifi, S. K., Souabi, S., El Fels, L., Driouich, A., Nassri, I., Haddaji, C., & Hafidi, M. (2022). Optimization of coagulation process for treatment of olive oil mill wastewater using *Moringa Oleifera* as a natural coagulant, CCD combined with RSM for treatment optimization. *Process Safety and Environmental Protection*, 162, 406-418.

Sarika, R., Kalogerakis, N., & Mantzavinos, D. (2005). Treatment of olive mill effluents: part II. Complete removal of solids by direct flocculation with polyelectrolytes. *Environment international*, 31(2), 297-304.

Sbai, G., & Loukili, M. (2015). Traitement des margines par un procédé couplant la coagulation floculation et la voie électrochimique. *European Scientific Journal*, 11(9), 158-169.

Sharp, E. L., Jarvis, P., Parsons, S. A., & Jefferson, B. (2006). Impact of fractional character on the coagulation of NOM. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 286(1-3), 104-111.

Tarleton, S., & Wakeman, R. (2006). *Solid/liquid separation: equipment selection and process design*. Elsevier.

Wang, J. P., Chen, Y. Z., Wang, Y., Yuan, S. J., & Yu, H. Q. (2011). Optimization of the coagulation-floculation process for pulp mill wastewater treatment using a combination of uniform design and response surface methodology. *Water research*, 45(17), 5633-5640.

Wang, D., Zhao, T., Yan, L., Mi, Z., Gu, Q., & Zhang, Y. (2016). Synthesis, characterization and evaluation of dewatering properties of chitosan-grafting DMDAAC flocculants. *International Journal of Biological Macromolecules*, 92, 761-768.

Zhang, Z., Wu, C., Wu, Y., & Hu, C. (2014). Comparison of coagulation performance and floc properties of a novel zirconium-glycine complex coagulant with traditional coagulants. *Environmental Science and Pollution Research*, 21, 6632-6639.

Chapitre 3

Traitement de la margine d'olives par filtration

La filtration est l'une des techniques la plus anciennes et de loin la plus appliquée dans les opérations de traitement de l'eau. Dans ce présent chapitre, nous présentons une revue de l'état actuel de l'art concernant la filtration et les procédés membranaires, comprenant la microfiltration (MF), l'ultrafiltration (UF), la nanofiltration (NF) et l'osmose inverse (OI). L'utilisation de membranes pour le traitement des eaux usées est apparue il y a une trentaine d'années environ. L'application de ces techniques de filtration dans le traitement de la margine d'olives est aussi abordée en citant plusieurs études menées par différents chercheurs.

1. Filtration

La filtration est une opération qui a pour but la séparation d'une phase dispersée ou dissoute dans une phase continue (liquide, solide ou gazeuse). Selon le cas, l'opération vise à récupérer soit, la phase continue débarrassée de la phase dispersée, la phase dispersée ou les deux. Pour effectuer une telle séparation, on fait passer le mélange au travers d'un corps poreux appelé *milieu filtrant* qui retient les particules solides et laisse traverser le liquide appelé filtrat.

1.1. Techniques et moyens de filtration

Les techniques et les moyens de filtration sont nombreux et divers. En effet, la filtration peut être réalisée à *pression atmosphérique*, *sous presse* en s'aidant d'une surpression (filtre presse) ou *sous vide* généré par une dépression réalisée par une pompe aspirante ou une trompe à eau. Elles peuvent s'effectuer aussi selon deux principes de base, la filtration de surface, la filtration en profondeur et une combinaison de ces deux principes (la filtration sur support).

Dans la filtration de surface, le diamètre des particules à retenir est supérieur à celui des pores du filtre. En règle générale, le filtre présente une faible épaisseur. Parmi les différents filtres utilisés, nous pouvons citer les filtres à membrane, les cartouches filtrantes, les micro-tamis, les filtres en tissu, etc.

Dans la filtration en profondeur, le diamètre des particules est inférieur à celui des pores du milieu filtrant. Les particules pénètrent par les pores et sont retenues en profondeur ou dans le milieu filtrant. Pour retenir les particules, une couche filtrante de profondeur importante (hauteur de la couche), composée de matériaux granulaires, est utilisée pour isoler les particules du reste de la phase aqueuse. Ce type de filtration est généralement employé dans la séparation de polluants pour lesquels d'autres filtres, tels que ceux à membrane, n'offrent pas une durée de vie suffisante.

La filtration sur support est une combinaison de filtration de surface et de filtration en profondeur. Elle implique un processus au cours duquel la phase solide forme un « gâteau » à la surface du milieu filtrant qui contribuera à la séparation des particules. Ce « gâteau » formé représentera la couche filtrante proprement dite. L'élément filtrant peut-être plat (textile, toile métallique, papier, etc.) ou disposé en couche (couche de sable, couche d'aggloméré, etc.).

1.1.1. Filtration en profondeur

La filtration en profondeur est très utilisée dans la clarification des eaux. Elle est généralement appliquée aux suspensions dont les concentrations sont inférieures ou égales à 0,5g/L et pour des particules de dimensions inférieures à 30 μ m (Tien & Payatakes, 1979).

Ces particules en suspension de tailles inférieures à celle des pores pénètrent dans le milieu poreux et y circulent suivant les lignes d'écoulement. Certaines, sous l'action de forces multiples, se déposent à différentes profondeurs du milieu filtrant d'où le nom de filtration en profondeur Herzig et al., (1970). Elles peuvent se déposer sous l'effet des forces d'attraction exercées ou subir un blocage physique lors du passage par des endroits trop étroits.

Il existe plusieurs types de filtre en profondeur, utilisés notamment pour le traitement des eaux : les filtres lents, les filtres rapides et les filtres sous pression.

✓ *Filtres lents*

Les filtres lents sont les plus simples de construction et de fonctionnement. Ils reproduisent le phénomène naturel de percolation de l'eau à travers le sol. L'avantage de ces filtres est de combiner une action de filtration classique (séparation physique des impuretés) et une épuration biologique. En effet, ces filtres peuvent être colonisés par des bactéries permettant de traiter des substances dissoutes. Les colonies de bactéries peuvent se développer naturellement ou être cultivées et déposées en surface, il faut alors quelques jours pour qu'elles se développent. Ces filtres présentent toutefois l'inconvénient de nécessiter des surfaces de traitement importantes et un long temps de filtration. De plus, ils exigent un nettoyage mécanique qui consiste à remplacer périodiquement la masse filtrante encrassée.

✓ *Filtres rapides*

Dans les filtres rapides, les vitesses de filtration sont en général comprises entre 5 à 25 m³/h/m² ou m/h. Ils permettent de filtrer rapidement des effluents peu chargés en particules. Ces filtres sont couramment utilisés et sont présents dans la plupart des unités de potabilisation de l'eau que ce soit après l'étape de coagulation-floculation (filtres à sable pour la clarification) ou en fin de chaîne (filtres à charbons actifs pour l'affinage du traitement).

✓ *Filtres sous pression*

Les filtres sous pression permettent des vitesses de filtration jusqu'à 10 fois supérieures à celles d'un filtre rapide. Leur principe est d'accélérer la filtration en mettant sous pression le liquide à filtrer : l'écoulement n'est plus gravitaire, mais se fait sous l'action de la force de pression exercée par un gaz, le tout dans une enceinte étanche. Cette technique entraîne cependant un surcoût important, et son exploitation se limite à de petites unités de traitement, tels que les modules de traitement des eaux de piscine.

1.1.2. Caractéristiques des filtres granulaires

Les milieux filtrants les plus utilisés sont le sable ou le charbon actif. Dans le cas du charbon actif, le traitement est meilleur car ce support présente une porosité qui lui confère d'importantes propriétés d'adsorption. De même que pour les filtres lents, ceux à charbon actif peuvent être colonisés par certaines bactéries et par conséquent assurer une épuration biologique.

Il existe de nombreux paramètres permettant de caractériser un milieu filtrant granulaire et de choisir le plus adapté à une situation donnée. Le milieu filtrant granulaire est caractérisé par son diamètre effectif, son coefficient d'uniformité, sa masse unitaire sèche, sa porosité et sa hauteur.

✓ *Diamètre effectif*

Le diamètre effectif (D.E.) est le diamètre des mailles du tamis laissant passer 10% de la masse de l'échantillon de milieu filtrant. Ce qui signifie que 90% des grains de la masse filtrante ont un diamètre supérieur au *DE*. Les diamètres effectifs usuels vont de 0,5 à 1,5 mm (Degrémont, 2005).

✓ *Coefficient d'uniformité*

Le coefficient d'uniformité (C.E.) est le rapport entre le diamètre des mailles du tamis laissant passer 60% de la masse de l'échantillon et le diamètre des mailles du tamis laissant passer 10% de la masse de l'échantillon. Ce coefficient exprime l'homogénéité du matériau. Plus ce coefficient est proche de 1, plus le matériau sera qualifié d'homogène.

✓ *Masse unitaire sèche*

C'est la masse du matériau filtrant par unité de volume. Cette masse unitaire sèche varie selon le degré de compactage du matériau. Selon le cas, il est défini une masse unitaire sèche maximale et une masse unitaire sèche minimale ; c'est-à-dire que le compactage du matériau filtrant doit être approprié à la nature de l'effluent à traiter.

✓ Porosité

La porosité ε d'un matériau est le rapport du volume vide (pores) sur le volume total. Il exprime ainsi la fraction de volume laissé libre pour le liquide. Cette porosité évolue au cours du traitement. De même que pour la masse unitaire, une porosité maximale et une porosité minimale sont définies pour optimiser la durée du filtre.

✓ Hauteur

La hauteur de la masse filtrante est très importante pour le dimensionnement de l'ouvrage. Elle est un compromis entre la qualité de la filtration et les pertes de charges autorisées.

1.2. Mécanisme de filtration en profondeur

Les mécanismes par lesquels les particules d'une suspension sont éliminées à l'intérieur d'un filtre sont complexes et sont influencés par les caractéristiques physiques et chimiques de la suspension et du milieu filtrant, la vitesse de filtration, les caractéristiques chimiques de l'eau et le mode de fonctionnement du filtre. À l'heure actuelle, il existe une compréhension raisonnable des mécanismes de filtration et d'élimination des particules dans le milieu.

La théorie de la filtration a été développée en se basant sur deux aspects : l'un *phénoménologique* et l'autre en relation avec la *trajectoire*.

La théorie phénoménologique utilise des coefficients empiriques qui modélisent les caractéristiques du cycle de filtration complet. Pour qu'elle soit applicable, elle nécessite une détermination expérimentale à l'échelle pilote des coefficients pour une eau brute particulière. L'approche phénoménologique de la filtration s'est développée à partir de tentatives de description des changements de concentration, de masse ou de charge de particules dans l'eau entrante au fur et à mesure que l'élimination a lieu dans le filtre.

La théorie de trajectoire est élégante et mathématiquement rigoureuse mais incapable de modéliser les résultats lorsque des conditions répulsives à double couche se produisent.

Le succès significatif des théories de trajectoire est leur prédiction de l'élimination minimale des particules pour des tailles d'environ 1 μm . Les mécanismes de transport sont décrits comme la diffusion, la sédimentation, l'interception, l'inertie et l'action hydrodynamique. Il est généralement admis que dans les conditions de filtration de l'eau, les mécanismes dominants sont la diffusion et la sédimentation.

La diffusion est un transport résultant d'un mouvement brownien aléatoire par bombardement de la particule par des molécules d'eau. Il est évident que le mouvement des particules par ce mécanisme est de nature stochastique et deviendrait de plus en plus

important pour les particules de taille inférieure à 1 μm , c'est-à-dire à mesure qu'elles se rapprochent de la taille des molécules d'eau.

Le mécanisme de sédimentation est dû à la vitesse et la masse de la particule, qui font traverser à cette dernière des lignes de courant pour atteindre le collecteur. Le prétraitement chimique avec déstabilisation des particules est le facteur le plus important pour produire une eau filtrée de bonne qualité (Amirtharajah A., 1988). Les comportements transitoires tels que la maturation du filtre et les changements de débit contrôlent la qualité globale de l'eau filtrée lorsqu'elle est prétraitée efficacement. Pour ce mécanisme, la densité et la température des particules jouent un rôle important. Ce mécanisme peut être compris en visualisant les vides interstitiels comme de petites cellules de sédimentation ou les chemins des pores comme de petites colonnes tubulaires. Ce mécanisme devient de plus en plus important pour les particules dont la taille est comprise entre 5 à 25 μm .

Trois mécanismes principaux interviennent successivement dans le parcours des particules: capture, fixation et détachement. Leur importance dépend des caractéristiques des particules à retenir et du matériau filtrant mis en œuvre.

✓ *Mécanisme de capture*

La particule suit dans le liquide une ligne de courant ; sa taille, comparée à celle des pores, pourrait lui permettre de traverser le matériau filtrant sans être arrêtée et pourtant, lors de sa trajectoire tortueuse dans le lit filtrant, des contacts particule/matériau vont permettre sa capture. C'est un mécanisme très important dans la filtration en profondeur.

✓ *Mécanisme de fixation*

La fixation des particules à la surface du matériau est favorisée par une faible vitesse d'écoulement. Elle est due à des forces d'origine physique (coincement, cohésion...) et à celles d'adsorption ; principalement, les forces de Van der Waals.

✓ *Mécanisme de détachement*

Sous l'action des mécanismes précédents, il se produit un rétrécissement de l'espace entre les parois du matériau recouvertes des particules déposées. Les dépôts déjà retenus peuvent alors se détacher partiellement et être entraînés plus en avant dans le matériau filtrant (progression du fond de filtration) ou même dans le filtrat (crevaisson).

Les particules solides contenues dans un liquide et les particules colloïdales plus ou moins floculées n'ont pas les mêmes caractéristiques et ne réagissent pas dans la même proportion aux divers mécanismes précédents (Degrémont, 2005).

1.3. Colmatage du matériau filtrant

Au cours d'une opération de filtration, on observe souvent une diminution du flux au cours du temps. Cette diminution est due au phénomène de construction d'un gâteau de filtration ou à celui de la diminution de la porosité du milieu filtrant.

Les principaux agents colmatants peuvent être répertoriés en trois catégories :

- les composés minéraux parmi lesquels on compte les argiles et les limons mais aussi les sels de sulfates, de carbonates, etc.,

- les composés biologiques tels que les microorganismes qu'ils soient morts, vivants ou sous forme de débris. Ces composés peuvent donner lieu à un colmatage par effet stérique et à la formation d'un biofilm,

- les composés organiques d'origine naturelle tels que les acides humiques, les acides fulviques, les protéines, les polysaccharides, etc.

Les solutés et particules peuvent colmater le milieu filtrant de façon plus ou moins irréversible du fait d'interactions physique et/ou chimique entre ce milieu et les composés présents en solution. Ces interactions sont généralement attribuées à un ou plusieurs des mécanismes suivants : formation de dépôt, blocage des pores, et adsorption.

1.3.1. Formation de dépôt

Le dépôt de particules au niveau de la surface du milieu filtrant entraîne la formation d'une couche colmatante. Ce type de colmatage est lié aux particules ayant une taille supérieure aux pores. Il est principalement présent dans le cas d'une filtration de fluides possédant des matières en suspension. Ce phénomène intervient aussi lorsque la concentration des particules et des solutés, à l'entrée du massif filtrant, augmente jusqu'à atteindre une valeur limite de solubilité des macromolécules entraînant ainsi la formation d'un gel ou l'agrégation de colloïdes qui mène indubitablement à la formation d'un dépôt. Ce dernier forme une couche plus ou moins poreuse engendrant une résistance hydraulique additionnelle d'importance variable selon sa structure.

1.3.2. Blocages des pores

Le blocage des pores découle de propriétés stériques des particules contenues dans le fluide à traiter. Ces particules de diamètre proche ou inférieur à la taille des pores viennent s'inclure dans ces derniers et les bouchent, diminuant ainsi la surface disponible à l'écoulement.

1.3.3. Adsorption

L'adsorption résulte des interactions entre le milieu filtrant et les solutés présents en solution. Elle peut intervenir tant à la surface des grains qu'à l'intérieur des pores ; ceci engendre le rétrécissement de la section de la ligne de courant et une augmentation de la résistance hydraulique. C'est généralement à l'adsorption chimique (interaction forte par liaisons covalentes) qu'est attribuée la part irréversible du colmatage nécessitant la mise en œuvre de nettoyages adéquats.

1.3.4. Perte de charge

Au cours de sa percolation au travers d'un lit filtrant granulaire, l'effluent subit une perte d'énergie, c'est-à-dire de pression, appelée perte de charge. Celle-ci est régie à faible vitesse (écoulement en régime permanent) par la loi de Darcy :

$$\frac{\Delta P}{H} = \frac{\mu}{k} * v = R\mu v \quad (\text{Equation 1})$$

Tels que : v , k , H , μ et R représentent respectivement la vitesse de filtration, la perméabilité de la couche filtrante, la hauteur de la couche filtrante, la viscosité dynamique du fluide et la résistance à la filtration de la couche filtrante.

2. Procédés membranaires

Les procédés de séparation par membrane sont de plus en plus utilisés dans le traitement des eaux (eaux usées domestiques, margines, eaux saumâtres, etc.). Ces procédés sont basés sur une séparation physique ne nécessitant pas l'emploi d'agents chimiques supplémentaires. Les technologies membranaires qui ont été testées dans le traitement des margines d'olives sont la microfiltration (MF), l'ultrafiltration (UF), la nanofiltration (NF) et l'osmose inverse (OI).

2.1. Types de procédés membranaires

Les différents types de procédés membranaires selon la force motrice de séparation mise en jeu sont résumés dans le tableau 1. Les procédés membranaires utilisant une différence de pression hydrostatique comme force motrice sont les plus utilisés. La microfiltration MF (0,1 - 5 μm) permet la séparation des matières en suspension (particules, bactéries...) grâce à un mécanisme de « tamisage ». En utilisant l'ultrafiltration UF (0,01 - 0,1 μm), des composés de plus petite taille, tels que les virus, les protéines et les macromolécules, sont retenus. En ultrafiltration, le principal mécanisme de séparation est le « tamisage », mais les effets de charge peuvent également contribuer à la séparation des particules du reste du fluide (Jaouad et al., 2018).

Tableau 1. Les procédés membranaires (Loulergue et al., 2019).

Force motrice	Procédé
Gradient de concentration (Diffusion)	Osmose directe
	Dialyse
Gradient de pression hydrostatique	Microfiltration
	Ultrafiltration
	Nanofiltration
	Osmose Inverse
	Pervaporation
Gradient de charge électrique	Electrodialyse
Gradient de température	Distillation
	Thermopervaporation

Dans le cas de la nanofiltration (0,001 - 0,01 μm), les effets de charge jouent un rôle important dans les performances de séparation. La nanofiltration permet le rejet de petits solutés organiques par des mécanismes de tamisage. De même, des composés de taille plus petite que celle des pores sont retenus par la membrane grâce à l'exclusion de Gibbs-Donnan. Cette technique est ainsi capable de retenir très efficacement les ions multivalents. Enfin, l'osmose inverse (membranes denses) permet le rejet des sels (dont les sels monovalents) tandis que l'eau est capable de traverser la membrane (mécanisme de séparation de type solution-diffusion) (Loulergue et al., 2019). Les membranes de MF et d'UF ne peuvent arrêter que les micro-organismes, les solides en suspension et d'autres composants volumineux des eaux usées en raison de la grande taille des pores. Elles sont souvent utilisées dans le prétraitement des eaux usées industrielles et municipales (Slipko et al., 2019).

2.2. Modes de filtration

Il y a deux modes de mise en œuvre des membranes : écoulement frontal et écoulement tangentiel.

2.2.1. Écoulement frontal

En écoulement frontal, l'effluent se déplace dans la direction perpendiculaire à la surface de la membrane. Ce type de mise en œuvre est souvent utilisé dans les essais à l'échelle laboratoire par le biais des cellules de filtration ayant un volume de quelques litres. Le principal avantage de cette façon de tester les membranes est sa simplicité. Une source de pression statique peut assurer la force motrice nécessaire à la filtration. En filtration frontale, le courant traverse la membrane et entraîne toutes les espèces dissoutes ou en suspension vers la surface. Les espèces retenues par la membrane s'y accumulent très rapidement. En absence

de courant de balayage tangentiel de la surface, il se produit un colmatage rapide de la membrane (Harrlekas F., 2008).

2.2.2. Écoulement tangentiel

L'écoulement tangentiel est accompagné d'un écoulement frontal. Dans le cas de la mise en œuvre de ce type d'écoulement, il y a nécessairement une entrée (alimentation) et deux sorties, l'une pour le perméat et l'autre pour le concentré ou retentât. Ce procédé est utilisé aussi bien au niveau industriel qu'à l'échelle laboratoire. Le principal avantage de l'écoulement tangentiel, par rapport à celui frontal, est le balayage de la surface de la membrane par le fluide. Ce qui accélère le transport des solutés, qui tendent à s'accumuler à la surface de la membrane, vers le cœur de l'écoulement ; par conséquent, le colmatage est réduit de façon significative. Pour cette raison, l'écoulement tangentiel est très appliqué dans les applications industrielles (Harrlekas F., 2008).

2.3. Caractéristiques des membranes

Les membranes sont caractérisées par leur sélectivité, perméabilité et résistance hydraulique.

2.3.1. Sélectivité

La sélectivité d'une membrane pour un composé donné dépend de sa nature, de sa structure et de l'environnement chimique à proximité de celle-ci. La sélectivité s'exprime par un taux de rétention qui représente le pourcentage de soluté retenu par la membrane. Une membrane est aussi caractérisée par son seuil de coupure (SC). Le SC d'une membrane correspond à la masse molaire du plus petit composé modèle retenu à 90% par celle-ci (Pontié et al., 2001). Plus le SC est faible et plus cette membrane peut retenir de plus petites molécules ou colloïdes. Le SC est exprimé en Da ou kDa (1Da = 1 g/mol).

2.3.2. Perméabilité et résistance hydraulique

La perméabilité d'une membrane est définie comme étant sa caractéristique intrinsèque, elle dépend de sa structure. Elle représente le rapport entre le flux ou débit de perméation et la pression transmembranaire effective. La résistance hydraulique d'une membrane représente sa résistance à l'écoulement du fluide à travers de ce filtre. La résistance hydraulique d'une membrane est l'inverse de sa perméabilité.

3. Traitement de la margine d'olive par filtration

Les procédés de filtration cités précédemment sont utilisés pour traiter les margines (olive, palme, etc.). Toutes les techniques de filtration présentent un inconvénient qui est l'encrassement, lequel est plus accru dans le cas de la filtration membranaire. Cet

encrassement est causé par les colloïdes, les composés organiques solubles et les micro-organismes. L'apparition de nouveaux matériaux, de nouvelles méthodes de conception de membranes ainsi que l'amélioration du savoir-faire notamment concernant les mécanismes d'encrassement, ont fait que ces techniques ont nettement évolué. Les membranes de MF, UF, NF et OI ont été de plus en plus mises en œuvre dans les procédés de traitement de l'eau (margine, eaux souterraines, eaux saumâtres, etc.) (Pulido et al., 2016).

De nombreuses études de traitement des margines par filtration ont été effectuées, et ce en utilisant différentes techniques, parmi lesquelles, nous citons:

L'ultrafiltration appliquée seule ou combinée avec d'autres traitements

El-Abbassi et al., (2014b), ont effectué une étude au cours de laquelle des membranes d'UF en polyéthersulfone (PES) ont été utilisées pour traiter la margine. Les expériences ont été réalisées à température ambiante. Les résultats rapportés par ces auteurs montrent que l'UF à pH acide (pH= 2) peut être utile pour débarrasser la margine d'une grande partie des matières organiques et concentrer les composés phénoliques de faible poids moléculaire dans les filtrats.

Cassano et al., (2011) ont évalué les performances de plusieurs membranes d'UF à récupérer des composés phénoliques à partir des margines. Les margines ont été préalablement filtrées à travers un filtre en tissu à base de coton pour éliminer les particules grossières avant d'être soumises à une MF (module de membrane tubulaire en polypropylène de 0,2 mm). Ce prétraitement a permis d'éliminer complètement les matières en suspension en présence. D'après les auteurs, la sélection des membranes d'UF est une étape critique du processus de séparation sélective des composés phénoliques des margines. Les polyphénols, probablement agrégés avec des polysaccharides, ont une plus grande affinité pour les membranes polaires en polyéthersulfone, entraînant un encrassement sévère par rétrécissement et blocage des pores. Les membranes de cellulose régénérée ont permis les meilleurs résultats par rapport aux membranes en PES. Pour les membranes en cellulose régénérée, une augmentation du rapport CP/COT a également été observée dans le flux de perméat par rapport à la solution d'alimentation.

Cassano et al., (2013) ont traité la margine d'olives par combinaison de deux procédés membranaires : deux UF successives suivies par une NF, et ce afin de séparer une fraction de composés phénoliques de faible poids moléculaire. La margine a été préalablement pré-filtrée pour la débarrasser de ses matières en suspension et prévenir les phénomènes de colmatage et de pertes de charge lors des étapes d'ultrafiltration. Les deux UF ont permis de retenir les

MES résiduels ainsi que des composés à haut poids moléculaire (lignine, polysaccharides...) présents dans les margines. L'analyse des rétentat et des filtrats a été effectuée par chromatographie liquide à haute performance. A l'issue du traitement, trois fractions sont produites : une solution concentrée contenant des substances organiques à haut poids moléculaire (rétentat des deux procédés UF), une solution concentrée (rétentat NF) enrichie en composés phénoliques à faible poids moléculaire, et une eau débarrassée des composés phénoliques (perméat de la NF).

El-Abbassi et al., (2014a) ont étudié la rétention des composés phénoliques (acide *p*-coumarique, acide vanillique et tyrosol) par ultrafiltration assistée par micelles. Les expériences ont été conduites en utilisant un tensioactif anionique (dodécylsulfate de sodium) et des membranes de polyéthersulfone. Selon les résultats obtenus, une rétention des composés phénoliques d'environ 15 % a été observée en absence de tensioactif. Quand le tensioactif est employé, la rétention des composés phénoliques augmente considérablement, en fonction de la concentration du tensioactif (0,1 à 0,3 g/l), atteignant des valeurs allant de 16% à 67%, pour l'acide *p*-coumarique, de 29% à 66% pour l'acide vanillique et de 8% à 51% pour le tyrosol.

Turano et al., (2002) ont proposé un procédé combinant la centrifugation à l'ultrafiltration pour le traitement des margines. Les margines ont été prétraitées par centrifugation puis le surnageant a été soumis à une UF (polysulfone, 17 kDa). Le traitement combiné a permis l'élimination complète des MES et une réduction de 90 % de la DCO.

Bellumori et al., (2018) ont traité des échantillons de trois margines différentes par une série d'opérations de filtration. Tout d'abord, une étape de pré-filtration a été réalisée en utilisant une série de trois cartouches avec des diamètres de pores décroissants de 100, 50 et 25 μm . La pré-filtration visait à débarrasser la margine des particules solides essentiellement et de prévenir le colmatage des membranes utilisées en aval. Dans le but d'éliminer les particules en suspension résiduelles, une étape de pré-clarification, à savoir la microfiltration (0,1-1 μm). Le perméat résultant des étapes de pré-filtration et de pré-clarification a été poussé vers une membrane d'UF (0,01-0,1 μm). Un gradient de pression a été utilisé. Cette étape a permis de retenir les substances à haut poids moléculaire. L'UF est suivie par une étape de NF (1-10 nm). Cette dernière a permis de retenir les substances à faible poids moléculaire et les sels polyvalents. Enfin, le perméat de la NF a été traité par OI (0,1-1 nm). Les auteurs ont rapporté que le volume de perméat de l'OI représente 30% de celui de la margine étudiée. L'objectif des auteurs était d'évaluer la qualité et la stabilité dureté issu des margines traitées par un système de filtration membranaire constitué par une micro-, ultra- et

nanofiltration, suivie d'une osmose inverse finale, sur trois saisons culturales. L'efficacité a été évaluée en termes de quantité phénolique dans le retentât et de charge organique dans les eaux rejetées finales. Bellumori et al., ont rapporté que le retentât liquide concentré a montré une stabilité des composés phénoliques bioactifs, en particulier l'hydroxytyrosol (stockage à 18-28°C durant 24 mois). Ces auteurs considèrent que ces derniers peuvent être de bonnes sources d'antioxydants naturels.

➤ ***La microfiltration appliquée seule***

Gascia-Costello et al., (2010) ont directement soumis une margine d'olive à une MF en utilisant une membrane en alumine (diamètre moyen de pores 200 nm). Cette opération a permis de concentrer respectivement les MES et le carbone organique total COT dans le rétentat de 91 % et 26 % et de concentrer à 78 % des CP dans le perméat. Lors des essais de MF, un encrassement irréversible a été observé et la perméabilité hydraulique a diminué de moitié à la fin des expériences.

➤ ***La nanofiltration appliquée seule ou combinée avec d'autres traitements***

Coskun et al., (2010) ont étudié le traitement des margines préalablement centrifugées, puis filtrées par des membranes de NF, et enfin par des membranes OI. Les flux de perméat observés ont atteint des valeurs variant entre 21,2 et 28,3 L/m²h pour les membranes de NF et entre 12,6 et 15,5 L/m²h pour les membranes OI. Les efficacités maximales d'élimination de la DCO obtenues à 10 bars atteignaient respectivement 79 % et 96 % pour les membranes de NF et d'OI. Néanmoins, ces auteurs n'ont pas abordé ni signalé l'effet de l'encrassement sur les performances de flux de perméat à l'état d'équilibre et la sélectivité des membranes utilisées.

Kontos et al., (2018) ont proposé d'utiliser une combinaison de procédés membranaires (NF et OI) pour séparer et d'isoler les composés phénoliques de faible taille moléculaire d'autres composés organiques, de taille moléculaire élevée présents dans les margines. Pour cela, les auteurs ont utilisé une solution synthétique modèle composée de tyrosol et de saccharose. Les auteurs ont suivi la composition des rétentats obtenus par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. Les résultats obtenus ont mis en évidence la richesse du rétentat-NF en saccharose et celui du retentât-OI en tyrosol.

➤ ***L'infiltration-percolation, appliquée seule ou combinée avec d'autres traitements***

Achak et al., (2009) ont traité de la margine d'olives par infiltration-percolation en utilisant deux colonnes, de 10cm de diamètre et remplies de haut par 10 cm de gravier et 60 cm de sable. L'alimentation de la première colonne s'est faite par des margines brutes et la

deuxième par des margines diluées à 50 % avec des eaux usées urbaines. Le suivi de l'évolution du débit à la sortie des deux colonnes en fonction du temps, a montré une diminution du débit moyen de 10 à 1,63 ml/h dans le cas des margines brutes et de 6 à 1,25 ml/h dans le cas des margines diluées. Les auteurs ont rapporté que le traitement des margines brutes par le filtre à sable a permis une élimination de 36 % de la DCO-brute, 33 % de la DCO-dissoute, 53 % des polyphénols et 75 % de l'azote ammoniacal. Les essais de percolation des margines diluées à 50% par les eaux usées urbaines montrent une amélioration de l'efficacité quant à l'élimination de la DCO-brute (76 %), de la DCO - dissoute (92 %), des composés phénoliques (90 %) et de l'ammonium (87 %).

El Herradi et al., (2017) ont traité la margine d'olive par infiltration-percolation. Les auteurs ont utilisé des colonnes de 8 cm de diamètre et 12 cm de hauteur. Les matériaux filtrants utilisés lors de cette étude sont la sable marin, un sol sableux, un sol argilo-sableux et des cendres. Selon les auteurs, le temps nécessaire pour filtrer 100 ml de margines variait entre 33 min et 42 min. L'infiltration est « rapide » dans le filtre composé de sable ou sol sableux et devient plus « lente » en présence de cendres ou sol argilo-sableux. Cependant, l'étude n'aborde pas les conditions expérimentales dans lesquelles ces débits ont été enregistrés. Les résultats obtenus ont montré une augmentation du pH de la margine traitée (pH compris entre 6 et 9) ; ce qui est probablement dû à la nature des matériaux filtrants.

Alaoui et al., (2022) ont traité les margines d'olives par un système hybride qui a combiné l'infiltration-percolation et la distillation solaire. Le dispositif expérimental était composé d'une colonne aérée en PVC remplie d'une alternance de couches perméables de pouzzolane et de couches composées d'un mélange de sable-charbon de bois-sciure de bois. Ces résultats ont rapporté un taux d'élimination par la technique d'infiltration-percolation de 74 % de la DCO et de 84 % des CP. L'efficacité du traitement a été améliorée après traitement du filtrat par la technologie de distillation solaire. Le taux d'élimination a atteint respectivement 98,8 % et 99,2 % pour la DCO et les CP. Le distillat récupéré était incolore. L'étude menée par ces auteurs n'a pas abordé l'aspect hydrodynamique de la filtration (débits, volumes traités, colmatage, etc.).

Enaime et al., (2019) ont étudié le traitement de la margine par filtration sur colonne remplies avec des noyaux d'olives. Le dispositif expérimental était composé d'une série de deux colonnes en verre, de 18,5 cm de hauteur et 6,5 cm de diamètre. La première colonne a été garnie en utilisant la fraction 3,15 - 4 mm tandis que la deuxième contient la fraction 1-2 mm, de sorte que le margine brute passe à travers la première colonne pour éliminer la fraction de matières grasses et les matières en suspension susceptibles de colmater la

deuxième colonne lors de la filtration secondaire. Les résultats rapportés par ces auteurs montrent une réduction appréciable des MES (83%) et de la matière grasse (74%) de la margine brute. Concernant les CP et la DCO, les taux d'abattement étaient modestes soient respectivement 11% et 23,2 %.

El Ghadraoui et al., (2020) ont utilisé aussi la filtration sur des colonnes remplies, de bas en haut, par 10 cm de gravier (20/40 mm), 10 cm de pouzzolane (5/20 mm) et 30 cm de sable (0,25/0,40 mm) ont été utilisées pour traiter la margine. L'alimentation des colonnes, par des margines mélangées à des eaux usées municipales, a été réalisée à l'aide d'une pompe péristaltique qui refoule un volume total de 15 L/j de mélange avec une fréquence d'un jour sur trois. Les résultats de cette étude qui s'est étalée sur une année ont montré des taux d'élimination de la DCO, les CP, les ions phosphates, sulfate et ammonium pouvaient atteindre respectivement 91 %, 89 %, 94 %, 58 % et 95 %. L'analyse des filtrats par HPLC a mis en évidence l'élimination des composés phénoliques tyrosol et l'hydroxytyrosol.

Achak et al., (2011) ont menés une étude sur la capacité de deux filtres à sable à diminuer la charge organique des margines diluées à 50 % avec des eaux usées urbaines. Un premier filtre, rempli de bas en haut par 10 cm de gravier et 50 cm de sable, a été alimenté par intermittence avec une fréquence régulière de trois fois par semaine. Le deuxième filtre est un bac rempli de bas en haut par 10 cm de gravier et 60 cm de sable et planté d'une combinaison de trois plantes : *Phragmites australis*, *Typha latifolia* et *Arundo donax* avec une densité de 8 plants par m² pour chaque plante. L'alimentation du bac se fait par des margines filtrées avec une fréquence régulière de deux fois par semaine. L'étude menée par Achak et al., s'est étalée sur une année. D'après les résultats obtenus, le prétraitement des margines par le filtre à sable a permis l'augmentation du pH de trois unités suite au pouvoir tampon du sable et une élimination importante des MES (~70%), des CP et de la DCO (~80%) a été observée. Le traitement par la combinaison du filtre à sable et du lit planté a permis l'élimination des 94% des MES et l'abattement presque totale de la DCO (99%). Les auteurs ont également rapporté que l'alimentation par intermittence adoptée assure une meilleure aération du milieu filtrant, favorise le développement des plantes héliophytes et réduit le risque de colmatage.

La revue de l'état actuel des connaissances sur le traitement des margines par les technologies de filtration a montré qu'il existe un large éventail de procédés de traitements proposés et développés. Toutefois, il subsiste encore des problèmes non résolus qui empêchent les applications à plus grande échelle, comme la perte de performance due aux problèmes d'encrassement. La recherche de prétraitements nouveaux ou la combinaison de

ceux déjà existants devrait être poursuivie afin de rendre le traitement des margines par les procédés de filtration plus efficace.

Références bibliographiques

Abdessemed, D. (2004). Détermination des performances de traitement d'eau usée secondaire par coagulation-adsorption-filtration membranaire en vue de sa réutilisation (Thèse de Doctorat, Alger).

Achak, M., Ouazzani, N., & Mandi, L. (2009). Traitement des margines d'une huilerie moderne par infiltration-percolation sur un filtre à sable. *Revue des Sciences de l'Eau*, 22(3), 421-433.

Achak, M., Ouazzani, N., & Mandi, L. (2011). Organic pollutants removal from olive mill wastewater by a combined system of a sand filter and an aquatic plant system. *Revue des Sciences de l'Eau*, 24(1).

Alaoui, S. B., Achak, M., Chiti, Y., Alaoui, F. E. M. H., & Lamy, E. (2022). Coupling the Infiltration-percolation and Solar Distillation Technologies for the Treatment of Olive Mill Wastewater. *Chemical Engineering Transactions*, 96, 103-108.

Amirtharajah, A. (1988). Some theoretical and conceptual views of filtration. *Journal-American Water Works Association*, 80(12), 36-46.

Bellumori, M., Cecchi, L., Romani, A., Mulinacci, N., & Innocenti, M. (2018). Recovery and stability over time of phenolic fractions by an industrial filtration system of olive mill wastewaters: A three-year study. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 98(7), 2761-2769.

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

Cassano, A., Conidi, C., Giorno, L., & Drioli, E. (2013). Fractionation of olive mill wastewaters by membrane separation techniques. *Journal of hazardous materials*, 248, 185-193.

Coskun, T., Debik, E., & Demir, N. M. (2010). Treatment of olive mill wastewaters by nanofiltration and reverse osmosis membranes. *Desalination*, 259(1-3), 65-70.

El-Abbassi, A., Kiai, H., Hafidi, A., García-Payo, M. D. C., & Khayet, M. (2012). Treatment of olive mill wastewater by membrane distillation using polytetrafluoroethylene membranes. *Separation and purification technology*, 98, 55-61.

El-Abbassi, A. (2013). *Valorisation des margines par isolement des polyphénols avec des procédés membranaires de séparation* (Doctoral dissertation, Thèse de doctorat, Université Cadi Ayyad, Faculté des sciences Semlalia, Marrakech, Maroc).

El-Abbassi, A., Kiai, H., Hoinkis, J., & Hafidi, A. (2014a). Removal of phenolic compounds by micellar enhanced ultrafiltration using an anionic surfactant. *Journal of materials and environmental science*, 5(1), 57-66.

El-Abbassi, A., Kiai, H., Raiti, J., & Hafidi, A. (2014b). Application of ultrafiltration for olive processing wastewaters treatment. *Journal of Cleaner Production*, 65, 432-438.

El Ghadraoui, A., Ouazzani, N., Ahmali, A., El Mansour, T. E. H., Aziz, F., Hejjaj, A., & Mandi, L. (2020). Treatment of olive mill and municipal wastewater mixture by pilot scale vertical flow constructed wetland. *Desalin Water Treat*, 198, 126-139.

El Herradi, E. H., El Adlouni, C., Naman, M., Rochdi, I., Aafrane, A., & Naman, F. (2017). Effet de margines traitées par infiltration-percolation sur la germination et la croissance de quatre espèces végétales. *Revue des sciences de l'eau*, 30(2), 89-101.

Enaïme, G., Baçaoui, A., Yaacoubi, A., Wichern, M., & Lübken, M. (2019). Olive mill wastewater pretreatment by combination of filtration on olive stone filters and coagulation-flocculation. *Environmental technology*, 40(16), 2135-2146.

Enaïme, G., Baçaoui, A., Yaacoubi, A., Wichern, M., & Lübken, M. (2020). Hydrothermal carbonization of the filter bed remained after filtration of olive mill wastewater on olive stones for biofuel application. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1-11.

- Garcia-Castello, E., Cassano, A., Criscuoli, A., Conidi, C., & Drioli, E. (2010). Recovery and concentration of polyphenols from olive mill wastewaters by integrated membrane system. *Water research*, 44(13), 3883-3892.
- Hamdi, M., & Ellouz, R. (1992). Use of *Aspergillus niger* to improve filtration of olive mill waste-waters. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 53(2), 195-200.
- Harrlekas F. (2008). Couplage des procédés membranaires aux techniques physicochimiques ou biologiques pour le traitement des rejets liquides de l'industrie textile. Thèse de doctorat. Cadi Ayyad. Maroc.
- Herzig, J. P., Leclerc, D. M., & Goff, P. L. (1970). Flow of suspensions through porous media-application to deep filtration. *Industrial & Engineering Chemistry*, 62(5), 8-35.
- Jaouad, Y., Villain-Gambier, M., Mandi, L., Marrot, B., & Ouazzani, N. (2018). Key process parameters involved in the treatment of olive mill wastewater by membrane bioreactor. *Environmental technology*.
- Karray, R., Elloumi, W., Ali, R. B., Loukil, S., Chamkha, M., Karray, F., & Sayadi, S. (2022). A novel bioprocess combining anaerobic co-digestion followed by ultra-filtration and microalgae culture for optimal olive mill wastewater treatment. *Journal of Environmental Management*, 303, 114188.
- Kontos, S. S., Katrivesis, F. K., Constantinou, T. C., Zoga, C. A., Ioannou, I. S., Koutsoukos, P. G., & Paraskeva, C. A. (2018). Implementation of membrane filtration and melt crystallization for the effective treatment and valorization of olive mill wastewaters. *Separation and Purification Technology*, 193, 103-111.
- Loulergue, P., Mendret, J., Lesage, G., & Teychene, B. (2020). Membrane processes for wastewater remediation. In *Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes* (pp. 175-211). Elsevier.
- Ochando-Pulido, J. M., & Martinez-Ferez, A. (2015). On the recent use of membrane technology for olive mill wastewater purification. *Membranes*, 5(4), 513-531.
- Benhabiles, O., Chekir, N., Tassalit, D., Madjene, F., Mahidine, S., & Saci, S. (2022). Improving sand filtration of municipal wastewater pre-treatment by optimization using local Algerian media. 279,8-15.
- Paraskeva, C. A., Papadakis, V. G., Tsarouchi, E., Kanellopoulou, D. G., & Koutsoukos, P. G. (2007). Membrane processing for olive mill wastewater fractionation. *Desalination*, 213(1-3), 218-229.
- Paraskeva, C. A., Papadakis, V. G., Kanellopoulou, D. G., Koutsoukos, P. G., & Angelopoulos, K. C. (2007). Membrane filtration of olive mill wastewater and exploitation of its fractions. *Water Environment Research*, 79(4), 421-429.
- Pinheiro, I. G., Schmitz, P., & Houi, D. (1999). Particle capture in porous media when physico-chemical effects dominate. *Chemical engineering science*, 54(17), 3801-3813.
- Pontié M. & coll.(2001). Les techniques séparatives à membranes – Théorie, applications et perspectives, Paris : Union Internationale pour les applications de l'électricité.p212.
- Pulido, J. M. O. (2016). A review on the use of membrane technology and fouling control for olive mill wastewater treatment. *Science of the Total Environment*, 563, 664-675.
- Silliman, S. E. (1995). Particle transport through two-dimensional, saturated porous media: influence of physical structure of the medium. *Journal of Hydrology*, 167(1-4), 79-98.
- Slipko, K., Reif, D., Wögerbauer, M., Hufnagl, P., Krampe, J., & Kreuzinger, N. (2019). Removal of extracellular free DNA and antibiotic resistance genes from water and wastewater by membranes ranging from microfiltration to reverse osmosis. *Water research*, 164, 114916.

Sygouni, V., Pantziaros, A. G., Iakovides, I. C., Sfetsa, E., Bogdou, P. I., Christoforou, E. A., & Paraskeva, C. A. (2019). Treatment of two-phase olive mill wastewater and recovery of phenolic compounds using membrane technology. *Membranes*, 9(2), 27.

Tien, C., & Payatakes, A. C. (1979). Advances in deep bed filtration. *AIChE journal*, 25(5), 737-759.

Turano, E., Curcio, S., De Paola, M. G., Calabrò, V., & Iorio, G. (2002). An integrated centrifugation-ultrafiltration system in the treatment of olive mill wastewater. *Journal of Membrane Science*, 209(2), 519-531.

Turco, A., & Malitesta, C. (2020). Removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by a polydimethylsiloxane/oxMWCNTs porous nanocomposite. *Water*, 12(12), 3471.

Zagklis, D. P., Vavouraki, A. I., Kornaros, M. E., & Paraskeva, C. A. (2015). Purification of olive mill wastewater phenols through membrane filtration and resin adsorption/desorption. *Journal of hazardous materials*, 285, 69-76.

Deuxième partie
Etude expérimentale

Chapitre 4
Traitement de la margine
d'olives par des membranes
composites gypse-charbon

1. Introduction

L'objet de ce présent chapitre est le traitement de la margine d'olives par filtration membranaire. Deux matériaux, le plâtre et le charbon actif, ont été utilisés pour élaborer des membranes composites gypse-charbon. Le choix du plâtre est motivé par sa disponibilité à faible coût tandis que le charbon est connu pour sa capacité d'adsorption.

Une étude préliminaire a permis d'identifier les paramètres influents sur la préparation de ces membranes composites. Les paramètres identifiés sont l'acidité de l'eau de gâchage, le rapport eau/solide ainsi que le taux de charbon actif. Les membranes élaborées ont été caractérisées et utilisées pour traiter la margine brute.

L'efficacité des filtres à traiter la margine d'olives a été appréciée visuellement mais aussi par le suivi du taux de réduction des teneurs en composés phénoliques et matière sèche de la margine étudiée. Le pH et la conductivité électrique de la margine traitée ainsi que de l'aspect hydraulique de la filtration ont été déterminés.

2. Matériels et méthodes

Les matériaux utilisés pour élaborer des membranes pouvant servir au traitement de la margine d'olives sont le plâtre et le charbon activé. Les principes des méthodes d'analyse et de caractérisation employées sont décrits ci-après.

2.1. Matériaux

Les principales données des matériaux utilisés sont décrites ci-dessous.

2.1.1. Plâtre

Le plâtre utilisé est commercialisé par l'entreprise Algéro-Française « Knauf-Plâtre Algérie » sous la marque « Fleurus ». Ce matériau est destiné aux travaux d'aménagement, de rénovation et de construction. Avant de servir à l'élaboration des membranes, celui-ci a subi un tamisage dans le but de le débarrasser des particules grossières. Le diamètre de maille du tamis utilisé est 0,7 mm. Le tamisât est conservé à l'abri de l'humidité jusqu'à utilisation.

2.1.2. Charbon

Le charbon actif en poudre incorporé au plâtre lors de la conception des membranes est de marque Fluka Analytical commercialisé par la firme Sigma-Aldrich, Belgique.

2.1.3. Margine

La margine étudiée est issue d'une huilerie à chaîne continue à trois phases située à Tizi-Rached (15 km à l'est de la ville de Tizi-Ouzou, Algérie). Cette eau de végétation provient de la trituration des olives de la variété "Chamlal". Elle a été collectée durant la saison 2019-

2020. Celle-ci a été prélevée des bassins de décantation. Une fois récupérée, elle a été homogénéisée et stockée dans un congélateur jusqu'à utilisation.

2.2. Méthodes

Les principes des méthodes de caractérisation des matériaux, d'élaboration et de caractérisation des membranes ainsi que le protocole suivi lors du traitement de la margine sont décrits ci-dessous.

2.2.1. Caractérisation des matériaux utilisés

✓ Plâtre

Le plâtre a été caractérisé par spectroscopie infrarouge, microscopie électronique à balayage, fluorescence X et diffraction des rayons X.

• Spectroscopie infrarouge (IRTF)

L'analyse par spectroscopie infrarouge a été effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre IR affinity-1S Shimadzu. Cette technique est utilisée pour identifier les différents groupements chimiques présents dans le matériau (annexe 2).

• Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les échantillons de plâtre ont été analysés à l'aide d'un microscope de marque Philips XL30. La méthode, fondée sur le principe des interactions électrons-matière, permet de produire des images de haute résolution de la surface d'un échantillon. Cette technique couplée à la microanalyse par énergie dispersive de rayons X (MEB-EDAX) permet d'obtenir une microanalyse semi-quantitative de zones d'intérêts (annexe 2).

• Analyse élémentaire par fluorescence X (FRX)

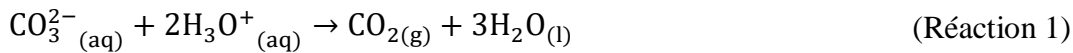
Une recherche des éléments chimiques présents dans le matériau a été effectuée à l'aide d'un analyseur de marque SciAps X-550. La FRX est une méthode d'analyse spectroscopique de la matière basée sur le principe de la fluorescence X. Elle est couramment utilisée pour la détermination qualitative et quantitative de la composition élémentaire d'un échantillon donné (annexe 2).

• Diffraction des rayons X (DRX)

Le diffractomètre utilisé est un Panalytical X'Pert. La diffractométrie de rayons X (sur poudre) est une méthode d'analyse physico-chimique qualitative et quantitative qui permet de déterminer la nature de chaque phase cristalline au sein d'un échantillon et de remonter à la structure du système analysé (annexe 2). Le traitement des diffractogrammes et la détermination des paramètres de maille ont été effectués à l'aide du logiciel High Score.

• **Taux de carbonate et caractère acido-basique**

Le carbonate de calcium ou de magnésium sont des additifs couramment utilisés par les industriels lors du processus de fabrication du plâtre. Le taux de carbonate présent dans le plâtre de commerce a été déterminé comme suit : une masse de 1g de plâtre est mélangée à 50 mL d'une solution d'acide phosphorique de pH1. Les ions carbonates CO_3^{2-} présents dans le plâtre réagissent avec les ions H_3O^+ de la solution selon la réaction 1.



Une balance analytique, à 10^{-4} g près, a été utilisée pour mesurer les masses des réactifs et des produits. La différence entre les masses initiale et finale correspond à la masse de CO_2 dégagé. L'expérience a été répétée deux fois.

Afin d'évaluer le caractère acido-basique du plâtre utilisé, des masses m de ce matériau ont été introduites dans des béchers contenant de l'eau distillée. Les rapports massiques plâtre/eau ont été variés de 0,5 à 2,5 ($\% \frac{m}{m}$). Les mélanges obtenus ont été agités et laissés décanter durant 24 heures. Ensuite, les pH des surnageant ont été relevés. A titre de comparaison, le même protocole a été répété en utilisant du sulfate de calcium dihydraté (gypse) de qualité analytique (P=98%), fourni par Biochem Chemopharma. Les rapports massiques utilisés sont supérieurs aux seuils de solubilité du sulfate de calcium hémihydrate ($0,9 \% \frac{m}{m}$) et du dihydraté ($0,2 \% \frac{m}{m}$) à $20^\circ C$. Le caractère acido-basique des membranes a également été estimé. La méthode utilisée consiste à faire passer 100 mL d'eau distillée à travers des membranes préparées avec des eaux de pH=3 et pH=2 et de mesurer le pH des filtrats.

✓ **Margine**

La caractérisation physico-chimique de la margine a été effectuée en déterminant les différents paramètres cités ci-après. Les résultats obtenus représentent la moyenne de 3 déterminations.

• **Acidité**

Le pH ou potentiel hydrogène permet d'évaluer la concentration des ions H_3O^+ en solution. Le pH de la margine a été déterminé à l'aide d'un pH-mètre de marque HANNA PH2110.

• **Conductivité**

La conductivité électrique est utilisée pour évaluer la salinité des solutions. La conductivité électrique de la margine est mesurée à l'aide d'un conductimètre de type WTW LF597 et elle est exprimée en $mS.cm^{-1}$.

• *Densité*

La densité d'un liquide notée d est égale au rapport de la masse volumique de la substance étudiée sur celle d'un même volume d'eau à la même température. Des pycnomètres de 25 mL ont été utilisés pour mesurer la densité.

• *Turbidité*

La turbidité désigne la teneur d'une eau en particules colloïdales et/ou en suspension qui la troublent. Ce paramètre se mesure en unité de turbidité néphalométrique (uTN) 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.

• *Matières en suspension (MES)*

La détermination de la teneur en matières en suspension de la margine étudiée est réalisée selon la norme NF T90-105-2 (1997).

Le principe de la méthode consiste à centrifuger un volume V donné de margine contenu dans un tube à 3000 rpm pendant 30 mn. Le résidu (ou culot) obtenu est placé dans une capsule et séché dans une étuve à 105 ± 2 °C jusqu'à obtention d'une masse constante.

$$MES = \frac{m_1 - m_0}{V} * 1000 \text{ g/L} \quad (\text{Equation 1})$$

Où : MES est la teneur en matières en suspension en g/L, V (mL) est le volume de la prise d'essai, et m_0 et m_1 représentent respectivement les masses de la capsule vide et celle de la capsule contenant la matière en suspension après séchage.

• *Teneurs en eau, matière sèche, cendres et matière volatile*

Les teneurs en eau et en matières sèches sont déterminées selon le protocole suivant: un volume de 10 mL de margine est versé dans un creuset de masse m_0 . Le creuset contenant la margine est placé dans une étuve dont la température est fixée à 104 °C jusqu'à obtention d'une masse constante. La teneur en matières sèches est déterminée par la relation suivante:

$$TMS \left(\% \frac{m}{m} \right) = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} * 100\% \quad (\text{Equation 2})$$

Tels que : TMS est la teneur en matière sèche exprimée en pourcentage massique, m_0 la masse du creuset, m_1 la masse du creuset contenant la margine et m_2 la masse du creuset contenant la matière sèche. La teneur en eau ou taux d'humidité est calculée comme suit:

$$TH \left(\% \frac{m}{m} \right) = 100\% - TMS \left(\% \frac{m}{m} \right) \quad (\text{Equation 3})$$

Le creuset contenant la matière sèche est placé dans un four à moufle et chauffé à 550 °C pendant 2 heures. La teneur de la margine en cendres exprimée en pourcentage massique est donnée par la formule :

$$TC \left(\% \frac{m}{m} \right) = \frac{m_3 - m_0}{m_1 - m_0} * 100\% \quad (\text{Equation 4})$$

où m_3 est la masse du creuset contenant les cendres

La teneur en matière volatile représente la différence entre la teneur en matière sèche et la teneur en cendres de la margine. Elle est calculée comme suit :

$$TMV \left(\% \frac{m}{m} \right) = TMS \left(\% \frac{m}{m} \right) - TC \left(\% \frac{m}{m} \right) \quad (\text{Equation 5})$$

- **Teneur en composés phénoliques**

Les composés phénoliques ont été dosés selon la méthode colorimétrique décrite par Macheix *et al.* (1990). En présence de ces composés, le réactif de Folin-Ciocalteu constitué d'un mélange d'acides phosphotungstique ($H_3PW_{12}O_{40}$) et d'acide phosphomolybdique ($H_3PMO_{12}O_{40}$) est réduit en un mélange d'oxydes de tungstène et molybdène de couleur bleue. L'absorbance, mesurée à 750 nm, est proportionnelle à la concentration en composés phénoliques déterminée en équivalent gramme d'acide gallique. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre de marque Shimadzu UV-1601PC. La teneur en composés phénoliques est déterminée à partir d'une courbe d'étalonnage obtenue en utilisant l'acide gallique comme composé phénolique de référence (Annexe 1).

2.2.2. Elaboration et caractérisation des membranes

Les membranes élaborées pour le traitement de la margine ont été conçues en utilisant du plâtre, de l'eau et du charbon activé. Dans un premier temps, une recherche des conditions opératoires a été effectuée. Cette recherche a consisté en la détermination des quantités optimales de matériaux (eau, plâtre et charbon), du pH de l'eau de gâchage et de la durée de prise du plâtre.

Afin d'obtenir un mélange homogène, maniable et sans grumeaux, le rapport $\frac{L}{S}$, représentant le volume d'eau rapporté à la masse solide ($\frac{V_{eau}(mL)}{m_{solide}(g)}$) a été varié de 0,2 à 1. Le mélange réactionnel ne devait pas être trop liquide ni trop consistant de façon à faciliter le moulage des membranes ; en effet, le temps de prise dépend de la quantité d'eau utilisée. Les tests réalisés visaient à trouver un compromis entre la quantité d'eau de gâchage, la maniabilité du mélange réactionnel et le temps de prise ou de séchage à température ambiante.

L'eau de gâchage a été acidulée par ajout d'une solution d'acide phosphorique de densité $d=1,69$ et de pureté $P=85\%$. Différentes valeurs de pH (1 – 4) ont été testées.

Pour une meilleure reproductibilité possible, une masse de 50 g de matériau a été utilisée à chaque gâchée. La masse de 50 g représente la somme des masses des ingrédients plâtre et charbon actif et carbonate de calcium. Le mode opératoire adopté est le suivant : l'eau acidulée est versée en premier dans un bol évasé en plastique. La matière solide est saupoudrée dans l'eau. Ensuite, le mélange eau-poudre obtenu est remué délicatement durant une trentaine de secondes environ avec une cuillère en bois et laissé au repos durant une minute. La pâte obtenue est directement versée dans des moules de forme cylindrique (Büchner). Un cylindre adéquat est maintenu centré à l'intérieur du Büchner de telle sorte que les parois et le fond du filtre aient la même épaisseur, soit 7 mm. La surface de la base de la membrane est $19,6 \text{ cm}^2$. Après un temps de prise de 30 min, le cylindre est retiré de l'intérieur du Büchner. La membrane ainsi formée est séchée à l'air libre pendant au moins 24 heures avant utilisation.

La notation adoptée pour les membranes composites élaborées est directement liée à la composition centésimale massique de la matière solide avant gâchage. Ainsi, une membrane, notée F, préparée à base de 50 g de matériau solide contenant $(X\% \frac{m}{m})$ charbon et $(Y\% \frac{m}{m})$ de carbonate de calcium, sera notée : F-X%C-Y%CaCO₃ ou F-X%C ou F-Y%CaCO₃ selon le cas.

Des échantillons des membranes élaborées ont été broyés et séchés pour être analysés. Les techniques de caractérisation employées pour caractériser ces membranes sont les mêmes que celles utilisées pour caractériser le plâtre.

2.2.3. Traitement de la margine

La présente étude a été entreprise par des essais préliminaires qui ont consisté en la recherche des paramètres pouvant influencer sur l'efficacité des membranes. Les paramètres étudiés sont le pH de l'eau de gâchage et le taux de charbon actif. Ainsi, cinq membranes notées F1, F2, F3, F4 et F5 ont été élaborées. Le plâtre de commerce a été utilisé tel quel, sans aucun traitement préalable. Les quantités de matériaux employés pour former ces membranes sont données dans le tableau 1. Les membranes F1 et F2 sont préparées à base de plâtre seul tandis que F3, F4 et F5 sont dopées au charbon actif dont les taux sont respectivement 2%, 4% et 6%. La membrane F1 a été préparée avec une eau de pH=2, tandis que les autres sont conçues avec une eau de pH=3. Un volume de 50 mL de margine brute a

Chapitre 4. Traitement de la margine d'olives par des membranes composites gypse-charbon

été utilisé lors de chaque essai de filtration. Le rapport $\frac{L}{S}$ adopté a été fixé à 0,7 pour les membranes ne contenant pas de charbon et à 0,6 pour celles qui en contiennent.

Tableau 1. Matériaux utilisés pour préparer les membranes lors des essais préliminaires

	Plâtre(% $\frac{m}{m}$)	CaCO ₃ (% $\frac{m}{m}$)	Charbon(% $\frac{m}{m}$)	L/S($\frac{mL}{g}$)	pH de l'eau
F1-0%C-1%CaCO ₃	99	1	0	0,7	2
F2-0%C-1%CaCO ₃	99	1	0	0,7	3
F3-2%C-1%CaCO ₃	97	1	2	0,6	3
F4-4%C-1%CaCO ₃	95	1	4	0,6	3
F5-6%C-1%CaCO ₃	93	1	6	0,6	3

Les essais préliminaires ayant été réalisés en utilisant du plâtre de commerce n'ayant subi aucun traitement préalable, pour la suite de l'étude, les membranes ont été élaborées avec du plâtre tamisé pour une meilleure reproductibilité des résultats. Le dispositif expérimental utilisé après avoir réalisé les essais préliminaires est montré dans la figure 1. L'infiltration de la margine à travers la membrane se fait sous l'effet de la pesanteur seule. Des fractions de margine traitée, notées 1, 2, 3...etc., de volume 12 mL chacune sont recueillies les unes après les autres et analysées. Les taux de réduction de la matière sèche et des composés phénoliques ont été calculés selon l'équation 6.

$$RX\% = \frac{TX_e - TX_s}{TX_e} * 100 \% \quad (\text{Equation 6})$$

Tels que TX_e et TX_s sont respectivement les teneurs en MS et CP dans la margine avant et après filtration.

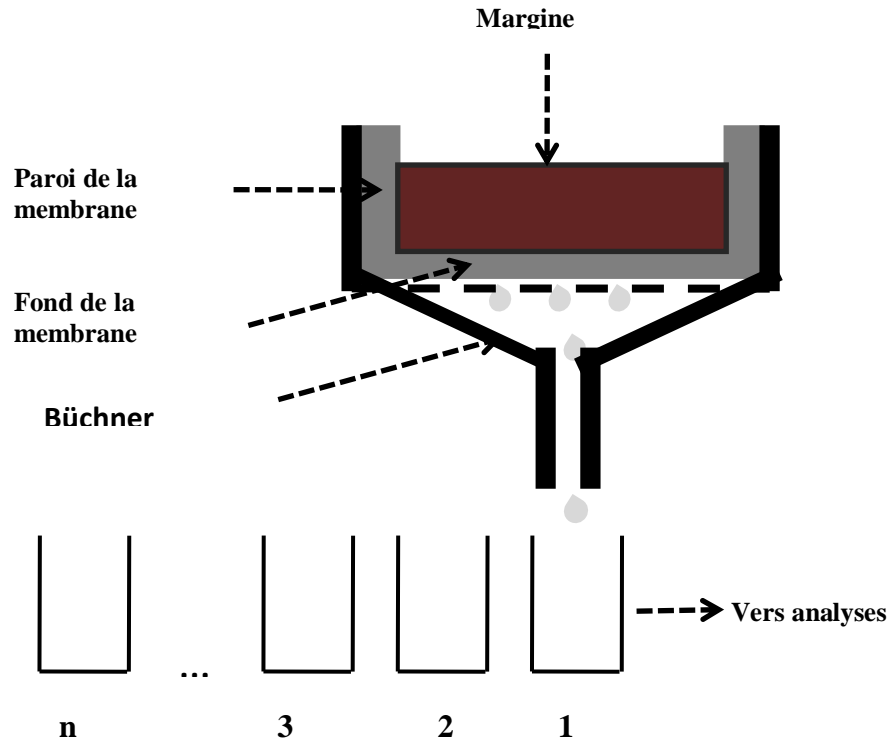


Figure 1. Dispositif expérimental utilisé lors du traitement de la margine.

3. Résultats et discussion

Dans cette partie sont donnés les résultats de la caractérisation des matériaux utilisés (plâtre et margine) et des membranes élaborées, du traitement de la margine et de la régénération des membranes utilisées.

3.1. Caractérisation des matériaux et des membranes

Les résultats des analyses effectuées sur les matériaux utilisés et les membranes élaborées sont donnés ci-après.

3.1.1. Caractérisation du plâtre

✓ Analyse par spectroscopie infrarouge

Le spectre infrarouge du plâtre de commerce utilisé pour l'élaboration des membranes est représenté dans la figure 2. Celle-ci montre la présence de bandes et pics d'absorption du rayonnement infrarouge caractéristiques du plâtre (Seidl et al., 1969). En effet, ce spectre présente:

- d'une part, les modes de vibration de la liaison S-O des sulfates (SO_4^{2-}) qui apparaissent sous forme de deux doublets intenses à $1099 - 1085 \text{ cm}^{-1}$ et à $658 - 597 \text{ cm}^{-1}$;

- d'autre part, les bandes caractéristiques de l'eau de constitution qui apparaissent sous forme d'un doublet 3612 cm^{-1} et 3537 cm^{-1} , d'un pic à 1622 cm^{-1} et d'une bande à 1440 cm^{-1} qui correspondent aux modes de vibration d'élongation de la liaison O-H.

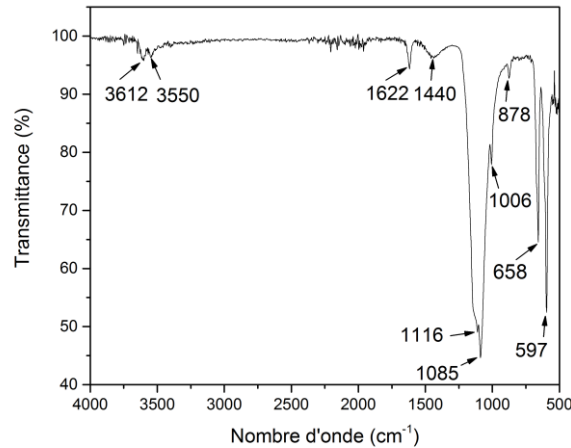


Figure 2. Spectre infrarouge du plâtre utilisé

✓ *Analyse élémentaire*

L'analyse élémentaire du plâtre par fluorescence X a montré que ce matériau est constitué majoritairement de calcium ($41,8\% \frac{m}{m}$) et de soufre ($36,1\% \frac{m}{m}$) (Tableau 2). Elle a également montré la présence d'éléments minoritaires tels que le silicium ($2,41\% \frac{m}{m}$), l'aluminium ($1,70\% \frac{m}{m}$), le fer ($0,168\% \frac{m}{m}$) et le strontium ($0,263\% \frac{m}{m}$). Les éléments légers dont le numéro atomique (Z) est inférieur ou égale à 10 constituent 17,56% de la masse globale du matériau.

Tableau 2. Composition massique élémentaire du plâtre utilisé.

Éléments chimiques	P ($\% \frac{m}{m}$)	ΔP (%)
Aluminium (Al)	1,70	$\pm 0,055$
Silicium (Si)	2,41	$\pm 0,035$
Soufre (S)	36,10	$\pm 0,052$
Calcium (Ca)	41,80	$\pm 0,050$
Fer (Fe)	0,168	$\pm 0,007$
Strontium (Sr)	0,263	$\pm 0,002$
Autres éléments ($Z \leq 10$)	17,56	$\pm 0,000$

✓ *Analyse par MEB-EDAX*

Le plâtre utilisé a été analysé par microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à la spectrométrie à dispersion d'énergie (EDAX). L'image MEB obtenue, agrandie 500 x, est représentée dans la figure 3. Celle-ci montre des grains de morphologie et taille différentes.

La taille des grains varie de quelques μm à une centaine de μm . Les particules sont de forme allongée, certaines ressemblent à des aiguilles. En plus des éléments majoritaires que sont le calcium, le soufre et l'oxygène, l'analyse semi-quantitative a permis de mettre en évidence la présence de carbone dans la composition du plâtre.

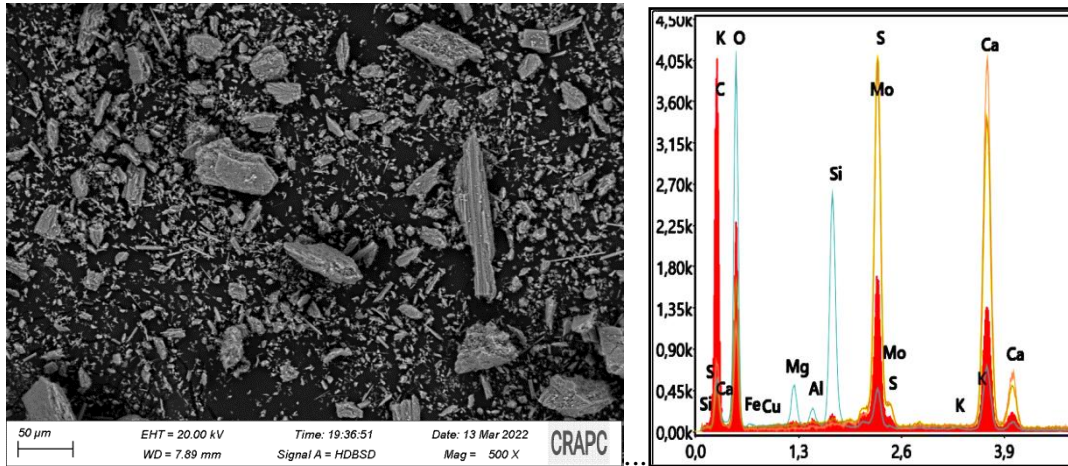


Figure 3. Micrographie (à gauche) et spectre EDX (à droite) du plâtre utilisé

✓ *Analyse par DRX*

Le diffractogramme du plâtre utilisé, donné dans la figure 4, montre des pics de diffraction fins et intenses; ceci révèle que le matériau utilisé est bien cristallisé. L'analyse du diffractogramme montre que le matériau est constitué majoritairement de Bassanite (B) de formule chimique $\text{Ca}_{12,00}\text{S}_{12,00}\text{O}_{55,20}\text{H}_{14,40}$ dont les paramètres cristallographiques sont donnés en annexe.

L'étude du diagramme de diffraction des rayons X du plâtre utilisé révèle la présence des raies caractéristiques du sulfate de calcium hémihydrate. Le diffractogramme présente un pic de plus grande intensité correspondant à la valeur $2\theta=29,745^\circ$. Cette valeur permet de déterminer la taille des cristallites (D) a été calculée en utilisant la relation de Scherrer (équation 7):

$$D = \frac{0,9 * \lambda}{\beta * \cos(\theta)} \quad (\text{Equation 7})$$

tels que $0,9; D; \lambda; \beta \text{ et } \theta$ représentent respectivement la constante de Scherrer, la taille des cristallites, la longueur d'onde monochromatique incidente (0,15406 nm), la largeur à la base de la raie de diffraction (en radian) et l'angle de diffraction (en radian) au sommet de la raie.

La taille calculée des cristallites, de l'ordre de 27,4 nm, est inférieure à la taille des particules observées au microscope électronique à balayage qui est de l'ordre d'un micromètre;

cette différence peut être expliquée par le fait que les particules observées par MEB sont agglomérées, c'est-à-dire constituées d'un ensemble de cristallites.

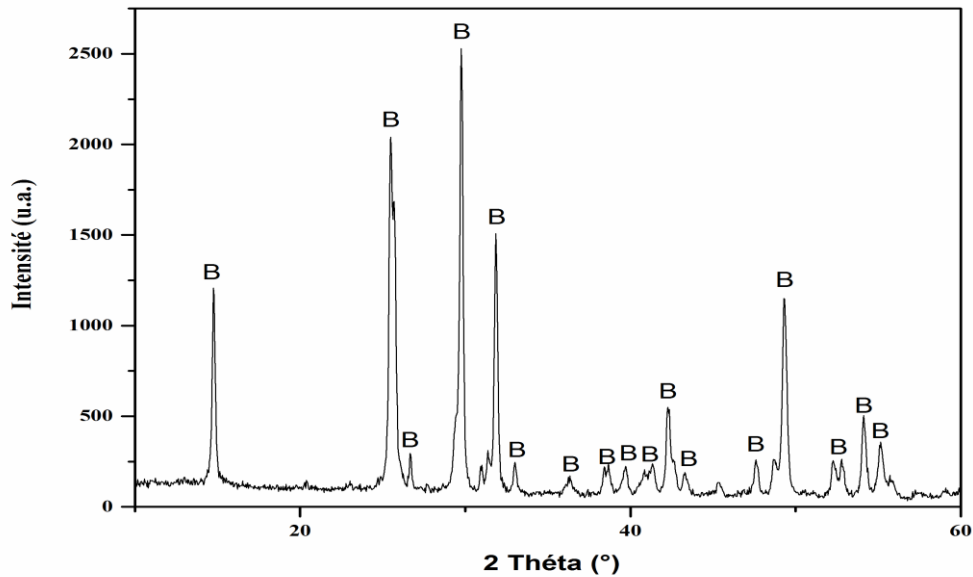


Figure 4. Diffractogramme du plâtre utilisé.

✓ *Taux de carbonates et caractère acido-basique*

En tenant compte de l'équilibre calco-carbonique et de la solubilité de CO_2 dans l'eau qui est de 1,69 g pour 1kg de solution aqueuse à 20°C et sous 1atm, la teneur du plâtre en carbonate est estimée à $0,80 \frac{m}{m}$; Ce qui équivaut à $1,38 \frac{m}{m}$ de carbonate de calcium. Cette teneur est conforme aux données de Knauf-Algérie qui recommande de ne pas dépasser 2% de carbonate de calcium comme additif ou retardateur de prise lors de la fabrication du plâtre. Cette teneur en ion carbonate est en deçà de celle contenue dans le « plâtre de paris » qui renferme 7% de CaCO_3 et 1% de MgCO_3 (Vignes et al., 1997). La présence des ions carbonate joue un rôle essentiel dans l'élaboration des membranes et influe sur sa texture finale et sa résistance mécanique.

La figure 5 montre l'effet du rapport massique plâtre/eau et gypse/eau sur l'évolution du pH du surnageant. D'après les résultats obtenus, le pH du surnageant est neutre (6,99 -7,01) dans le cas du gypse tandis que celui du plâtre est légèrement basique (7,15 -7,44). En effet, lorsque le plâtre est en contact avec l'eau, la dissolution du carbonate de calcium CaCO_3 fournit l'ion Ca^{2+} inactif et l'ion carbonate CO_3^{2-} considéré comme une base faible en milieu aqueux et contribue à l'alcalinité de l'eau. Par contre, la dissolution du gypse, produisant les ions Ca^{2+} et SO_4^{2-} inactifs et sans influence sur le pH du milieu. Les valeurs de pH du

surnageant eau-plâtre obtenues dans cette étude sont inférieures à celle rapportée (pH=7,76 pour un rapport de $1\% \frac{m}{m}$) par Lanzón & García-Ruiz (2012). La différence observée pourrait être due au taux de carbonate de calcium rajouté lors de la préparation du plâtre.

La mesure de pH de l'eau distillée passée au travers des membranes élaborées avec une eau à pH=3 et pH=2 sont respectivement 8,05 et 7,67. Ce résultat confirme le caractère faiblement alcalin des membranes utilisées dans cette étude.

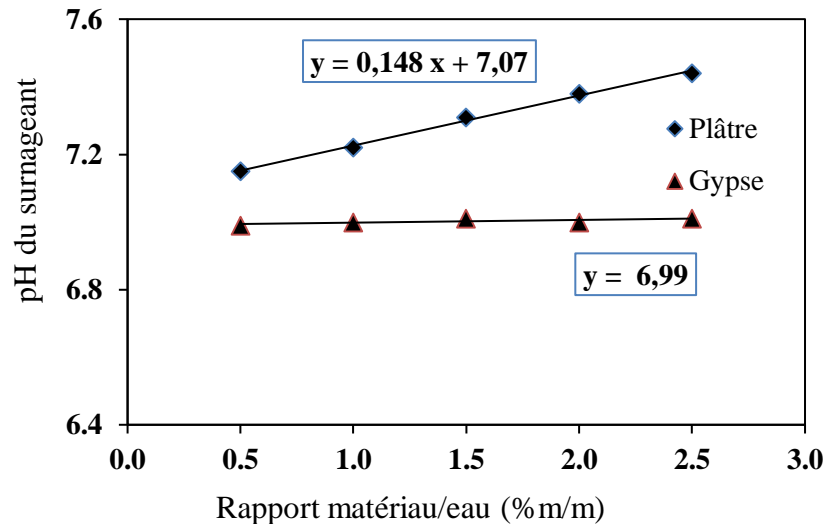


Figure 5. Effet du rapport massique gypse/eau et plâtre/eau sur le pH de l'eau.

Il ressort des différentes analyses effectuées que le plâtre utilisé, pour élaborer les différentes membranes ayant servi au traitement de la margine, est constitué majoritairement de sulfate de calcium hémihydrate.

3.1.2. Caractérisation de la margine

Le tableau 3 représente les caractéristiques physico-chimiques de la margine utilisée. Cet effluent est caractérisé par un pH acide (4,52), une teneur en eau de $98,57\% \frac{m}{m}$, une densité de 1,01 et une teneur en matière en suspension de 1,78 g/L. La teneur en MES de la margine étudiée est supérieure à celle (0,2 g/L) rapportée par Azzam et al., (2018) mais très en dessous de celle (71 g/L) obtenue par Belaqziz et al., (2016). Son acidité est liée à la présence des acides phénoliques et acides gras libres. Cet effluent contient $1,43\% \frac{m}{m}$ de matière sèche qui est constituée principalement de matière organique ($\frac{TMV}{TMS} = 84,6\%$). Les faibles teneurs de la margine en matières sèche et en suspension est probablement due à son séjour dans les bassins de décantation avant utilisation. La conductivité électrique de la margine brute est

égale à $3,14 \frac{mS}{cm}$. Cette valeur est plus importante que celle ($0,64 \frac{mS}{cm}$) obtenue par Garcia et Hodeïda (2017) mais très inférieure à celle ($45,5 \frac{mS}{cm}$) observée par Belaqziz et al., (2016).

Tableau 3. Caractéristiques physico-chimiques de la margine utilisée.

Paramètres	Valeurs
pH	4,52
Densité	1,01
Turbidité uTN	505
Conductivité mS/cm	$3,14 \pm 0,05$
Composés phénoliques (g/L)	$1,78 \pm 0,06$
Taux d'humidité ($\% \frac{m}{m}$)	$98,57 \pm 0,02$
Taux de matière sèche ($\% \frac{m}{m}$)	$1,43 \pm 0,03$
Taux de matière volatile ($\% \frac{m}{m}$)	$1,21 \pm 0,04$
Taux de matière minérale ($\% \frac{m}{m}$)	$0,22 \pm 0,02$
Matière en suspension (g/L)	$1,71 \pm 0,03$

La teneur de la margine en composés phénoliques (1,78 g/L) est plus faible que celle (4,5 g/L) rapportée par Yahiaoui et al., (2020) mais plus grande que celle (0,1 g/L) obtenue par Hodaifa et al., (2013). Les différences observées entre les caractéristiques de la margine étudiée et celles rapportées dans littérature sont probablement dues aux conditions pédoclimatiques, à la variété et maturité des olives ainsi qu'aux méthodes de traitement utilisées (conservation, trituration, ...etc.).

Le spectre UV-visible de la margine utilisée préalablement diluée 100 fois est présenté dans la figure 6. Cette figure montre la présence de deux bandes d'absorption à 195 et 280 nm ainsi qu'un épaulement à 225 nm. La bande d'absorption à 280 nm est attribuée à l'absorption des liaisons insaturées des composés organiques dont les aromatiques (Iboukhoulef et al., 2019).

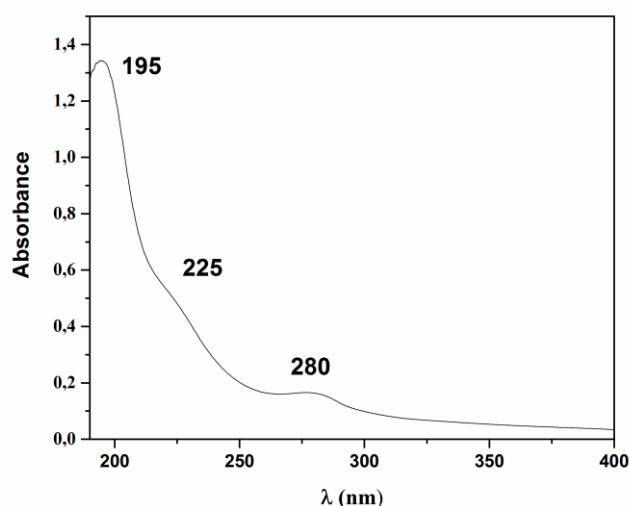


Figure 6. Spectre UV-Visible de la margine diluée 100 fois.

3.1.3. Elaboration des membranes

Avant l'élaboration des membranes, une recherche des conditions opératoires consistant en l'étude de l'effet du rapport liquide/solide et du pH de l'eau de gâchage a été effectuée.

✓ *Effet du rapport liquide/solide*

Les résultats de l'effet du rapport liquide/solide sur l'aspect du mélange devant servir à la conception des membranes sont donnés dans le tableau 4. Ces résultats montrent que selon le cas, c'est-à-dire en présence ou absence de charbon actif dans le plâtre, le rapport optimal eau/solide varie. En effet, ce rapport détermine la consistance du mélange réactionnel qui ne doit être ni trop liquide ni trop épais. La présence de grumeaux dans le mélange signifie que le plâtre n'est pas assez imbibé ; en conséquence de quoi, la gâchée ne peut servir à former des membranes continues. Dans le cas contraire, lorsque le rapport $\frac{L}{S}$ utilisé est plus grand que l'optimum, la gâchée obtenue n'a plus la consistance d'une pâte mais plutôt celle d'un fluide. Il est à noter que la présence de carbonate de calcium dans le matériau solide n'a pas d'effet sur la quantité d'eau de gâchage optimale.

Pour des raisons pratiques (maniabilité et temps de séchage), les rapports $\frac{L}{S}$ choisis sont 0,7 et 0,6 mL/g respectivement dans le cas des membranes non dopées au charbon actif et celles qui en contiennent.

La prise du plâtre a été décrite, dès 1768, par Lavoisier qui a considéré l'endurcissement du plâtre en présence d'eau comme une véritable cristallisation (Lavoisier, 1768). Selon cet auteur, la réaction d'hydratation du plâtre en gypse s'écrit:

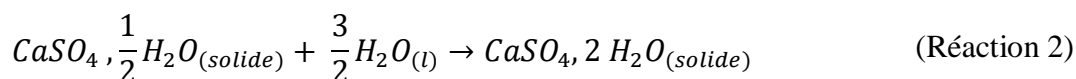
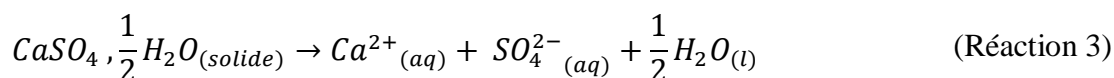


Tableau 4. Aspect des mélanges eau-solide

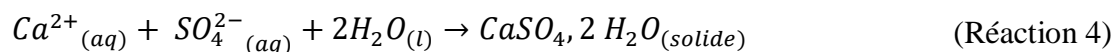
Rapport $\frac{L}{S}$	Matériau solide	
	Plâtre seul	Plâtre – charbon activé
0,2	<ul style="list-style-type: none"> - Mélange pas assez hydraté - Plâtre « mort » - Sensation de sable au toucher 	<ul style="list-style-type: none"> - Mélange pas assez hydraté - Plâtre « mort » - Sensation de sable au toucher
0,3		
0,4		
0,5		
0,6		Pâte consistante et maniable
0,7	Pâte consistante et maniable	<ul style="list-style-type: none"> - Mélange trop hydraté - Met trop longtemps à sécher
0,8	<ul style="list-style-type: none"> - Mélange trop hydraté - Met trop longtemps à sécher 	
0,9		
1,0		

Le processus de transformation du plâtre en gypse a été modélisé par Le Chatelier dans sa théorie de la dissolution – cristallisation (Le Chatelier, 1887). La différence de solubilité du plâtre (9g/L) et du gypse (2g/L) dans l'eau explique la spontanéité de la réaction d'hydratation du plâtre. D'après Le Chatelier, cette transformation résulte de deux mécanismes réactionnels successifs qui deviennent très rapidement simultanés:

- Dissolution exothermique de l'hémihydrate ($\Delta H = -20$ kJ/mol)



- Précipitation endothermique du dihydraté ($\Delta H = +1,04$ kJ/mol)



Les rapports $\frac{L}{S}$ adoptés lors de cette étude sont en accord avec ceux utilisés par Geraldo et al., (2017) et Barbero-Barreta et al., (2017). Geraldo et al., ont opté pour un rapport massique eau/plâtre de 0,7 g/g dans le cas de l'étude des propriétés structurelle et mécanique du gypse recyclé, tandis que Barbero-Barreta et al., ont étudié l'effet de la variation du rapport $\frac{L}{S}$ (0,6 - 0,74 g/g) sur les propriétés physiques des composites gypse/graphite. Ces auteurs ont choisi ces rapports eau/plâtre pour des considérations de maniabilité du mélange plâtre-eau.

L'évaporation de l'eau au cours du séchage des membranes provoque la formation de pores. En conséquence, la quantité d'eau de gâchage participe aussi à la porosité finale du matériau (Martias, 2011).

✓ *Effet du pH de l'eau de gâchage*

Après avoir optimisé le rapport liquide/solide ; l'effet du pH de l'eau de gâchage sur l'aspect ou la texture des membranes a été étudié. Dans le tableau 5 sont donnés les résultats de l'aspect et texture des membranes élaborées en fonction du pH. Lorsque le pH de l'eau de gâchage est 1, les membranes obtenues présentent des pores de forme irrégulière dont la taille peut atteindre quelques mm. Ces membranes sont très fragiles et perforées par endroit. Avec un pH=2, les membranes formées sont poreuses, perméables et de bonne consistance. Par rapport au pH2, celles obtenues avec une eau à pH3, présentent des pores de plus petite taille à peine visibles à l'œil nu. Lorsque le pH de l'eau de gâchage est égale à 4, les membranes ont une bonne consistance mais, sont très peu perméables. L'aspect et la texture des membranes élaborées sont illustrés dans les figures 7 et 8.

Les ions carbonate, contenus dans le plâtre ou rajoutés lors de la préparation, réagissent avec les ions hydronium pour produire du dioxyde de carbone gazeux. La quantité d'ions hydronium est liée à la valeur du pH de l'eau de gâchage. Ainsi, lorsque le pH passe de 4 à 3, 2 ou 1, la quantité d'ions hydronium est 10, 100 ou 1000 fois plus grande ; ce qui correspond à la formation d'une quantité de dioxyde de carbone gazeux 5, 50 ou 500 fois plus importante. La quantité d'ions hydronium présente dans l'eau de gâchage est à chaque fois insuffisante à celle nécessaire pour que la réaction entre les ions hydronium et les ions carbonates présents dans le plâtre soit totale.

A titre d'illustration, lorsque des membranes sont élaborées avec 50 g de plâtre contenant 0,4 g d'ions CO_3^{2-} (6,67 mmol) et en utilisant 35 mL d'eau à pH=1, le rapport molaire $n_{H_3O^+}/n_{CO_3^{2-}}$ est égal à 0,52. Or, dans les conditions stœchiométriques, ce rapport $n_{H_3O^+}/n_{CO_3^{2-}}$ doit être égal à 2 pour que la réaction soit totale ; en conséquence, l'ion hydronium est le réactif limitant. Ceci est très intéressant car cela veut dire que les membranes élaborées ne seront pas « acides » mais conserveront leur caractère neutre à légèrement basique surtout qu'elles sont destinées à traiter la margine qui est un effluent acide.

Tableau 5. Effet du pH sur l'aspect des membranes.

pH de l'eau de gâchage	Aspect et texture des membranes
1	<ul style="list-style-type: none">- Pores de formes et tailles hétérogènes,- Taille des pores est de l'ordre de quelques mm,- Très fragile et perforées par endroit.
2	<ul style="list-style-type: none">- Poreuse (porosité visible à l'œil nu),- Perméable et de bonne consistance.
3	<ul style="list-style-type: none">- Poreuse (porosité non visible à l'œil nu),- Perméable et de bonne consistance.
4	<ul style="list-style-type: none">- Bonne consistance mais très peu perméable.

D'après les résultats obtenus, les pH2 et pH3 semblent les plus intéressants pour préparer les membranes à base de plâtre. En effet, celles obtenues avec des eaux de gâchage de pH1 et pH4 présentent des inconvénients majeurs qui sont respectivement la fragilité et la très faible perméabilité.

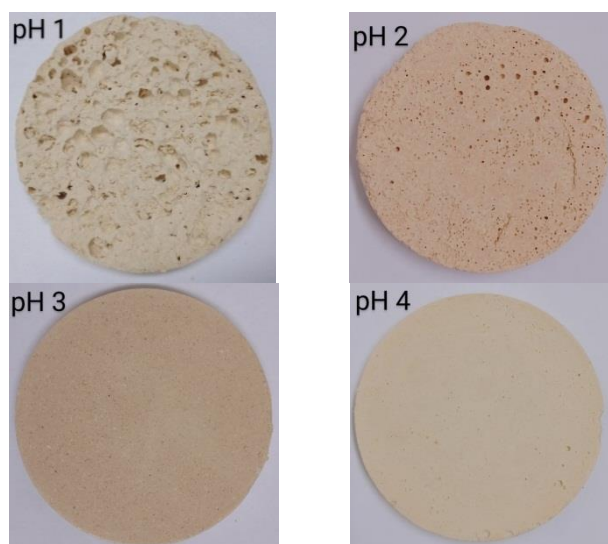


Figure 7. Effet du pH de l'eau de gâchage sur l'aspect des membranes ($\frac{L}{S} = 0,7 \frac{mL}{g}$).

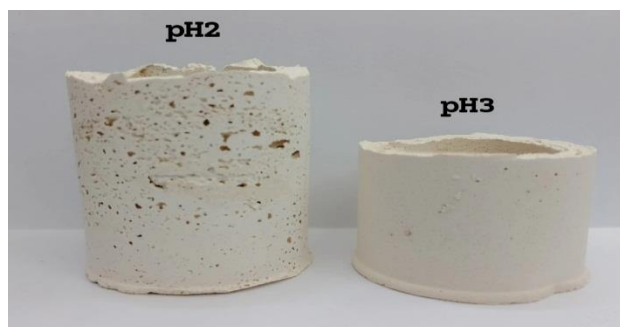


Figure 8. Images des membranes ($\frac{L}{S} = 0,7 \frac{mL}{g}$).

3.1.4. Caractérisation des membranes

Les membranes élaborées ont été caractérisées par spectroscopie infrarouge, microscopie électronique à balayage et diffraction des rayons X.

✓ *Analyse par spectroscopie infrarouge*

Les spectres infrarouge des membranes élaborées sont représentés dans la figure 9. Les bandes et pics observés sont :

- d'une part par deux doublets intenses à $1099 - 997 \text{ cm}^{-1}$ et à $673 - 584 \text{ cm}^{-1}$ caractéristique de la vibration de la liaison S-O des sulfates (SO_4^{2-}) ;
- d'autre part, par un doublet observé à 3482 cm^{-1} et 3381 cm^{-1} et par deux pics situés à 1681 cm^{-1} et 1620 cm^{-1} caractéristiques de la vibration de l'eau de constitution.

L'apparition du pic à 1681 cm^{-1} , absent dans le spectre du plâtre, est spécifique à la formation du gypse. La bande de vibration de la liaison O-H observée à 1437 cm^{-1} s'atténue progressivement à mesure que le taux de charbon dans les membranes augmente. Le doublet caractéristique de la liaison C=O de la molécule de CO_2 apparaît clairement aux environs de 2358 cm^{-1} et ce à l'inverse du spectre du plâtre. Ce doublet est attribué au CO_2 de l'air ambiant et à celui produit lors de la préparation des membranes. L'analyse des spectres infrarouge montre la présence des mêmes bandes et pics d'absorption. Le taux de charbon actif utilisé influe peu sur la structure finale des membranes, lesquelles sont constituées essentiellement de sulfate de calcium dihydraté (Lanzon et al., 2012).

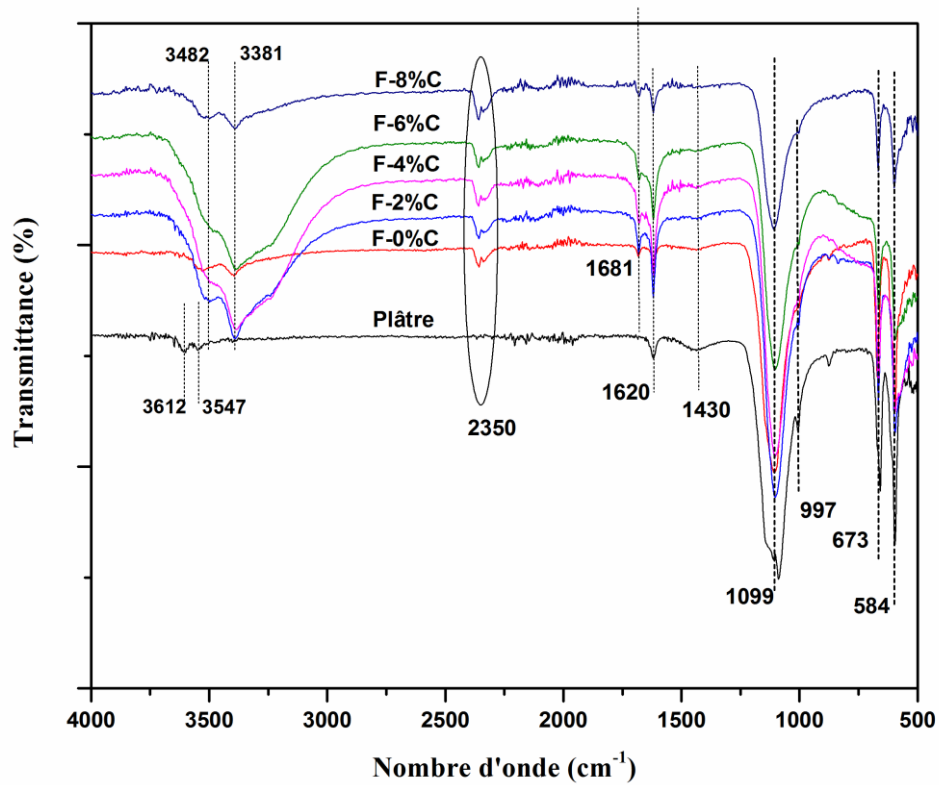


Figure 9. Spectres infrarouge des membranes et du plâtre utilisé

✓ *Analyse par diffraction des rayons X*

Les diffractogrammes des membranes élaborées sont représentés dans la figure 10. Les résultats obtenus montrent des similitudes entre les pics de diffraction indépendamment des taux de charbon actif utilisés ; ceci peut être interprété par la présence d'une matrice commune.

L'étude des diagrammes de diffraction des rayons X des membranes révèle la présence des raies caractéristiques du sulfate de calcium dihydraté (G) bien cristallisé. Les diffractogrammes présentent un même pic de plus grande intensité correspondant à la valeur $2\theta = 20,789^\circ$ qui correspond au plan (021) préférentiel de croissance des cristallites.

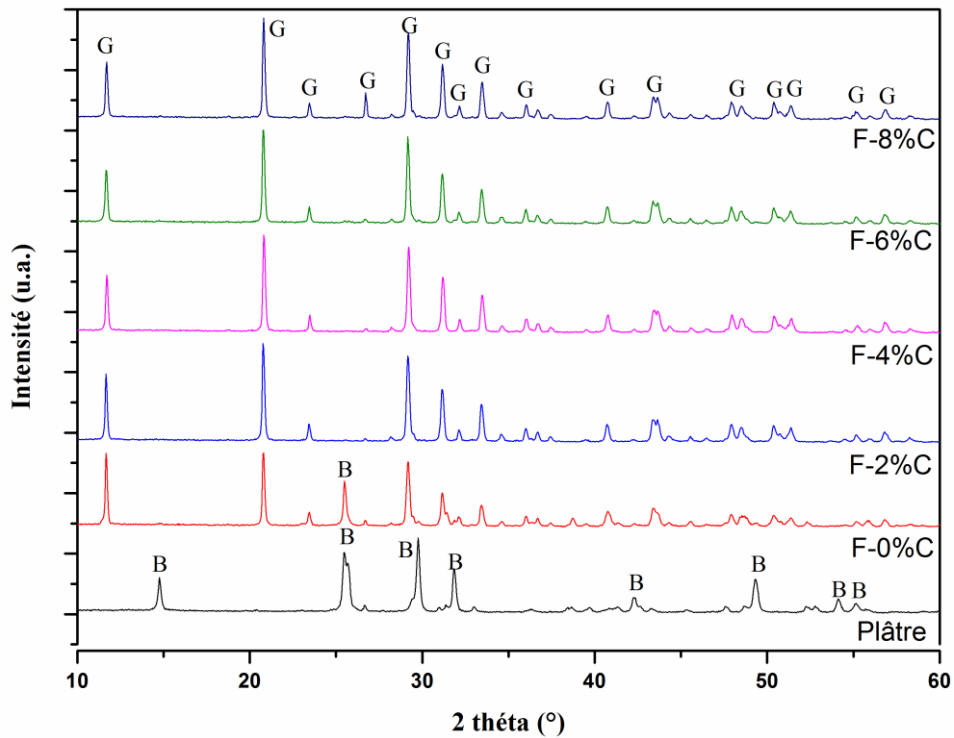


Figure 10. Diffractogrammes des membranes élaborées et du plâtre utilisé.

La taille des cristallites des membranes élaborées a été calculée en utilisant la relation de Scherrer. Comparativement à la taille des cristallites du plâtre (27,4 nm), celle des membranes élaborées sont deux fois supérieure, soit 60,6 nm. Les auteurs s'accordent sur la symétrie monoclinique du gypse, naturel ou de synthèse, mais divergent sur la taille de la maille élémentaire (Guilhot (1970), Des Cloizeaux (1914) et Bragg (1937)). Les données cristallographiques du plâtre utilisé et des membranes élaborées sont rapportées en annexe.

✓ *Analyse par MEB*

Les micrographies des membranes élaborées données dans la figure 11 montrent la présence de deux types de particules. Parmi celles-ci, certaines sont de forme allongée et de petite taille (quelques μm) et d'autres plus grandes (dizaines de μm) ; lesquelles semblent être constituées par un enchevêtrement de particules plus petites.

Comparativement à la taille des particules (μm) observées au MEB, celles des cristallites calculées sont plus petites (nm). Cette différence peut être expliquée par le fait que les particules sont constituées d'un ensemble de cristallites agglomérées.

Comparativement aux membranes non dopées au charbon actif, celles qui en contiennent présentent une distribution granulométrique quasi-similaire avec une population majoritaire

Chapitre 4. Traitement de la margine d'olives par des membranes composites gypse-charbon

de grains de taille de l'ordre du micromètre et une minorité de grains de dimension de l'ordre de plusieurs dizaines de micromètres.

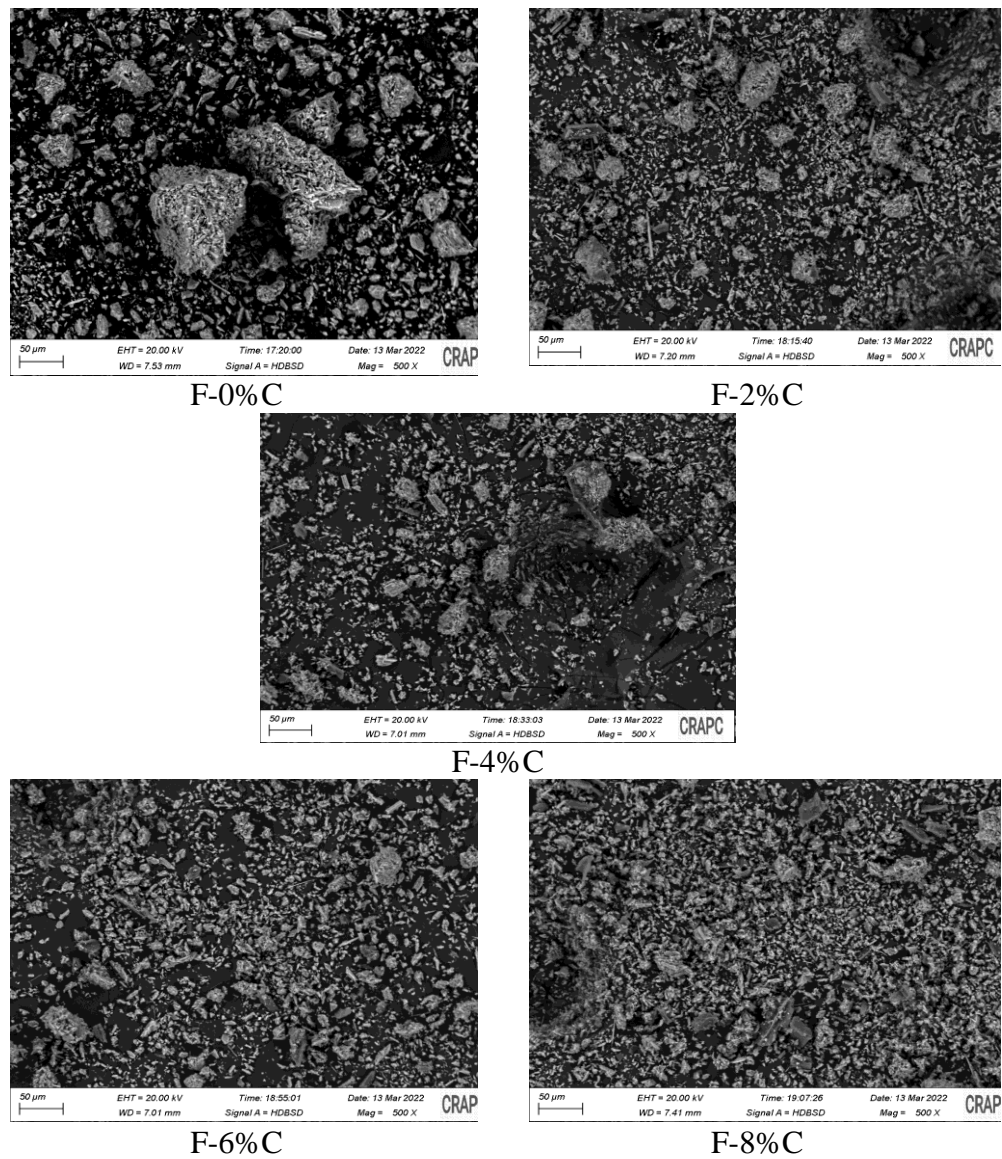


Figure 11. Micrographies des membranes élaborées.

Les différentes analyses effectuées montrent que les membranes préparées sont constituées essentiellement de sulfate de calcium dihydraté.

3.2. Traitement de la margine

Cette partie est consacrée à l'application des membranes élaborées dans le traitement de la margine d'olives.

3.2.1. Essais préliminaires

Les caractéristiques physico-chimique de la margine traitée (filtrats recueillis) sont données dans le tableau 6. Par rapport à la margine brute, celle traitée présente des valeurs de conductivité électrique et du pH plus grandes et ce pour tous les filtres utilisés. Parallèlement, les valeurs des autres paramètres mesurés (TCP, turbidité, absorbance à 280nm et TMS) ont diminué.

La margine traitée par la membrane F1, préparée avec une eau de pH=2, présente une conductivité électrique de 5,83 mS/cm. Les conductivités électriques des autres filtrats correspondant aux membres F2, F3, F4 et F5 préparées avec une eau de pH=3, sont proches et semblent légèrement plus petites (5,45-5,61 mS/cm). D'après ces résultats, le taux de charbon semble ne pas avoir d'influence sur la conductivité électrique de la margine traitée.

Le taux de charbon influe sur l'augmentation du pH des filtrats ; elle est de l'ordre de l'unité dans le cas des membranes F1 et F2. Pour les membranes F3, F4 et F5, ce gap est significatif et supérieur à deux unités.

Le margine traitée avec les membranes dopées au charbon actif ont des pH neutres. Le déversement de cet effluent dans la nature est sans danger pour l'environnement. D'après Dupont (2004), un pH > 5,5 permet d'éviter le phénomène « d'acidification des eaux » qui entraîne des effets néfastes directs et indirects sur l'évolution de la faune et de la flore aquatiques.

Par rapport à la margine brute, celle traitée avec les différentes membranes présentent une coloration beaucoup moins intense (Figure 12). Les filtrats correspondants aux membranes F3, F4 et F5 sont limpides. La décoloration observée est synonyme d'élimination des composés organiques responsables tels que les composés phénoliques.

Les valeurs de l'absorbance, mesurée à 280 nm, des filtrats obtenus avec les membranes F3, F4 et F5 dopées au charbon actif sont beaucoup moins élevées que celles correspondant à la margine brute et aux filtrats obtenus avec les filtres F1 et F2. Ceci montre l'efficacité des membranes dopées au charbon à réduire de manière significative la charge organique de la margine brute. La plus importante réduction de l'absorbance correspond au filtre contenant 4% de charbon.

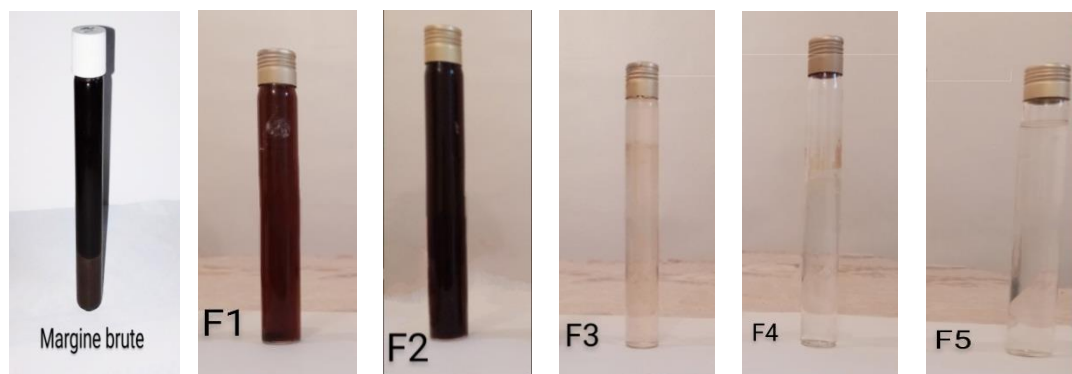


Figure 12. Images de la margine traitée lors des essais préliminaires

Une diminution de la turbidité a été enregistrée pour tous les filtrats obtenus. Le pH et le taux de charbon influent sur la réduction de la turbidité. La margine traitée avec le filtre F1 est moins trouble que celle correspondant au filtre F2 ; ceci montre que la membrane préparée avec une eau de pH=2 a un meilleur rendement épuratoire. Les plus fortes réductions de la turbidité sont celles enregistrées avec les membranes dopées au charbon actif. La réduction de la turbidité de la margine brute traduit la diminution de sa teneur en MES et/ou colloïdes. Ces observations sont en accord avec l'aspect visuel des filtrats recueillis (Figure 12).

Toutes les membranes utilisées ont permis de réduire de manière significative la teneur en composés phénoliques de la margine brute. Les filtres contenant 4% et 6% de charbon permettent de réduire quasi-totalement la teneur en composés phénoliques.

A l'exception de la membrane F2, toutes les autres ont permis de réduire la teneur en matière sèche de la margine brute de manière intéressante. Les membranes contenant du charbon actif sont celles qui permettent une meilleure réduction de la matière sèche.

L'augmentation de la matière sèche dans le cas de la membrane F2 serait probablement due à l'érosion du filtre et au passage de fines particules du matériau filtrant dans la margine traitée (Achak et al., 2009).

Tableau 6. Caractéristiques physico-chimiques des filtrats recueillis lors des essais préliminaires.

	TC.P. (g/L)	pH	CE (mS/cm)	Turbidité (uTN)	Abs 280nm	TMS (% $\frac{m}{m}$)
Margine brute	1,78	4,52	3,14	505	> 3,5	1,43
Filtrat F1	0,272	5,30	5,83	59	> 3,5	1,30
Filtrat F2	0,321	5,44	5,61	185	> 3,5	1,48
Filtrat F3	0,014	7,24	5,45	16,15	1,17	0,84
Filtrat F4	≈ 0	7,49	5,47	5,97	0,36	0,65
Filtrat F5	≈ 0	7,46	5,58	13,24	0,96	0,63

L'écoulement de la margine au travers des membranes est très lent. Le volume des filtrats recueillis est de 30 ml dans le cas des membranes F1 et F2 et 35 mL pour les autres. La lenteur de la filtration est probablement due à la nature compacte de la membrane et à l'écoulement gravitaire ou l'absence d'un gradient de pression.

Les différentes analyses physicochimiques effectuées, au cours de ces essais préliminaires, ont montré que le pH de l'eau de gâchage et la teneur des membranes en charbon actif sont des paramètres influents sur l'efficacité du traitement de la margine par les membranes.

3.2.2. Effet du pH de l'eau de gâchage.

Deux valeurs de pH, 2 et 3, ont été étudiées. Pour chacune des deux valeurs de pH utilisé, neuf fraction de margine traitée, de 12 mL chacune, ont été recueillies. Le volume total de margine traitée (108 mL) équivaut à 3,6 fois celui de l'eau utilisée pour préparer les membranes (30 mL).

✓ *Acidité de la margine traitée*

Pour les deux valeurs de pH de l'eau de gâchage utilisée, les résultats montrent que la margine traitée est beaucoup moins acide ($\text{pH} > 6$) que la margine brute, voire proche de la neutralité. Les écarts observés entre les valeurs du pH de la margine brute et celle traitée pourraient être dus à la neutralisation totale des ions H_3O^+ contenus dans les eaux de gâchage par les ions CO_3^{2-} présents en excès dans le mélange solide utilisé pour former les membranes.

✓ *Réduction de la matière sèche*

L'effet du pH de l'eau de gâchage sur l'évolution du taux de réduction de la matière sèche de la margine brute est représenté dans la figure 13. Pour les valeurs de pH utilisés, le taux de réduction de la matière sèche de la margine brute diminue au cours du traitement, en fonction des fractions recueillies. La régression du rendement suit un modèle linéaire de type $y = a * x + b$. Comparativement au pH3, le pH2 est celui qui permet l'obtention de meilleurs taux de réduction de la matière sèche.

Dans le cas du pH2, l'abattement de la matière sèche de la margine brute diminue de 72,7% (1^{ère} fraction) à 3,2% (6^{ème} fraction). Ensuite, des valeurs négatives sont enregistrées pour atteindre -27% (9^{ème} fraction). Concernant le pH3, la même tendance a été observée mais plus accentuée. En effet, le rendement diminue de 42,6% à 7,2% en passant de la 1^{ère} à la 4^{ème} fraction pour atteindre -62,2% (9^{ème} fraction). L'enregistrement de rendements négatifs signifie que la teneur en matière sèche dans la margine traitée est supérieure à celle de la margine brute. Cela s'expliquerait par la fragilité du matériau filtrant, lequel s'effrite

progressivement au contact de la margine acide. La teneur en matière sèche mesurée dans la margine traitée est constituée en partie par des particules du matériau filtrant.

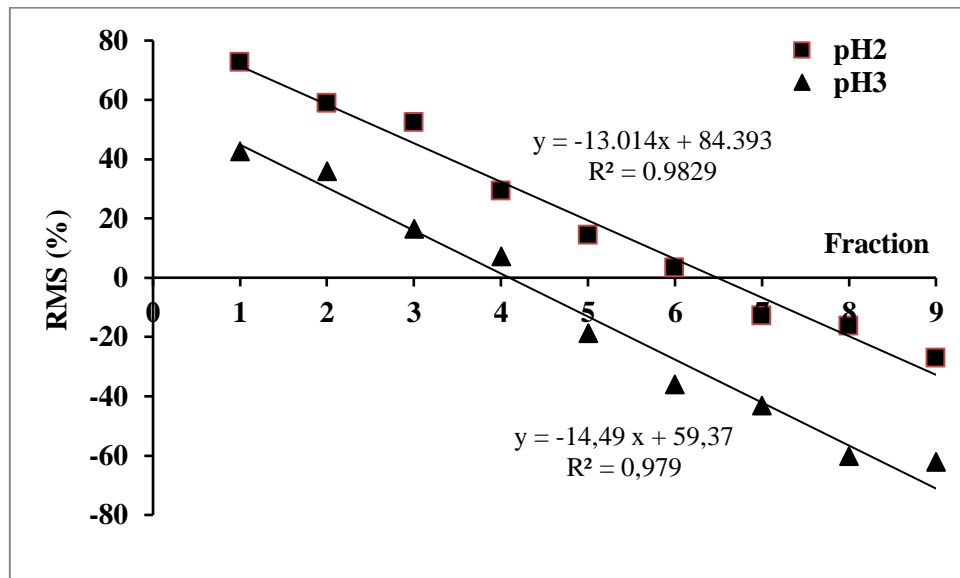


Figure 13. Effet de l'acidité de l'eau de gâchage sur la réduction de la MS (membranes F-4%C-1%CaCO₃).

✓ **Réduction des composés phénoliques**

L'effet de l'acidité de l'eau de gâchage sur l'évolution du taux de réduction de la teneur en composés phénoliques de la margine est représenté dans la figure 14. Les membranes préparées ont permis de réduire la teneur en composés phénoliques de la margine brute de manière notable et ce pour les deux valeurs de pH utilisées. Entre la 1^{ère} et 7^{ème} fraction de margine traitée, la réduction des teneurs en composés phénoliques varie de 98,1 % à 88,2 % et de 96,2 % à 76,2 % respectivement pour les pH 2 et 3. Dans le cas du pH 2 et au-delà de la 7^{ème} fraction, cette réduction est moindre mais demeure intéressante ; elle est de 77,7% et 65,7% respectivement pour les 8^{ème} et 9^{ème} fractions. Par rapport au pH 3, le pH 2 permet d'obtenir de meilleurs taux d'élimination des composés phénoliques. La diminution des taux de réduction des teneurs en composés phénoliques de la margine brute pourrait être attribuée au phénomène de saturation du milieu filtrant.

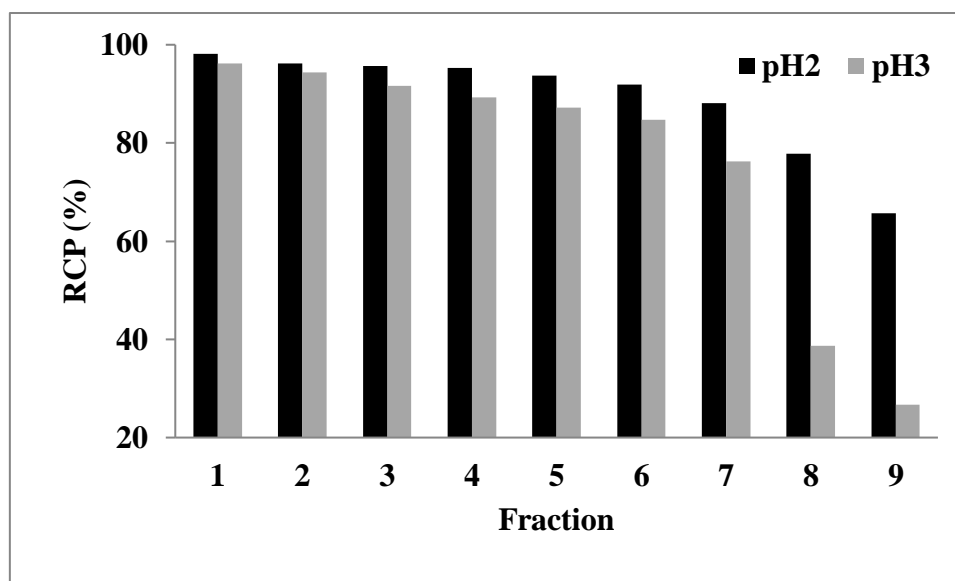


Figure 14. Effet de l'acidité de l'eau de gâchage sur la réduction des CP (Membranes 4%C-1%CaCO₃).

3.2.3. Effet du taux de charbon

✓ Aspect visuel

Les membranes utilisées pour traiter la margine sont : F-0%C, F-2%C, F-4%C, F-6%C et F-8%C. celles-ci ont été élaborées sans ajout de carbonate de calcium.

L'efficacité du traitement a été appréciée visuellement (figure 15). Les résultats obtenus montrent l'effet positif de la teneur des membranes en charbon actif sur la clarté de fractions des filtrats recueillies. En effet, hormis la margine traitée par la membrane non dopée au charbon F-0%C, toutes les autres présentent un aspect globalement claire. Les filtrats les plus claires sont ceux obtenus avec les composites F-4%C et F-6%C.

Le traitement de la margine brute par les membranes composites a permis de réduire considérablement la charge polluante. En effet, les essais préliminaires ont montré une corrélation entre la réduction de la charge organique, la turbidité et la clarté de la margine traitée.

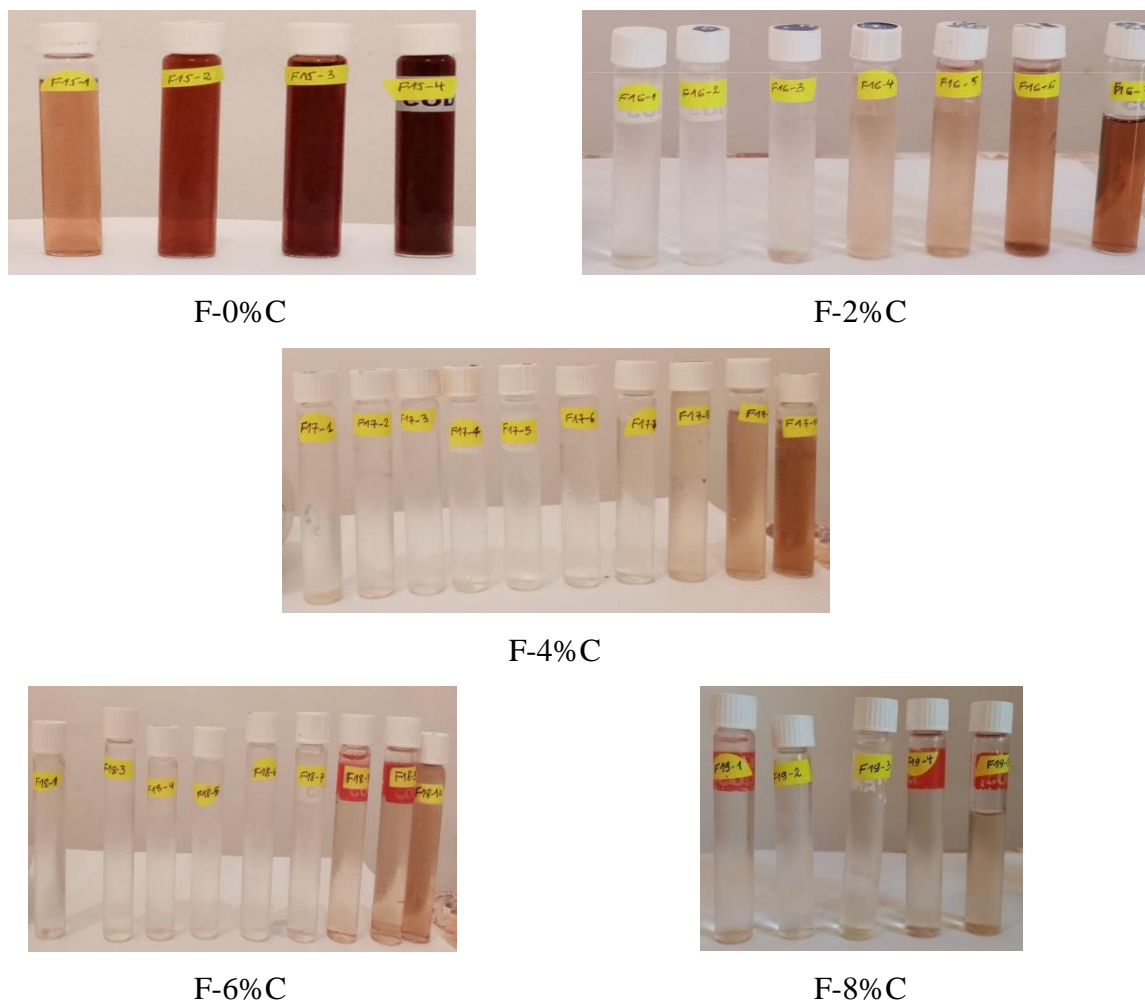


Figure 15. Aspect visuel de la margine traitée.

✓ *Capacité de filtration*

Dans le tableau 7 sont donnés les volumes cumulés de margine traitée par les filtres élaborés, les temps de filtration ainsi que les débits moyens calculés. Comparativement aux filtres F-0%C, F-2%C et F-8%C, les membranes F-4%C et F-6%C sont celles qui permettent le traitement d'un volume plus important de margine brute. Ces volumes sont 107 et 108 mL respectivement pour F-4%C et F-6%C. De manière générale, la cinétique de filtration est lente. Les débits enregistrés avec les composites F-4%C et F-6%C sont respectivement 1,84 et 1,52 L/h.m². En considérant l'aspect visuel des filtrats, les volumes traités et les débits de filtration enregistrés, les membranes F-4%C et F-6%C semblent les plus adaptées au traitement de la margine brute.

Les faibles débits enregistrés pourraient être dus à la présence des matières en suspension et de la charge organique de la margine qui provoquent le rétrécissement progressif des pores du matériau filtrant et accélère le phénomène de colmatage.

Les débits obtenus lors de cette étude sont comparables à ceux rapportés par Achak et al., (2009). Ces auteurs ont utilisé des colonnes de sable pour traiter une margine à l'état brut et dilué par des eaux usées domestiques à 50%. Les débits rapportés diminuent respectivement de 1 à 0,163 L/h.m² et de 0,6 à 0,125 L/h.m² dans le cas du traitement de la margine brute et de la margine diluée. Le traitement des eaux usées domestiques par filtration membranaire sous pression permet d'atteindre des débits largement supérieurs (de l'ordre de 200 L/h.m²) à ceux enregistrés dans cette étude (Beqqour et al., 2019).

Tableau 7. Effet du taux de charbon actif sur la cinétique de filtration

Charbon (% $\frac{m}{m}$)	V (mL)	t (h)	Débit (L/h.m ²)
0	48	9,0	2,66
2	80	17,5	2,33
4	108	30,0	1,84
6	107	35,9	1,52
8	55	28,4	0,99

✓ *Acidité de la margine traitée*

Le pH de la margine traitée est supérieur à celui de la margine brute indépendamment du taux de charbon incorporé aux les membranes (tableau 8). La différence observée est supérieure ou égale à deux unités de pH. La margine traitée par les composites présentent un pH plus grand que celle obtenue par la membrane élaborée à base de plâtre seul. Hormis le pH de la margine traitée avec F-0%C, les autres valeurs enregistrées sont proches de la neutralité. Le plus grand écart ($\Delta\text{pH}=1$) est observé entre le pH de la margine traitée par la membrane F-0%C et celui correspondant à la membrane F-8%C. L'augmentation du pH de la margine traitée par rapport à celle brute pourrait être expliquée par le caractère légèrement alcalin du matériau filtrant et par la rétention et/ou l'adsorption des acides organiques de la margine étudiée.

Tableau 8. pH de la margine traitée.

Membrane	pH (1 ^{ère} fraction)	pH (dernière fraction)
F-0%C	6,20	6,37
F-2%C	7,11	6,56
F-4%C	6,87	6,29
F-6%C	7,32	6,46
F-8%C	7,39	6,85

✓ *Réduction de la matière sèche*

L'évolution de la réduction de la matière sèche en fonction des fractions de margine traitée et du taux de charbon actif utilisé est représentée par la figure 16. De manière générale, la présence de charbon actif dans les membranes influe positivement sur la réduction de la matière sèche de la margine brute. Pour les membranes composites, la réduction de la matière sèche observée pour les premiers filtrats recueillis est intéressante ($RMS > 30\%$). Une diminution du taux de réduction de la matière sèche est observée au cours du traitement. Parmi les membranes dopées au charbon, les composites F-4%C et F-6%C sont ceux qui permettent un meilleur traitement de la margine étudiée.

La réduction de la matière sèche est modélisée par des fonctions affines dont les coefficients directeurs sont négatifs. En valeur absolue, les coefficients directeurs calculés 21,5 ; 11,1 ; 9,5 ; 7,3 et 26,4 correspondent respectivement à 0%, 2%, 4%, 6% et 8% de charbon actif utilisé. La plus faible régression du taux de réduction de la matière sèche, correspondant au plus petit coefficient directeur (7,3) et au plus grand coefficient de corrélation ($R^2=0,94$), est obtenu avec la membrane à 6 % de charbon actif.

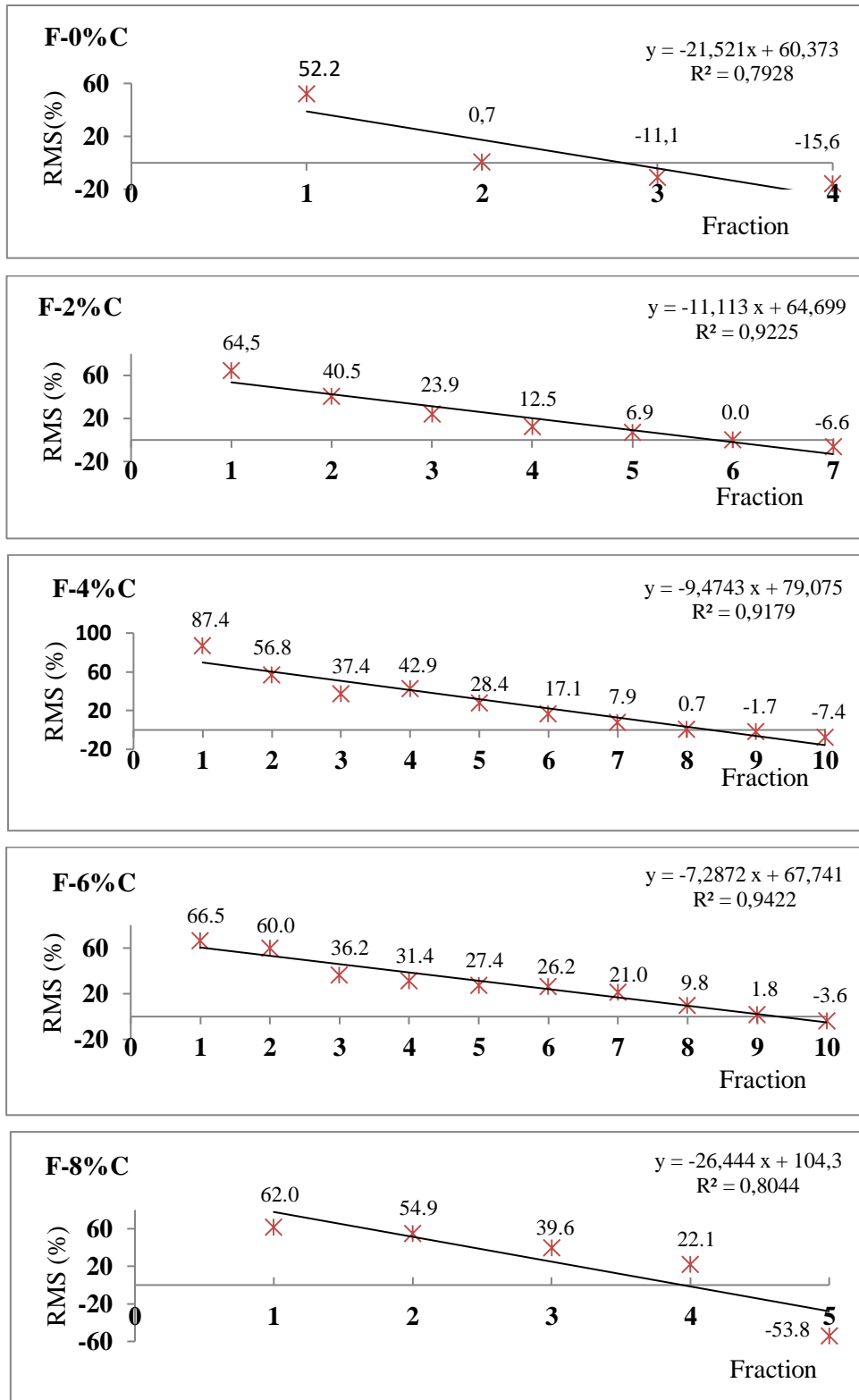


Figure 16. Effet du taux de charbon sur la réduction de la matière sèche.

✓ **Réduction des composés phénoliques**

L'effet de la teneur des membranes en charbon actif sur la réduction de la teneur en composés phénoliques de la margine brute est présenté dans la figure 17. Toutes les membranes préparées permettent une réduction intéressante de la teneur en composés

Chapitre 4. Traitement de la margine d'olives par des membranes composites gypse-charbon

phénoliques de la margine étudiée. Un effet positif du dopage des membranes par le charbon activé est observé.

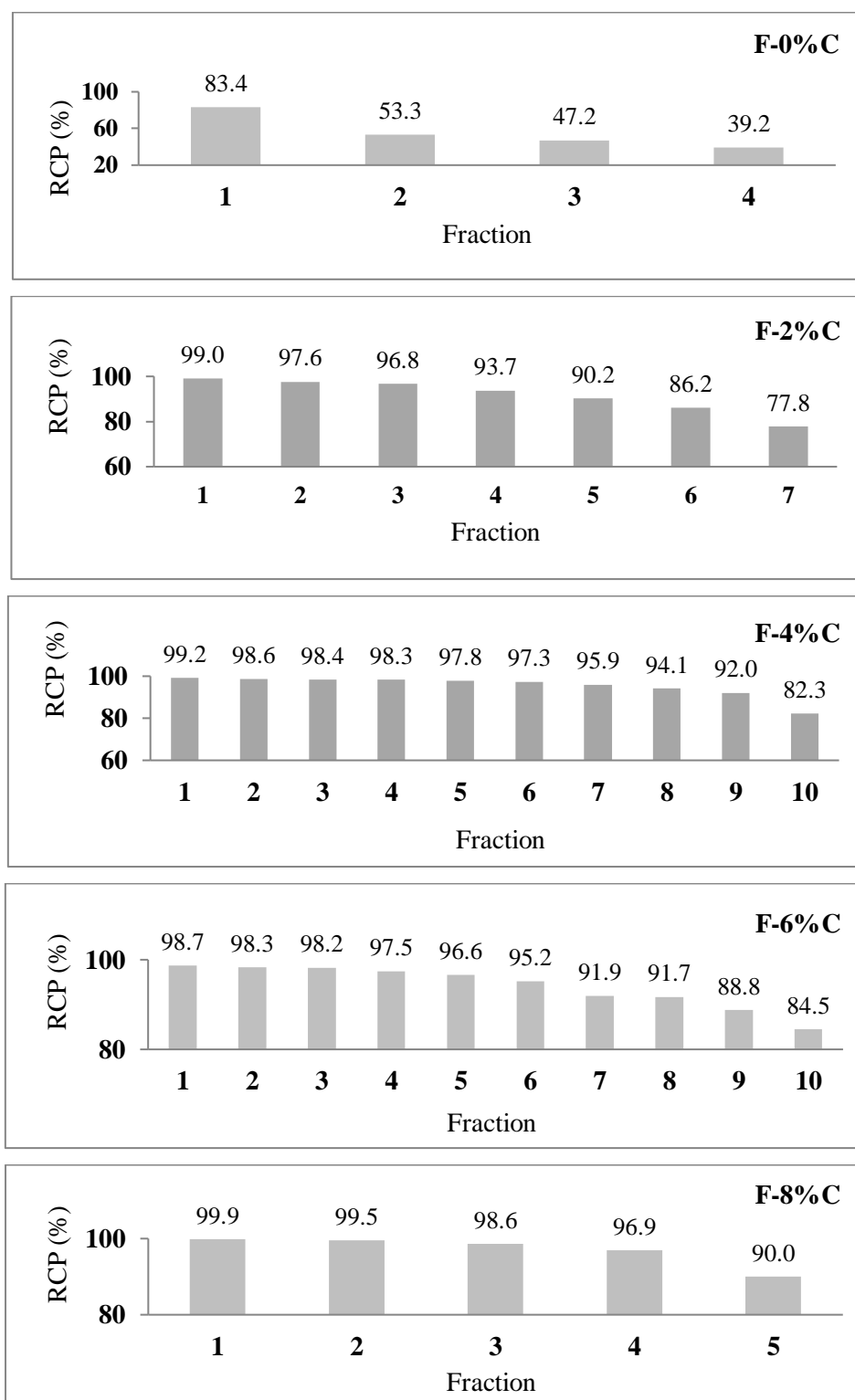


Figure 17. Effet du taux de charbon sur la réduction des composés phénoliques.

Les rendements enregistrés avec la membrane F-0%C sont moindres que ceux obtenus avec les membranes composites. La réduction de la teneur en composés phénoliques de la

Chapitre 4. Traitement de la margine d'olives par des membranes composites gypse-charbon

margine brute en utilisant les membranes composites est significative. En effet, les taux de réduction obtenus sont supérieurs à 78 % et atteignent des valeurs proches de 100% dans le cas des premières fractions. Les membranes dopées avec 4 ou 6 % de charbon, permettant le traitement d'un plus grand volume de margine brute, semblent les plus appropriées à utiliser.

Les meilleurs rendements épuratoires sont obtenus en utilisant les membranes composites F-4%C et F-6%C (Tableau 9). Les performances de ces membranes sont similaires. Pour des raisons d'ordre économique (coût du charbon), le composite F-4%C semble le plus approprié. Sa capacité volumique de traitement et son taux de réduction de la teneur en composés phénoliques sont respectivement 55,1 L/m² et 95,5 %. Notons que la capacité de filtration représente le volume global de margine traitée par unité de surface.

Le taux d'élimination des composés phénoliques obtenu dans cette étude (95,5%) est supérieur à ceux rapportés par d'autres auteurs qui ont étudié le traitement de la margine d'olives (El-Abbassi et al., 2014 et Rifi et al., 2020). D'après El-Abbassi et al., le traitement de la margine par ultrafiltration a permis de réduire la concentration des composés phénoliques, p-coumarique, acide vinylique et tyrosol, respectivement de 67%, 66% et 51%. Rifi et al., ont rapporté que l'utilisation du procédé de coagulation-floculation a permis de réduire la teneur en composés phénoliques de 86 %.

Tableau 9. Effet du taux de charbon sur la performance globale des membranes.

	F-0%C	F-2%C	F-4%C	F-6%C	F-8%C
Capacité (L/m ²)	24,5	40,8	55,1	54,6	28,1
RMS(%)	5,5	20,5	27,6	27,3	29
RCP (%)	55,1	91,9	95,5	94,1	97,3

La quantité de matière sèche présente dans la margine traitée ne provient pas uniquement de la margine brute mais aussi de particules de la membrane utilisée. Cette observation (perte de masse) a été aussi rapportée par d'autres auteurs qui ont étudié la stabilité des membranes céramique en milieu acide et basique (Achiou et al., 2016 ; Beqqour et al., 2019). La clarté des filtrats et le taux de réduction des composés phénoliques très appréciables obtenus suggèrent que l'augmentation de la quantité de matière sèche dans la margine traitée proviendrait en grande partie de la solubilisation de particules de la membrane. A cet effet, des analyses complémentaires sur la composition chimiques des filtrats devront être effectuées pour confirmer ces résultats.

4. Conclusion

La présente étude a montré la possibilité d'élaboration de membranes composites gypse/charbon pour traiter la margine d'olives. Les conditions opératoires de formation des membranes sont une eau de gâchage de pH2 et un rapport eau/solide de 0,7 et 0,6, respectivement dans le cas de celles faites à base de gypse seul et celles dopées au charbon actif.

La caractérisation des membranes élaborées par DRX, MEB et FTIR a montré qu'elles sont bien cristallisées et constituées d'une même matrice (gypse). La présence de charbon actif dans les membranes améliore considérablement leur capacité à traiter la margine.

La margine traitée avec les membranes composites est claire et présente un pH proche de la neutralité. Les membranes dopées avec 4% de charbon actif permettent les meilleurs rendements épuratoires notamment la réduction des teneurs en composés phénoliques (95,5%) et en matière sèche (27,6%).

En prenant en considération la teneur résiduelle en composés phénoliques (<5%), le pH et la présence de sulfate de calcium, la margine traitée peut être destinée à l'irrigation des champs arboricoles. Les membranes chargées pourraient être régénérées afin d'être réutilisées dans le traitement de la margine ou d'autres effluents.

Références bibliographiques

Achak, M., Ouazzani, N., & Mandi, L. (2009). Traitement des margines d'une huilerie moderne par infiltration-percolation sur un filtre à sable, *Revue des Sciences de l'Eau*, 22(3), 421-433.

Adrien, J., Meille, S., Tadier, S., Maire, E., & Sasaki, L. (2016). In-situ X-ray tomographic monitoring of gypsum plaster setting. *Cement and Concrete Research*, 82, 107-116.

Agriculture Organization of the United Nations, Soil Resources, Management, & Conservation Service, (1990), *Management of gypsiferous soils* (Vol, 62), Food & Agriculture Organisation.

Beqqour, D., Achiou, B., Bouazizi, A., Ouaddari, H., Elomari, H., Ouammou, M., Bennazha, J. & Younsi, S.A. (2019). Enhancement of microfiltration performances of pozzolan membrane by incorporation of micronized phosphate and its application for industrial wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(2)102981.

Bragg. (1937). *Atomic Structure of Minerals*, S 129.

Bellumori, M., Cecchi, L., Romani, A., Mulinacci, N., & Innocenti, M. (2018). Recovery and stability over time of phenolic fractions by an industrial filtration system of olive mill wastewaters: A three-year study. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 98(7), 2761-2769.

Del Mar Barbero-Barrera, M., Flores-Medina, N., & Pérez-Villar, V. (2017). Assessment of thermal performance of gypsum-based composites with revalorized graphite filler. *Construction and Building Materials*, 142, 83-91.

Des Cloizeaux, Nach Dan A. (1914). *System of Mineralogy*, S 933. D'après W.F. De Jong et J. Bouman (11).

Dupont, J, (2004), *La problématique des lacs acides au Québec*, Direction du suivi de l'état de l'environnement, Environnement Québec.

El-Abbassi, A., Kiai, H., Hoinkis, J., & Hafidi, A. (2014a). Removal of phenolic compounds by micellar enhanced ultrafiltration using an anionic surfactant. *Journal of materials and environmental Science*, 5(1), 57-66.

Gaudrel, D., Phelipot-Mardele, A., Lanos, C., & Glorennec, M. (2019). Revalorisation de gypse recyclé par calcination flash. *Academic Journal of Civil Engineering*, 37(1), 135-138.

Geraldo, R. H., Pinheiro, S. M., Silva, J. S., Andrade, H. M., Dweck, J., Gonçalves, J. P., & Camarini, G. (2017). Gypsum plaster waste recycling: A potential environmental and industrial solution. *Journal of Cleaner Production*, 164, 288-300.

Iboukhoulf, H., Douani, R., Amrane, A., Chaouchi, A., & Elias, A. (2019). Heterogeneous Fenton like degradation of olive Mill wastewater using ozone in the presence of BiFeO₃ photocatalyst. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 383, 112012.

Lanzón, M., & García-Ruiz, P. A. (2012). Effect of citric acid on setting inhibition and mechanical properties of gypsum building plasters. *Construction and Building Materials*, 28(1), 506-511.

Lavoisier, A. L. (1768). *Analyse du gypse*. Imprimerie Royale. Paris.

Le Chatelier, H. (1883). *Recherches expérimentales sur la constitution des mortiers hydrauliques*. Comptes rendus. académie des sciences de Paris, **96** (11): p, 715,

Macheix, J. J., Fleuriet, A., & Billot, J. (1990). Phenolic compounds in fruit processing. *Fruit phenolics*, 1, 295-358.

Martias C. (2011). Synthèse et caractérisation de matériaux composites à base de sulfate de calcium destinés à la protection incendie. Thèse de doctorat.

Ouamer, A., k. (2008). Contribution à l'étude des sols gypseux d'Algérie, Doctoral dissertation, INA, El-Harrach, Alger.

Pinheiro, S., M. & Camarini, G. (2015). Characteristics of gypsum recycling in different cycles, *International Journal of Engineering and Technology*, 7(3), 215,

Ranalli, A. (1991). L'effluent des huileries d'olive: propositions en vue de son utilisation et de son épuration. Références aux normes italiennes en la matière. III.

Rifi, S. K., Souabi, S., El Fels, L., Driouich, A., Nassri, I., Haddaji, C., & Hafidi, M. (2022). Optimization of coagulation process for treatment of olive oil mill wastewater using *Moringaoleifera* as a natural coagulant, CCD combined with RSM for treatment optimization. *Process Safety and Environmental Protection*, 162, 406-418.

Sciascia, L., Casella, S., Cavallaro, G., Lazzara, G., Milioto, S., Princiville, F., & Parisi, F, (2019), Olive mill wastewaters decontamination based on organo-nano-clay composites, *Ceramics International*, 45(2), 2751-2759,

Seidl, V., Knop, O., & Falk, M. (1969). Infrared studies of water in crystalline hydrates: gypsum, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Canadian Journal of Chemistry*, 47(8), 1361-1368.

Vignes, J.L., Essadam, H. & Dalligand, D. (1997). Une vie de plâtre. *Bulletin des Physiciens*, 790, 145-164.

Yavaş, A., Kalkan, Ş.O., Güler, S, *et al*,(2022). A novel gypsum-based lightweight composite: a combined investigation of technical and self-cleaning properties, *J Aust Ceram Soc* **58**, 981–998.

Chapitre 5

**Traitement de la margine
d'olives par coagulation-
floculation en utilisant le
système $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -pectine**

1. Introduction

Ce chapitre est consacré au traitement de la margine d'olives par coagulation-floculation. L'hydroxyde de calcium et la pectine ont été utilisés respectivement comme coagulant et biofloculant. Le choix de ces matériaux est motivé par leur forte disponibilité, leur faible coût et leur impact positif sur l'environnement.

Une étude paramétrique a été menée. Les paramètres étudiés sont les doses de coagulant $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et floculant (pectine) ainsi que les méthodes de séparation des phases utilisées (décantation gravitaire et centrifugation).

L'efficacité du traitement est évaluée par le suivi d'un certain nombre de paramètres tels que le volume de margine traitée et les taux de réduction de la matière sèche et des composés phénoliques de la margine brute. Enfin, la boue générée a été caractérisée en vue d'une éventuelle valorisation.

2. Matériels et méthodes

2.1. Matériaux

Les différents matériaux utilisés sont : la margine d'olive, l'hydroxyde de calcium et la pectine.

2.1.1. Margine

La margine utilisée est issue d'une huilerie à chaîne continue à trois phases située à Ouadhias-Tizi-Ouzou (Nord de l'Algérie). Elle a été collectée durant la saison 2020-2021. Cette eau de végétation provient de la trituration des olives de la variété "Chamlal". En vue d'éliminer les particules grossières telles que les peaux et les noyaux des olives, celle-ci a subi une filtration, à l'aide d'un tamis dont le diamètre de maille est 0,7 mm. La margine prétraitée a été homogénéisée et stockée dans des bouteilles en plastique dans un congélateur jusqu'à son utilisation.

2.1.2. Chaux éteinte

L'hydroxyde de calcium utilisé, de qualité analytique (pureté = 96%), a été fourni par Biochem Chemopharma-France.

2.1.3. Pectine

La pectine utilisée est commercialisée sous le nom de « Pectagel Rose ». Elle a été fournie par Louis François-ZA, Paris-France. Selon le fabricant, la « Pectagel Rose » est dispersible à

froid dans l'eau sous agitation rapide afin d'éviter la formation de grumeaux. La dissolution totale est obtenue en 15 minutes. La « Pectagel Rose » est faiblement estérifiée (59 à 65 %). La pectine est un polysaccharide (bio-polymère) présent dans tous les végétaux. Elle est localisée au niveau de la paroi cellulaire où elle agit comme un ciment intercellulaire et assure cohésion et rigidité (Mahé, 2018). Sa structure chimique comporte trois groupements fonctionnels : acide carboxylique, alcool et éther-oxyde.

2.2. Traitement de la margine

La margine étudiée a été traitée par le procédé de coagulation-floculation en utilisant d'abord la chaux seule ensuite le système chaux-pectine. Dans chacun des cas, deux méthodes de séparation (décantation gravitaire et centrifugation) ont été utilisées pour séparer les phases en présence (margine traitée et boue résiduelle).

2.2.1. Coagulation-floculation en utilisant $\text{Ca}(\text{OH})_2$

L'objectif de cette partie est d'optimiser la dose de chaux à utiliser dans le traitement de la margine par coagulation-floculation. Les expériences ont été réalisées à température ambiante. La méthode consiste à introduire, dans un bécher de capacité 250 ml, contenant au préalable un volume de 50 ml de margine une masse donnée m de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Le mélange obtenu subit deux types d'agitations successives à l'aide d'un agitateur à hélice. La première agitation est rapide (250 rpm, 5 min) tandis que la deuxième est lente (25 rpm, 10 min). L'agitation rapide permet d'assurer une bonne dispersion des réactifs et une bonne déstabilisation chimique des matières en suspension et des colloïdes. Le temps d'agitation de 5 mn est comparable aux valeurs rapportées dans la littérature (Aktas et al., (2001) ; Ginos et al., (2006)). Le but de la réduction de la vitesse d'agitation est de favoriser la mise en contact des particules contiguës et éviter de briser les flocs formés. Les différentes doses de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ utilisées sont : 2 ; 5 ; 7,5 ; 10 ; 12,5 ; 15 ; 17,5 et 20 g/L. Le choix de ce domaine de travail est basé sur des données bibliographiques. La dose minimale choisie est très proche de la solubilité du $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en milieu aqueux ; quant à la dose supérieure, elle correspond à la valeur optimale rapportée par Achak et al., (2008).

2.2.2. Coagulation-floculation en utilisant le système $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -pectine

L'étude de l'effet de la pectine sur le traitement de la margine a été entreprise après avoir déterminé la dose optimale de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Les essais de coagulation-floculation ont été réalisés dans les conditions suivantes : un volume de 50 ml de margine contenant 0,5 g de chaux est agité pendant 5 min à 250 rpm. Ensuite, différentes masses de pectine sont ajoutées au

mélange réactionnel, lequel subit une agitation durant 10 mn à 25 rpm. En se basant sur des données bibliographiques et en tenant compte de la nature très chargée des margines d'olives en matière organique et en matière en suspension, les doses de pectine utilisées sont: 0,2 ; 0,4 ; 0,6 ; 1 ; 2 et 4 g/L (Siti Aisyah et al., (2014) ; Yang et al., (2014) et Kamaruddin et al., (2018)).

2.2.3. Séparation des phases

Le traitement de la margine par $\text{Ca}(\text{OH})_2$ seul ou par le système $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -pectine génère deux phases distinctes : margine traitée (surnageant) et boue. Deux procédés de séparation de ces phases sont utilisés : le premier consiste à laisser décanter le mélange sous l'effet de la gravité seule pendant 04 heures tandis que le second fait appel à la centrifugation. Dans le cas de la séparation des phases par centrifugation, le mélange obtenu après coagulation-floculation a été centrifugé à 3000 rpm durant 10 mn. Après séparation des phases, la margine traitée (surnageant) et la boue résiduelle ont été analysés.

2.3. Méthodes d'analyse

Les méthodes de d'analyse physico-chimiques utilisées pour caractériser la margine sont les mêmes que celles décrites dans le chapitre portant sur le traitement de la margines par les membranes composites gypse-charbon (Chapitre 1, deuxième partie-étude expérimentale).

L'efficacité du traitement a été appréciée par le suivi du rapport volumique V_S/V_M , le taux de boue générée TB (%) ainsi que les taux de réduction de la matière sèche RMS et des composés phénoliques RCP de la margine brute.

- *Rapport volumique*

Le rapport volumique V_S/V_M est déterminé comme suit :

$$\frac{V_S}{V_M} (\%) = \frac{\text{Volume du surnageant}}{\text{Volume de la margine brute}} * 100 \% \quad (\text{Equation 1})$$

- *Taux de boue générée*

Le taux de boue générée, notée TB(%), exprimé en pourcentage volumique est donné par la relation suivante :

$$TB(\%) = 100 \% - \frac{V_S}{V_M} \% \quad (\text{Equation 2})$$

- **Réduction de la matière sèche de la margine brute**

Le taux de réduction de la teneur en matière sèche de la margine brute, noté RMS (%), est calculé par la relation suivante:

$$\text{RMS}(\%) = \frac{\text{TMS}_M - \text{TMS}_S}{\text{TMS}_M} * 100 \% \quad (\text{Equation 3})$$

Avec TMS_M et TMS_S représentent, respectivement les teneurs en matière sèche dans la margine brute et dans le surnageant.

- **Réduction de la teneur en composés phénoliques**

Le taux de réduction de la teneur en composés phénoliques de la margine étudiée, noté RCP (%), est donné par la relation suivante:

$$\text{RCP}(\%) = \frac{\text{TCP}_M - \text{TCP}_S}{\text{TCP}_M} * 100 \% \quad (\text{Equation 4})$$

Avec TCP_M et TCP_S représentent, respectivement les teneurs en composés phénoliques dans la margine brute et dans le surnageant.

3. Résultats et discussion

Cette étude consiste en le traitement de la margine par coagulation-floculation. Elle est composée de deux parties. Dans la première est utilisé le composé $\text{Ca}(\text{OH})_2$ tandis que dans la deuxième est employé le système $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -pectine. Dans les deux cas, le traitement de l'effluent liquide engendre deux phases : l'une supérieure appelée surnageant et l'autre inférieure plus dense appelée boue liquide. Ces deux phases ont été séparées en utilisant deux procédés qui sont la décantation gravitaire et la centrifugation. Pour chacune de ces deux parties, une étude comparative des résultats obtenus par les deux systèmes de séparation utilisés a été effectuée.

3.1. Caractérisation de la margine brute

Les caractéristiques physico-chimiques de la margine brute sont données dans le tableau 1. Cette margine est caractérisée par un pH acide (4,62), un taux d'humidité de $94,96 \left(\% \frac{m}{m} \right)$, une densité de 1,02 et une teneur en matière en suspension de 36,72 g/L. Son acidité est engendrée par la présence des acides phénoliques et acides gras libres. Cet effluent contient $5,04 \left(\% \frac{m}{m} \right)$ de matière sèche (soit 51,4 g/L) qui est constituée principalement de matière organique $\left(\frac{\text{TMV}}{\text{TMS}} = 90,3\% \right)$. Sa teneur en matière sèche est comparable à celle rapportée par Yahiaoui et al., (2020) (48,85 g/L) ; cependant, elle est plus faible que celles obtenues par Ouabou et al., (2014) qui ont étudié les caractéristiques de trois différentes margines. Les

Chapitre 5. Traitement de la margine d'olives par coagulation-floculation en utilisant le système $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -pectine

résultats obtenus par ces auteurs sont 240,0 ; 138,4 et 147,4 g/L. La valeur de la conductivité électrique de la margine brute étudiée ($6,36 \frac{\text{mS}}{\text{cm}}$) est supérieure à celle rapportée par Garcia C.A. & Hodaifa G. (2017) ($0,6 \frac{\text{mS}}{\text{cm}}$) mais elle est inférieure à celle obtenue par Majbar et al., (2017) ($8,02 \frac{\text{mS}}{\text{cm}}$). Les différences observées entre ces valeurs de conductivité électrique peuvent être attribuées à la variété des olives, aux conditions pédoclimatiques et aux pratiques de salage utilisées pour conserver les olives jusqu'à leur trituration. La teneur en composés phénoliques et la valeur de la DCO de la margine brute sont respectivement 4,02 g/L et 131 gO₂/L. Ces valeurs sont supérieures à celles rapportées par Iboukhoulef et al., (2021) soient 2,7 g/L et 74 gO₂/L.

Tableau 1. Caractéristiques physico chimiques de la margine brute

Paramètres	Valeurs
Densité	1,02 ± 0,01
pH	4,62 ± 0,13
CE ($\frac{\text{mS}}{\text{cm}}$)	6,36 ± 0,38
MES (g/L)	36,72 ± 1,26
TH ($\% \frac{\text{m}}{\text{m}}$)	94,96 ± 1,82
TMS ($\% \frac{\text{m}}{\text{m}}$)	5,04 ± 0,27
TMV ($\% \frac{\text{m}}{\text{m}}$)	4,55 ± 0,22
TC ($\% \frac{\text{m}}{\text{m}}$)	0,49 ± 0,03
TCP ($\frac{\text{g}}{\text{L}}$)	4,02 ± 0,18
DCO ($\frac{\text{gO}_2}{\text{L}}$)	131,04 ± 6,29

3.2. Traitement de la margine d'olive par coagulation-floculation

3.2.1. Traitement en utilisant $\text{Ca}(\text{OH})_2$

L'objectif assigné à cette première partie est de déterminer la dose optimale d'hydroxyde de calcium à utiliser pour traiter la margine étudiée.

✓ **Rapport volumique** $\frac{V_S}{V_M}$ (%)

Dans la figure 1 est représenté l'effet de la dose de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sur le rapport $\frac{V_S}{V_M}$ (%). D'après les résultats obtenus, les rapports $\frac{V_S}{V_M}$ (%) diminuent lorsque la dose de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ augmente et ce indépendamment du procédé de séparation des phases utilisé. Ceci se traduit

Chapitre 5. Traitement de la margine d'olives par coagulation-floculation en utilisant le système $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -pectine

par la diminution du volume de la phase traitée (surnageant) et par l'augmentation du volume de la phase inférieure (boue). Dans le cas de la décantation gravitaire, l'utilisation d'une dose d'hydroxyde de calcium de 9 g/L (déterminée graphiquement) génère des volumes égaux de boue et de surnageant. Au-delà de cette dose, les volumes de boue générés deviennent plus importants que ceux de la margine traitée. Hattab et al., (2020) ont rapporté qu'avec une dose de chaux de 3 g/L, le taux de boue générée est de 42 %. Ce taux est proche de celui obtenu au cours de notre étude, soit 41 % pour une dose de 5 g/L. Comparativement à la séparation des phases par décantation gravitaire, la centrifugation permet un gain de temps considérable, soit 10 min au lieu de 4H. Parmi les deux procédés de séparation des phases utilisés, la centrifugation permet d'obtenir des volumes de margine traitée plus importants. Dans le cas de la séparation des phases par décantation gravitaire, le rapport $\frac{V_S}{V_M}$ (%) décroît de 66 % à 28,6% (v/v) lorsque la dose d'hydroxyde de calcium utilisée passe de 2 à 20 g/L ; ce qui équivaut à une baisse de 57% du volume de margine traitée. Cela implique une augmentation sensible du taux de boue générée (TB%) qui passe de 34 à 71,4%.

Dans le cas de la centrifugation, les rapports $\frac{V_S}{V_M}$ (%) diminuent de 84,9 % à 66,4% (v/v) lorsque la dose du $\text{Ca}(\text{OH})_2$ utilisée passe de 2 à 20 g/L; ce qui équivaut à une baisse de 20,9%. Quand aux taux de boue générée, ils augmentent de 15,1% à 33,6%.

Les volumes importants de boues obtenus pourraient être attribués en partie à la présence de la chaux non dissoute dans le milieu réactionnel (Knocke et al., 1987, Guigui et al., 2002).

En tenant compte des volumes de margine traitée, des taux de boue produits et de la durée des processus utilisés, la séparation des phases par centrifugation améliore sensiblement le traitement de la margine d'olive par coagulation-floculation.

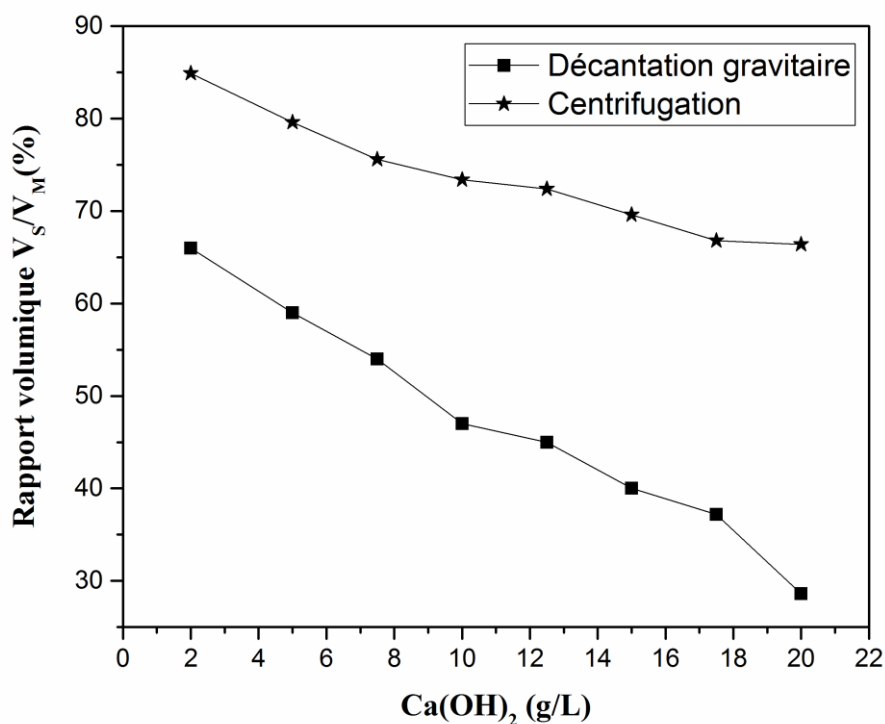


Figure 1. Effet de la dose de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sur le rapport volumique $\frac{V_S}{V_M}$ (%).

✓ Réduction de la teneur en matière sèche

L'effet de la dose du coagulant sur le taux de réduction de la matière sèche de la margine étudiée est donné par la figure 2. Pour les deux procédés de séparation (décantation gravitaire et centrifugation) des phases employées, une augmentation du taux d'abattement de la teneur en matière sèche avec la dose de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ est observée. Parmi ces deux méthodes, la centrifugation permet d'obtenir de meilleurs taux de réduction. Lorsque la dose de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ passe de 2 à 20 g/L, les taux de réduction de la teneur en matière sèche de la margine augmentent respectivement de 14,5 % à 35,3 % et de 24,5 et 38,5 % en utilisant la décantation et la centrifugation. Notons que pour les deux cas, cette variation est importante au départ, c'est-à-dire lorsque la dose de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ passe de 2 à 10 g/L et devient ensuite moins prononcée pour des doses de chaux supérieures à 10 g/L.

Les meilleurs taux de réduction de la teneur en matière sèche soient 36,3% pour la décantation gravitaire et 42,1% pour la centrifugation sont obtenus respectivement avec 15 et 17,5 g/L de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. En tenant compte du coût du traitement (quantité de chaux), des volumes de margine traitée obtenus et des faibles gains enregistrés avec des doses supérieures

à 10 g/L, nous considérons qu'il serait plus intéressant d'opter pour une dose de 10 g/L de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

L'accroissement des taux d'abattement de la teneur en matière sèche observé peut être expliquée par le phénomène de la neutralisation de la charge négative, des particules en suspension et/ou colloïdales, par les espèces cationiques telles que Ca^{2+} . Une légère baisse du taux d'abattement de la teneur en matière sèche de la margine est observée pour des doses de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ supérieure à 15 g/L dans le cas de la séparation des phases par décantation et 17,5 g/L lors de la séparation par des phases par centrifugation. Cela pourrait être dû à l'inversion de la charge des particules colloïdales qui devient positive ; ce qui les empêche de s'agglomérer et former des floes (Achak et al.,2008 ; Ginos et al.,2006).

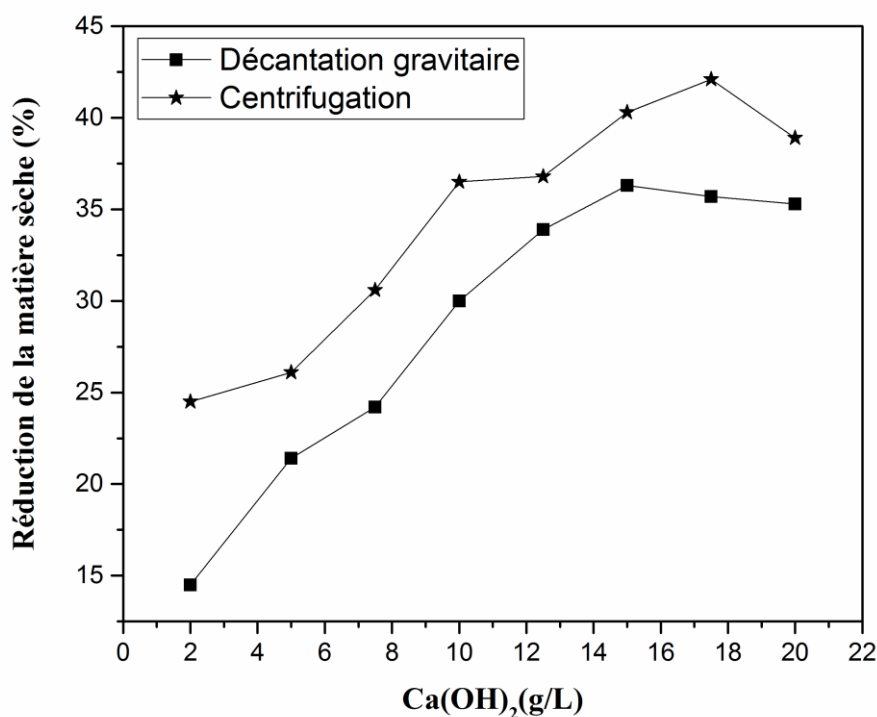


Figure 2. Effet de la dose de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sur le taux de réduction de la matière sèche.

✓ Réduction de la teneur en composés phénoliques

Dans la figure 3 est représenté l'effet de la dose de chaux sur le taux de réduction de la concentration en composés phénoliques de la margine brute. L'ajout de la chaux exerce un effet positif sur le taux d'élimination des composés phénoliques de la margine étudiée en

utilisant la centrifugation ou la décantation gravitaire pour séparer les phases en présence. Les meilleurs rendements sont ceux obtenus en utilisant la centrifugation. Dans le cas de la séparation des phases par décantation, le taux de réduction de la teneur en composés phénoliques augmente de manière importante de 33,1 à 65,3% lorsque la dose de chaux passe de 2 à 10 g/L. Pour des doses supérieures, cette évolution est beaucoup moins prononcée. Les rendements d'abattements des composés phénoliques obtenus en utilisant la centrifugation augmentent de manière beaucoup plus conséquente (26,9 à 74,7 %) que ceux correspondants à la séparation des phases par décantation gravitaire lorsque la dose de chaux passe de 2 à 10 g/L ; au-delà de 10g/L, un pallier est observé.

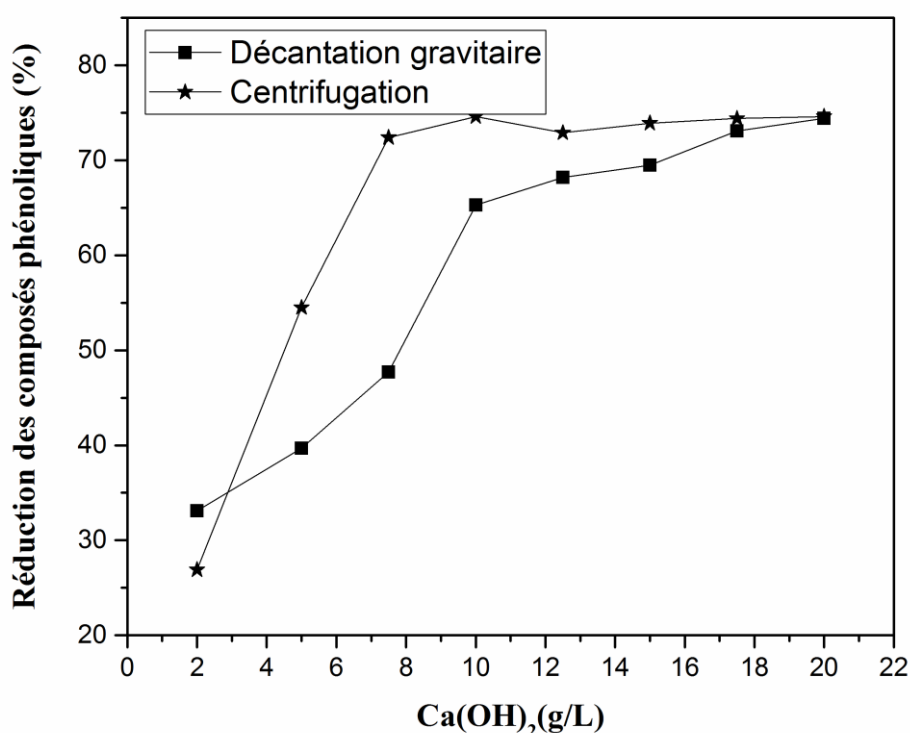


Figure 3. Effet de la dose de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sur le taux de réduction de la teneur en composés phénoliques.

Dans le but de minimiser la quantité de boue produite, de maximiser le volume de margine traitée (surnageant), d'optimiser la quantité de chaux utilisée et en tenant compte des taux de réduction des concentrations en composés phénoliques et en matière sèche de la margine brute, la dose optimale de chaux choisie dans cette étude est 10 g/L. Cette valeur est supérieure à celles (7,5 et 6,7 g/L) rapportées respectivement par Alaoui et al., (2016) et par Gursoy-Haksevenler & Arslan-Alaton (2014). Par contre, elle est inférieure à celles obtenues

(15 et 20 g/L) respectivement par Aktas et al., (2001) et Achak et al., (2008). Ces auteurs ont étudié le traitement de la margine d'olive par coagulation floculation en utilisant la chaux et en séparant les phases générées par décantation. Les écarts observés entre la dose de Ca(OH)_2 obtenue au cours de cette étude (10 g/L) et celles rapportées par ces auteurs peuvent être attribuées à la variété des olives triturées, aux conditions de prétraitements, aux systèmes de trituration et aux conditions pédoclimatiques.

Par rapport à la séparation des phases par décantation gravitaire, la centrifugation améliore sensiblement le traitement de la margine étudiée. En effet, les taux de réduction de la matière sèche et des composés phénoliques de la margine sont plus importants. La centrifugation permet également d'obtenir des volumes de margine traitée plus importants et par conséquent générer de plus faibles volumes de boue. De plus, la centrifugation permet un gain de temps de traitement très important.

3.2.2. Traitement par le système Ca(OH)_2 -pectine

L'étude de l'effet de la pectine sur le traitement de la margine étudiée a été effectuée après avoir déterminé la dose optimale de Ca(OH)_2 . Dans chacune des figures données ci-dessous, le premier point correspond au résultat obtenu avec 10 g/L de Ca(OH)_2 seul.

✓ Effet de la dose de pectine sur le rapport volumique $\frac{V_S}{V_M}$ (%)

Les résultats donnés dans la figure 04 montrent une légère influence positive de l'ajout de la pectine sur le rapport volumique $\frac{V_S}{V_M}$ (%). Pour les deux systèmes de séparation des phases utilisés, l'effet synergique du système Ca(OH)_2 -pectine sur le rapport volumique est observé pour des doses de pectine variant de 0,2 à 0,6g/L. Les valeurs maximales du rapport $\frac{V_S}{V_M}$ (%) obtenues sont 78,2% et 52% respectivement par la centrifugation et la décantation naturelle. Ces valeurs correspondent à l'utilisation d'une dose de pectine de 0,2 g/L. Pour les deux procédés de séparation utilisés, l'ajout de 0,2 g/L de pectine améliore les rapports volumiques de manière comparable (+5%). Les volumes de margine traitée représentent 78,2% et 52% du volume de la margine brute respectivement pour la centrifugation et la décantation. Le biopolymère employé (pectine) agit par adsorption et pontage entre les particules colloïdales qui s'agglomèrent en micro-flocs et ensuite en flocs décantables.

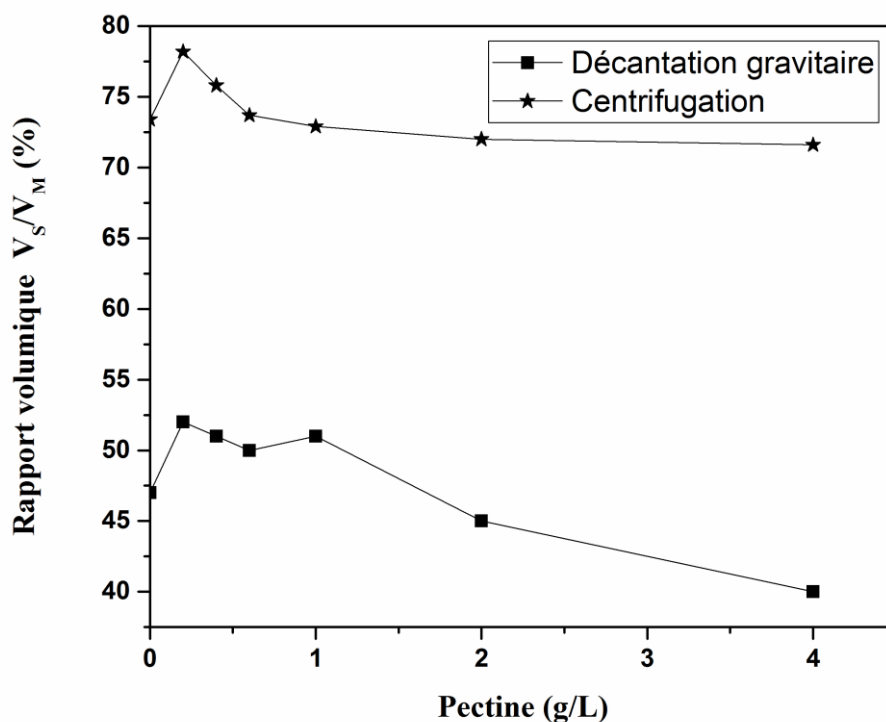


Figure 4. Evolution du rapport $\frac{V_S}{V_M}$ (%) en fonction de la dose de pectine

✓ *Effet de la dose de la pectine sur la réduction de la teneur en matière sèche*

Les résultats consignés dans la figure 5 montrent l'influence positive de l'ajout de la pectine sur le traitement de la margine. Pour des doses allant de 0,2 à 1 g/L, l'effet de ce biopolymère sur la réduction de la matière sèche est beaucoup plus important dans le cas de séparation des phases par centrifugation. Au-delà de 1 g/L de pectine, les taux de réduction de la matière sèche deviennent pratiquement constants pour les deux procédés de séparation utilisés. Ceci pourrait être dû à la faible solubilité de la pectine en milieu fortement basique (Kamaruddin et al., 2018). Les taux de réduction des teneurs en matière sèche maximum obtenus avec une dose de 1 g/L sont 39% et 38% respectivement dans les cas de la centrifugation et la décantation naturelle. Notons que dans le cas de la séparation des phases par centrifugation, l'emploi d'une dose de 0,2 g/L de pectine permet l'abattement de la teneur en matière sèche de 38%, résultat très proche de la valeur maximale. A cet effet, nous considérons qu'une dose de 0,2 g/L constitue la dose optimale de pectine à utiliser. Les travaux menés sur les propriétés floculantes de la pectine sur des suspensions d'argile ont montré que ce biofloculant, utilisé à faible dose, présente une bonne activité en présence de

cations métalliques (Ho et al., 2010 et Yokoi et al., 2002). Ce qui peut être expliqué par la densité de charge élevée des flocculants polymères en raison de la densité de leurs charges élevées (Rao, 2015). Les flocculants polymères agissent par neutralisation des charges et par mécanisme de pontage (Maria et al., 2020). A faible dose, la pectine, bioflocculant anionique, semble avoir un effet positif sur la réduction de la matière sèche de la margine. Cette observation a été rapportée par Nieto et al., (2011) qui ont utilisé un flocculant anionique (DQGALFLOG-130H) pour traiter la margine.

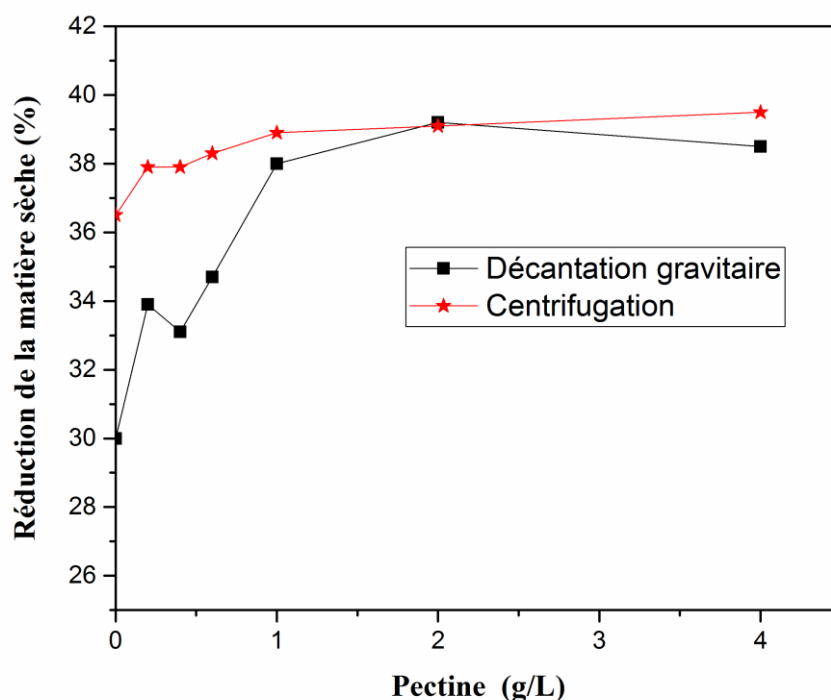


Figure 5. Effet de la dose de pectine sur la réduction de la matière sèche de la margine brute.

✓ *Effet de la dose de la pectine sur la réduction de la teneur en composés phénoliques*

L'effet de la dose de la pectine sur le taux de réduction de la concentration en composés phénoliques de la margine brute est représenté dans la figure 6. Les résultats obtenus montrent une augmentation du taux d'élimination de ces composés indépendamment du procédé de séparation des phases utilisé. Une augmentation du taux d'élimination de la teneur en composés phénoliques par rapport à l'utilisation de la chaux seule est observée. Les variations enregistrées sont 5 et 15 % respectivement dans le cas de la séparation par centrifugation et par décantation gravitaire. Le meilleur taux de réduction obtenu dans les deux cas est 80%

Chapitre 5. Traitement de la margine d'olives par coagulation-floculation en utilisant le système $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -pectine

pour une dose de 0,6 g/L. Au-delà de cette dose, un pallier semble être obtenu. Ce taux de réduction de la concentration en composés phénoliques est plus important que celui obtenu par Achak et al., (2008) (75%) lors du traitement de la margine d'olive par le procédé de coagulation-floculation en utilisant une dose de chaux (CaO) de 20 g/L. De même, le résultat rapporté par Santi et al.,(2008) (75%), est inférieur à la valeur obtenue au cours de notre étude, bien que la margine étudiée par ces auteurs ait subi un double traitement : adsorption sur zéolite suivi d'un autre traitement à l'aide de cette même zéolite régénérée par la technique des cendres à basse température. En revanche, le taux de réduction des composés phénoliques rapporté par Yahiaoui et al., (2020)(87%) est supérieur à celui obtenu au cours de notre étude. La margine étudiée par ces auteurs a subi un traitement par encapsulation en utilisant l'hydroxyapatite.

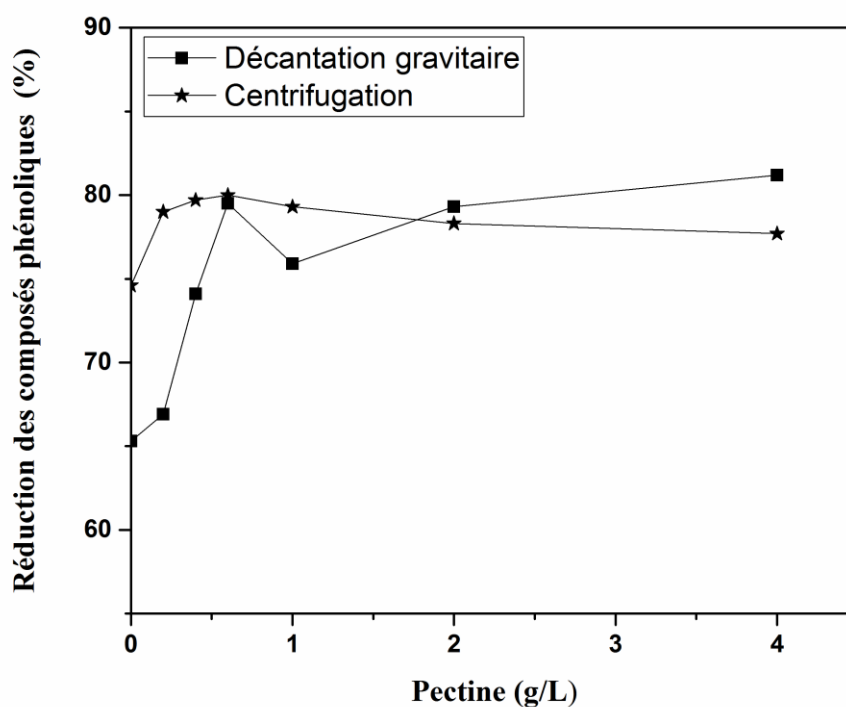


Figure 6. Effet de la dose de la pectine sur la réduction des composés phénoliques de la margine brute

Par rapport à la décantation gravitaire, la séparation des phases par centrifugation améliore le traitement de la margine de manière notable. Pour les deux systèmes de séparation utilisés, les doses optimales de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et pectine sont respectivement 10 g/L et 0,2 g/L. La

Chapitre 5. Traitement de la margine d'olives par coagulation-floculation en utilisant le système Ca(OH)₂-pectine

combinaison de la chaux et de la pectine exerce un effet synergique sur le traitement de la margine par coagulation-floculation.

3.3. Analyse de la margine traitée

3.3.1. Caractérisation physico-chimique de la margine traitée

Dans le tableau 2 sont données les caractéristiques physico-chimiques de la margine obtenue après traitement par le couple Ca(OH)₂-pectine (10 g/L - 0,2 g/L). Les résultats obtenus montrent une augmentation des valeurs de certains paramètres et une diminution des autres paramètres indépendamment du système de séparation utilisé. En effet, mis à part le pH, la conductivité électrique et le taux d'humidité qui ont subi une augmentation, d'autres paramètres (TMS, TMV, DCO et TCP) ont été réduits. Comme la fraction minérale de la margine traitée par les deux procédés n'a pas subi de variation, la réduction de la matière sèche est liée principalement à sa fraction volatile. En effet, les abattements en matière volatile observés 38% et 42% respectivement dans le cas de l'utilisation de la décantation naturelle et de la centrifugation expliquent la réduction de la matière sèche de la margine traitée.

Tableau 2. Caractérisation de la margine traitée par le système Ca(OH)₂-pectine (10 g/L - 0,2 g/L).

paramètre	Margine brute	Margine traitée	
		Décantation gravitaire	Centrifugation
pH	4,62	11,63	8,17
Densité	1,02	1,0	1,0
TH (% $\frac{m}{m}$)	94,96	96,67	96,83
TMS (% $\frac{m}{m}$)	5,04	3,33	3,13
TMV (% $\frac{m}{m}$)	4,55	2,82	2,63
TC (% $\frac{m}{m}$)	0,49	0,51	0,50
C.E. ($\frac{mS}{cm}$)	6,36	8,65	7,70
[CP] ($\frac{g}{L}$)	4,02	1,33	0,84
DCO ($\frac{gO_2}{L}$)	131,0	63,8	52,2

Le traitement par le procédé de coagulation-floculation en utilisant le couple Ca(OH)₂-pectine (10 g/L - 0,2 g/L) permet de réduire la DCO de la margine de manière importante. Les réductions de la DCO observées sont 51% et 60% respectivement dans le cas de l'utilisation de la décantation naturelle et de la centrifugation. Parmi ces deux procédés de séparation des phases, la centrifugation est celui qui permet d'obtenir un meilleur abattement de la charge

polluante (DCO). Ces valeurs sont supérieures à celles rapportées par Achak et al., (2008) qui ont traité la margine par coagulation-floculation en utilisant la chaux (43%) et le système chaux-aluminium (38%). Elles sont également plus grandes que celle obtenue (35%) par Duarte et al., (2014) lors du traitement de la margine d'olive par des bio-composites silice-alginate-champignons.

3.3.2. Analyse par spectroscopie UV-visible

La figure 7 donne les spectres UV-visible des margines brute et traitées par coagulation-floculation selon le procédé de séparation des phases adopté. Les résultats obtenus montrent que les spectres de la margine traitée présentent des absorbances plus faibles comparativement à celui de la margine brute. La mesure de l'absorbance des margines à 283 nm permet d'apprécier la charge organique des margines ; en effet, cette longueur d'onde est attribuée aux composés organiques qui présentent des insaturations ou possèdent des hétéroatomes tels que les composés aromatiques (Iboukhoulef et al., 2019). Les absorbances mesurées sont 1,043 ; 0,315 et 0,426, respectivement pour la margine brute et les margines traitées, par centrifugation et décantation gravitaire ; ce qui correspond à des diminutions de 69,8 % et 59,2 %, respectivement dans le cas de la centrifugation et décantation gravitaire.

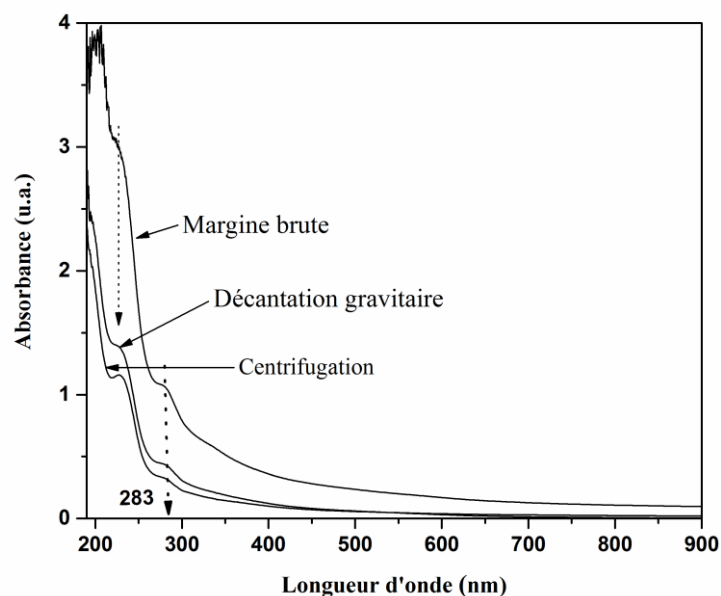


Figure 7. Spectres UV-visible des margines brute et traitées.

3.4. Analyse des boues

3.4.1. Taux de boue générée

Dans la figure 8, est présentée l'effet de la dose d'hydroxyde de calcium sur l'évolution des taux de boue générée ainsi que leur teneurs en matière sèche (siccité) en fonction du procédé de séparation des phases utilisé. Indépendamment de la méthode de séparation utilisée, le taux de boue résiduelle augmente avec la dose de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Les résultats obtenus montrent que la centrifugation permet de réduire considérablement le volume des boues générées. Lorsque la dose $\text{Ca}(\text{OH})_2$ augmente de 2 à 20 g/L, de le taux de boue passe de 34,0 à 71,4 % et de 15,1 à 33,6%, respectivement dans le cas de l'emploi de la décantation gravitaire et la centrifugation. La centrifugation permet également d'augmenter la siccité des boues; en effet, celle-ci varie entre 12,1 et 13,9% et entre 6,6 et 9,1%, respectivement dans le cas de la séparation des phases par centrifugation et décantation naturelle. Plusieurs auteurs ont rapporté que l'emploi de la chaux comme agent coagulant génère des quantités de boues importantes comparativement à celles obtenues avec l'utilisation d'autres coagulants inorganiques tels le fer ou l'aluminium (Hattab et al., (2020) et Ginos et al., (2006)).

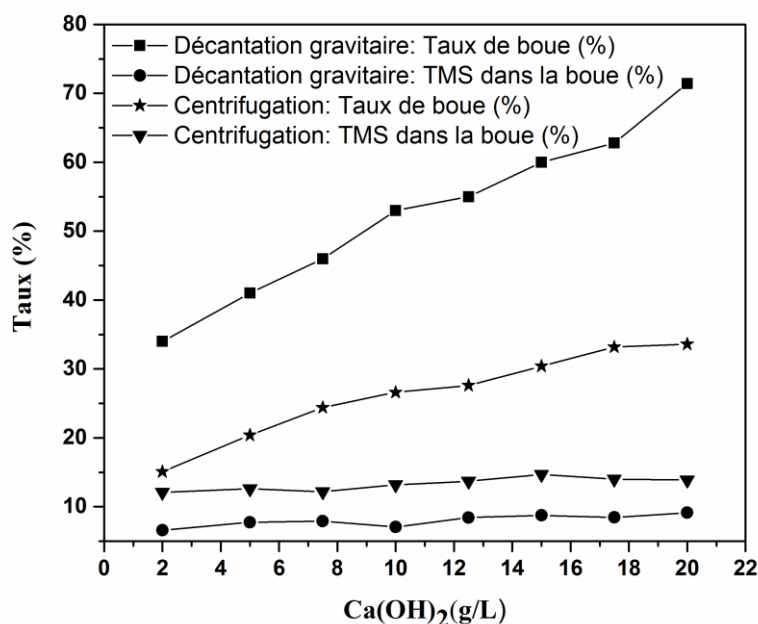


Figure 8. Effet de la dose de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sur les taux de boues générées et leurs teneurs en matière sèche.

L'effet de la dose de pectine sur le taux de boue générée par le traitement de la margine brute par coagulation-floculation est représenté dans la figure 9. Pour les deux procédés de séparation de phase utilisés, les résultats obtenus montrent qu'une dose de 0,2 g/L permet de réduire le taux de boue générée de près de 5% comparativement celui enregistré en utilisant l'hydroxyde de calcium seul. Au-delà d'une dose de 0,6%, l'utilisation de la pectine n'a pas eu d'effet positif sur le volume de boue résiduelle. Concernant la siccité des boues, les valeurs enregistrées semblent ne pas dépendre de la dose pectine utilisée. Les teneurs des boues en matière sèche sont de l'ordre de 9% et 14%, respectivement dans le cas de la décantation gravitaire et la centrifugation. Les résultats obtenus montrent que les boues générées par le traitement de la margine brute sont certes volumineuses mais sont constituées majoritairement d'eau.

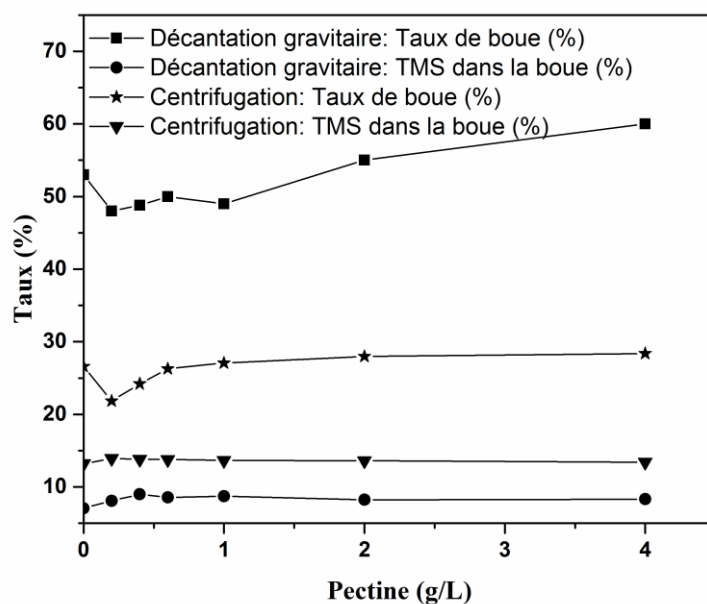


Figure 9. Effet de la dose de pectine sur les taux de boues générées et leurs teneurs en matière sèche.

3.4.2. Aspect des boues

A l'issue du traitement, les boues obtenues présentent une couleur noirâtre et une odeur caractéristique de la margine d'olive. Ces boues ont été d'abord préséchées à l'air libre pour être ensuite introduites dans une étuve portée à $105 \pm 2^\circ\text{C}$ jusqu'à obtention d'un poids constant. Après séchage des boues, l'odeur caractéristique de ces boues disparaît. De plus, ces

Chapitre 5. Traitement de la margine d'olives par coagulation-floculation en utilisant le système $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -pectine

boues sont friables mais présentent des colorations différentes (figure 10) : noirâtre et marron respectivement dans le cas de la centrifugation et de la décantation gravitaire.

Une réduction appréciable de l'intensité des odeurs des boues issues du traitement des margines d'olives par la chaux et séchées à l'air libre a été observée par Lagoudianaki et al.,(2003) et Keller et al., (2001). Lagoudianaki et al., (2003) ont montré que l'ajout de 10 g/L de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ permet de réduire de 80% les odeurs émanant des margines contenues dans les bassins d'évaporation. Comparativement à d'autres coagulants (Fe^{3+} et Al^{3+}), Keller et al., (2001) ont rapporté que l'utilisation de la chaux permet de stabiliser les boues.

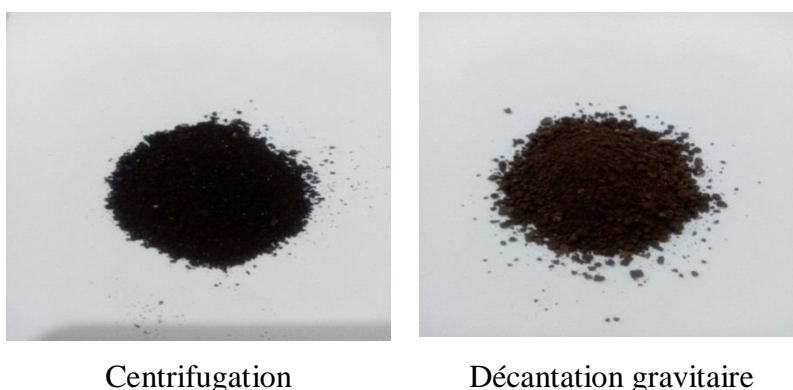


Figure 10. Observation macroscopique des boues séchées à 105 °C.

3.4.3. Caractérisation physico-chimique des boues

Les teneurs en matière sèche, en cendres et en matière volatile ainsi que la densité des boues obtenues par centrifugation sont plus élevées que celles issues du traitement par décantation gravitaire (tableau 3). Comparativement à la séparation par décantation gravitaire, la centrifugation permet d'obtenir des boues moins hydratées.

Tableau 3. Caractéristiques physico-chimiques des boues générées par le système $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -pectine (10 g/L-0,2g/L)

	Décantation gravitaire	centrifugation
d	1,04	1,14
TH ($\% \frac{m}{m}$)	90,9	86,1
TMS ($\% \frac{m}{m}$)	9,1	13,9
TC ($\% \frac{m}{m}$)	1,71	2,27
TMV ($\% \frac{m}{m}$)	7,39	11,63
$\frac{\text{TMV}}{\text{TMS}}$ (%)	81,3	83,7

Les fractions minérales et organiques des matières sèches contenues dans les boues, par les deux procédés de séparation, sont proches. En effet, la fraction organique ($\frac{TMV}{TMS}$) de la boue générée après centrifugation (83,7 %) est légèrement supérieure à celle obtenue par décantation (81,3 %). Concernant la fraction minérale, l'effet inverse est observé. Ces teneurs sont en accord avec celles rapportées par Peredes et al., (1999) qui ont étudié la fraction organique de la matière sèche des boues issues de dix margines différentes. Les valeurs obtenues par ces auteurs se situent dans le domaine 43,8 - 94,3%. Les boues générées lors du traitement de la margine par le procédé de coagulation-floculation en utilisant le système chaux-pectine sont riches en matière organique et en calcium ; elles peuvent servir dans la fabrication de compost ou pour amender des terres acides (Bouhia et al., 2021).

3.4.4. Analyse par spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouges (figure 11) des boues obtenues par les deux procédés de séparation (décantation gravitaire et centrifugation) et séchées montrent une grande ressemblance. Du fait de la richesse des boues étudiées en matière organique, différents groupements fonctionnels sont identifiés par analyse infrarouge. Les substances inorganiques présentes dans les boues influent probablement sur la formation des spectres. L'intensité plus importante des pics et des bandes d'absorption des boues obtenues par centrifugation confirme leur richesse en matière organique comparativement à celles obtenues par décantation gravitaire. L'absence de la bande caractéristique de la liaison O-H signifie que les échantillons ont été bien séchés. Les pics observés à 2924 cm^{-1} et 2854 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation symétrique et asymétrique des groupements CH_3 . Le pic observé à 1743 cm^{-1} est attribué à la vibration d'élongation du groupement $\text{C}=\text{O}$. La bande observée à 1566 cm^{-1} pourrait être attribuée à la vibration d'élongation des groupements $=\text{C}-\text{H}$ et $\text{C}=\text{C}$ de type aromatique. La bande observée à 1411 cm^{-1} est attribuée à la vibration de déformation hors plan du groupement $=\text{C}-\text{H}$. La bande à 1157 cm^{-1} peut être attribuée à la vibration d'élongation de la liaison $\text{C}-\text{O}$ des groupements $\Phi-\text{O}-\text{C}$. Les deux bandes à 1072 cm^{-1} et 1033 cm^{-1} peuvent être attribuées aux élongations de la liaison $\text{C}-\text{O}$ des esters. Le pic à 864 cm^{-1} pourrait être attribué à la déformation hors plan de la liaison $=\text{C}-\text{H}$ des aromatiques.

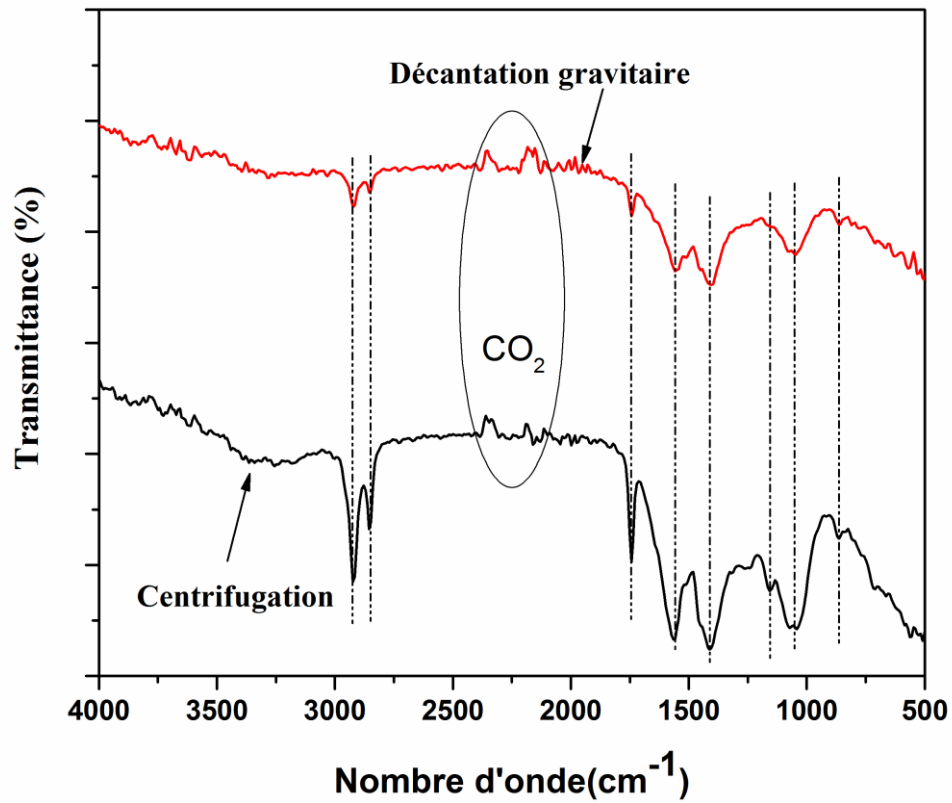


Figure 11. Spectres infrarouge des boues séchées.

4. Conclusion

La caractérisation physico-chimique de la margine étudiée a montré qu'il s'agit d'un effluent acide fortement chargé en matière organique notamment la DCO (131 gO_2/L) et les composés phénoliques (4,02 g/L). Les essais de traitement par coagulation-floculation en utilisant la chaux seule puis par le système chaux-pectine a permis de réduire considérablement la charge polluante de la margine brute. La combinaison de la chaux et de la pectine améliore le rendement épuratoire. Parmi les deux procédés de séparation des phases utilisés, la centrifugation est celui qui permet d'obtenir un meilleur rendement épuratoire en un temps plus court (10 min) comparativement à la décantation naturelle (4H).

L'utilisation de l'hydroxyde de calcium comme agent coagulant, à une dose de 10 g/L , permet de réduire de manière significative les teneurs en matière sèche et en composés phénolique de la margine étudiée.

De meilleurs rendements, concernant notamment les volumes de margine traitée, les volumes de boue résiduelle et des taux de réduction des composés phénoliques et de la matière sèche sont obtenus en utilisant la pectine comme bio-floculent.

En tenant compte du coût du traitement, nous considérons que les meilleurs rendements sont obtenus en utilisant 10 g/L de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et 0,2 g/L de pectine et en séparant la boue de la margine traitée par centrifugation. Dans ces conditions, les résultats obtenus sont : 78,2 % (v/v) de margine traitée, 21,8% de boue contenant 86,1% d'eau, 37,9% de réduction de la matière sèche, 79,0% d'élimination des composés phénoliques et 60 % d'abattement de la DCO de la margine.

Comparativement à la décantation gravitaire, la séparation des phases par centrifugation permet d'obtenir des boues moins volumineuses, plus denses et contenant plus de matière sèche (moins hydratées) dont la fraction importante est constituée de matière organique. L'odeur de ces boues disparaît après séchage.

La margine obtenue après traitement par coagulation-floculation en utilisant le système hydroxyde de calcium-pectine peut être destinée à l'irrigation en arboriculture. De même, les boues séchées peuvent servir de fertilisants des terres agricoles acides.

Références bibliographiques

- Achak, M., Ouazzani, N., Yaacoubi, A., & Mandi, L. (2008). Caractérisation des margines issues d'une huilerie moderne et essais de leur traitement par coagulation-floculation par la chaux et le sulfate d'aluminium. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 21(1), 53-67.
- AFNOR, Recueil de Norme Française: Eau, méthodes d'essai, 2nd éd., Paris Édition, Paris, 1997, T90-101.
- AFNOR, Recueil de Norme Française: Eau, méthodes d'essai, 2nd éd., Paris Édition, Paris, 1997, T90-105-2.
- Aktas, E. S., Imre, S., & Ersoy, L. (2001). Characterization and lime treatment of olive mill wastewater. *Water research*, 35(9), 2336-2340.
- Alaoui, N. S., El Laghdach, A., Stitou, M., & Bakkali, A. (2016). Treatment and valorization of olive mill wastewaters. *Mediterranean Journal of Chemistry*, 5(3), 458-464.
- Allaoui, S., Naciri Bennani, M., Ziyat, H., Qabaqous, O., Tijani, N., & Ittobane, N. (2020). Kinetic study of the adsorption of polyphenols from olive mill wastewater onto natural clay: Ghassoul. *Journal of Chemistry*, 2020, 1-11.
- Azzam, M. O. (2018). Olive mills wastewater treatment using mixed adsorbents of volcanic tuff, natural clay and charcoal. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(2), 2126-2136.
- Bouhia, Y., Lyamlouli, K., Fels, L. E., Youssef, Z., Ouhdouch, Y., Hafidi, M. (2021). Effect of microbial inoculation on lipid and phenols removal during the co-composting of olive mill solid sludge with green waste in bioreactor. *Waste and Biomass Valorization*, 12, 1417-1429.
- Chaari, I., Touil, A., & Medhioub, M. (2021). Adsorption-desorption of phenolic compounds from olive mills wastewater using Tunisian natural clay. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 40, 287-292.
- Degrémont, S. A. (2005). Mémento technique de l'eau. 10^{ème} édition, Tome 1. *Degrémont Suez*. pp534-535.
- Domingues, E., Gomes, J., Quina, M. J., Quinta-Ferreira, R. M., & Martins, R. C. (2018). Detoxification of olive mill wastewaters by Fenton's process. *Catalysts*, 8(12), 662.
- Duarte, K. R., Justino, C., Panteleitchouk, T., Zrineh, A., Freitas, A. C., Duarte, A. C., & Rocha-Santos, T. A. P. (2014). Removal of phenolic compounds in olive mill wastewater by silica–alginate–fungi biocomposites. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 11, 589-596.
- El-Abbassi, A., Hafidi, A., Khayet, M., & García-Payo, M. D. C. (2013). Integrated direct contact membrane distillation for olive mill wastewater treatment. *Desalination*, 323, 31-38.
- El-Abbassi, A., Khayet, M., & Hafidi, A. (2011). Micellar enhanced ultrafiltration process for the treatment of olive mill wastewater. *Water research*, 45(15), 4522-4530.
- El Yamani, M., Sakar, E. H., Boussakouran, A., Ghabbour, N., & Rharrabti, Y. (2020). Physicochemical and microbiological characterization of olive mill wastewater (OMW) from different regions of northern Morocco. *Environmental Technology*, 41(23), 3081-3093.

- Fleming, H. P., & Etchells, J. (1967). Occurrence of an inhibitor of lactic acid bacteria in green olives. *Applied Microbiology*, 15(5), 1178-1184.
- García, C. A., & Hodaifa, G. (2017). Real olive oil mill wastewater treatment by photo-Fenton system using artificial ultraviolet light lamps. *Journal of Cleaner Production*, 162, 743-753.
- Ginos, A., Manios, T., & Mantzavinos, D. (2006). Treatment of olive mill effluents by coagulation–flocculation–hydrogen peroxide oxidation and effect on phytotoxicity. *Journal of hazardous materials*, 133(1-3), 135-142.
- Guigui, C., Rouch, J. C., Durand-Bourlier, L., Bonnelye, V., & Aptel, P. (2002). Impact of coagulation conditions on the in-line coagulation/UF process for drinking water production. *Desalination*, 147(1-3), 95-100.
- Gursoy-Haksevenler, H.B., & Arslan-Alaton, I. (2014). Treatment of olive mill wastewater by chemical processes: effect of acid cracking pretreatment. *Water Science and Technology*, 69(7), 1453-1461.
- Hamdi, M., Garcia, J. L., & Ellouz, R. (1992). Integrated biological process for olive mill wastewater treatment. *Bioprocess Engineering*, 8(1), 79-84.
- Ho, Y. C., Norli, I., Alkarkhi, A. F., & Morad, N. (2010). Characterization of biopolymeric flocculant (pectin) and organic synthetic flocculant (PAM): A comparative study on treatment and optimization in kaolin suspension. *Bioresource technology*, 101(4), 1166-1174.
- Iboukhoulef, H., Amrane, A., & Kadi, H. (2013). Microwave-enhanced Fenton-like system, Cu (II)/ H_2O_2 , for olive mill wastewater treatment. *Environmental technology*, 34(7), 853-860.
- Iboukhoulef, H., Douani, R., Amrane, A., Chaouchi, A., & Elias, A. (2019). Heterogeneous Fenton like degradation of olive Mill wastewater using ozone in the presence of BiFeO_3 photocatalyst. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 383, 112012.
- Iboukhoulef, H., Kadi, H., & Moussaoui, R. (2021). Homogenous photo-fenton catalytic oxidation of olive mill wastewater using plackett and Burman's design. *Materials Research and Applications: Select Papers from JCH8-2019*, 273-282.
- Juárez, M. J. B., Zafra-Gomez, A., Luzon-Toro, B., Ballesteros-García, O. A., Navalon, A., González, J., & Vílchez, J. L. (2008). Gas chromatographic–mass spectrometric study of the degradation of phenolic compounds in wastewater olive oil by *Azotobacter Chroococcum*. *Bioresource technology*, 99(7), 2392-2398.
- Kamaruddin, M. A., Ismail, N., Kuen, T. H., & Alrozi, R. (2018). Sustainable Treatment of Palm Oil Mill Effluent (POME) by using Pectin and Chitosan in Jar Test Protocol – Sequential Comparison. *International Journal of Integrated Engineering*, 10(9).63-68.
- Khoufi, S., Feki, F., & Sayadi, S. (2007). Detoxification of olive mill wastewater by electrocoagulation and sedimentation processes. *Journal of Hazardous Materials*, 142(1-2), 58-67.
- Keller, R., Passamani-Franca, R. F., Cassini, S. T., & Goncalves, F. R. (2004). Disinfection of sludge using lime stabilisation and pasteurisation in a small wastewater treatment plant. *Water science and technology*. 50(1), 13-17.

Chapitre 5. Traitement de la margine d'olives par coagulation-floculation en utilisant le système Ca(OH)₂-pectine

- Knocke, W. R., Hamon, J. R., & Dulin, B. E. (1987). Effects of coagulation on sludge thickening and dewatering. *Journal-American Water Works Association*, 79(6), 89-98.
- Lagoudianaki, E., Manios, T., Geniatakis, M., Frantzeskaki, N., & Manios, V. (2003). Odor control in evaporation ponds treating olive mill wastewater through the use of Ca (OH)₂. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 38(11), 2537-2547.
- Macheix, J. J., Fleuriet, A., & Billot, J. (1990). Phenolic compounds in fruit processing. *Fruit phenolics*, 1, 295-358.
- Mahé J. (2018). La Pectine : Applications d'un polymère biodégradable dans le domaine de la santé. Thèse de doctorat. Université d'Angers. France.
- Majbar, Z., Rais, Z., El Haji, M., Ben Abbou, M., Bouka, H., & Nawdali, M. (2017). Olive mill wastewater and wine by-products valorization by co-composting. *J. Mater. Environ. Sci*, 8(9), 3162-3167.
- Maria, A., Mayasari, E., & Irawati, U. (2020, December). Comparing the effectiveness of chitosan and conventional coagulants for coal wastewater treatment. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 980, No. 1, p. 012077). IOP Publishing.
- Nieto, L. M., Hodaifa, G., Rodríguez, S., Giménez, J. A., & Ochando, J. (2011). Flocculation-sedimentation combined with chemical oxidation process. *CLEAN-Soil, Air, Water*, 39(10), 949-955.
- Ouabou, E., Anouar, A., & Hilali, S. (2014). The treatment of olive oil mill wastewater by distillation followed by neutralization with lime. *Journal of Applied Biosciences*, 79, 6867-6872.
- Peredes, C., Cegarra, J., Roig, A., Sánchez-Monedero, M. A., & Bernal, M. P. (1999). Characterization of olive mill wastewater (alpechin) and its sludge for agricultural purposes. *Bioresource Technology*, 67(2), 111-115.
- Rao, L. N. (2015). Coagulation and flocculation of industrial wastewater by chitosan. *International journal of engineering and applied sciences*, 2(7), 257870.
- Saiz-Jimenez, C., & Gomez-Alarcon, G. (1986, March). Effects of vegetation water on fungal microflora. In *Actas International Symposium on Olive By-Products Valorization* (pp. 61-76).
- 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(6), 1945-1951.
- Sébaoui 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 margines de l'industrie oléicole. Doctoral dissertation. Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, Algérie, 120p.
- SitiAisyah, I., Norfariha, S., Azlan, M., & Norli, I. (2014). Comparison of Synthetic and Natural Organic Polymers as Flocculant for Textile Wastewater Treatment. *Iranian (Iranica) Journal of Energy & Environment*, 5(4).
- Yahiaoui, N., Kadi, H., Moussaoui, R., Sebaoui, O., & Fiallo, M. (2020). Treatment and valorization of olive mill wastewater by hydroxyapatite co-precipitation using experimental design. *Desalin. Water Treat.*, 195, 232-239.

Chapitre 5. Traitement de la margine d'olives par coagulation-floculation en utilisant le système $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -pectine

- Yang, K., Li, Y., & Chen, Y. (2014). Remocal of oil and Cr (VI) from wastewater using modified pectin flocculants. *J. Environ. Eng*, 140.
- Yokoi, H., Obita, T., Hirose, J., Hayashi, S., & Takasaki, Y. (2002). Flocculation properties of pectin in various suspensions. *Bioresource Technology*, 84(3), 287-290.
- Zahari, A., Tazi, A., & Azzi, M. (2014). Optimisation des conditions de traitement des margines par unsuperoxydant $\text{K}_3\text{Fe}_x\text{Mn}_y\text{O}_8$ [optimization of treatment conditions of olive oil mill wastewater by superoxidant $\text{K}_3\text{Fe}_x\text{Mn}_y\text{O}_8$]. *J. Mater. Environ. Sci*, 5, 2484-2489.

Chapitre 6

**Traitement de la margine
d'olives par infiltration-
percolation à travers des
lits fixes de pouzzolane et
de grignon d'olives**

1. Introduction

Le présent chapitre aborde le traitement de la margine par infiltration-percolation. Cette méthode de traitement extensive, simple à mettre en œuvre, est adaptée à des pays en voie de développement à l'instar de l'Algérie. Au cours de cette étude, deux matériaux naturels ont été utilisés : une pouzzolane locale et un sous-produit de l'industrie oléicole qui est le grignon d'olives. Le choix des matériaux est motivé par leur disponibilité en quantité suffisante et leur faible coût.

Des colonnes en PVC garnies dans un cas de pouzzolane et dans l'autre de grignons d'olives sont utilisées. Après détermination des meilleures conditions de traitement (hauteur du lit, granulométrie du matériau et volume de margine brute) dans chacun des cas, la margine est traitée successivement par deux colonnes l'une remplie de pouzzolane et l'autre de grignon d'olives.

L'efficacité du traitement a été évaluée par le suivi de la réduction de la charge polluante de la margine brute notamment sa teneur en matière sèche, matière volatile, matière en suspension et composés phénoliques. Le pH et la conductivité électrique de la margine traitée ainsi que l'aspect hydraulique de la filtration ont été déterminés. Le « gâteau de filtration » formé à l'issue du traitement est analysé en vue d'une éventuelle valorisation.

2. Matériels et méthodes

Les matériaux utilisés pour traiter la margine d'olives sont la pouzzolane et le grignon d'olives. Une description des matériaux et méthodes employés dans le traitement de la margine est donnée ci-après.

2.1. Matériaux

Les données principales des matériaux utilisés dans cette étude sont présentées ci-dessous.


2.1.1. La margine

La margine utilisée au cours de cette étude est la même que celle employée lors du traitement par coagulation-floculation (deuxième partie-étude expérimentale, chapitre 2).

2.1.2. La pouzzolane

La pouzzolane utilisée provient d'un gisement situé à Béni-Saf (Nord-Ouest, Algérie). Les caractéristiques de la pouzzolane utilisée sont présentées dans le tableau 1. Les données fournies par le producteur, mentionnées sur l'emballage, montrent que ce matériau, moins dense que l'eau, est de nature basique. Les cailloux de pouzzolane sont très poreux.

Tableau 1. Caractéristiques de la pouzzolane naturelle utilisée.

Paramètre	Valeur	Cailloux de pouzzolane brute
Matière sèche du produit brut	60 %	
Conductivité électrique	$5 \frac{mS}{m}$	
Capacité de rétention d'eau	$15\% \frac{V}{V}$	
pH (H ₂ O)	9,0	
Calibre	7 -15 mm	
Masse volumique	$0,75 \frac{kg}{L}$	

2.1.3. Le grignon

Le grignon d'olives utilisé provient d'une huilerie à chaîne continue située à la région des Ouadhias (Tizi-Ouzou).

2.2. Méthodes

2.2.1. Prétraitements des matériaux

✓ *La pouzzolane*

La pouzzolane utilisée a d'abord subi un lavage à l'eau courante, suivi d'un séchage dans une étuve portée à $105 \pm 2^\circ\text{C}$ jusqu'à obtention d'un poids constant, ensuite broyée à l'aide d'un pilon. Le broyat obtenu a été tamisé par voie sèche en utilisant une série de tamis de mailles différentes emboîtées les uns sur les autres par ordre décroissant des diamètres des mailles disposés de haut en bas. Les diamètres des mailles des tamis utilisés sont : 6,3 ; 5 ; 4 ; 2 ; 1 ; 0,5 ; 0,315 ; 0,16 et 0,08 mm. La masse de la pouzzolane (m) soumise au tamisage est conforme à la norme AFNOR, 1990 ($m > 0,2 D$). D et m représentent respectivement la masse en kilogramme et le diamètre de la maille de plus grande dimension en mm. La masse de broyat soumise au tamisage est 3kg.

Après tamisage, trois fractions ont été choisies pour traiter la margine par filtration-percolation. Ces fractions sont : $0,16 < d < 1$ mm, $1 < d < 4$ mm et $4 < d < 6,3$ mm.

✓ *Le grignon*

Ce matériau a d'abord subi un lavage à l'eau bouillante pour le débarrasser des matières solubles et autres, ensuite séché dans une étuve portée à $105 \pm 2^\circ\text{C}$ jusqu'à obtention d'un poids constant. Le grignon séché a été tamisé à l'aide d'un tamis dont le diamètre des mailles est 1,5 mm. Le tamisât obtenu est stocké dans des sachets hermétiquement fermés jusqu'à utilisation.

2.2.2. Caractérisation des matériaux utilisés

✓ *Margine*

La margine utilisée a été déjà caractérisée lors de l'étude du traitement par coagulation-floculation (deuxième partie-étude expérimentale , chapitre 2).

✓ *Pouzzolane*

Pour chacune des fractions de pouzzolane utilisée, la densité réelle ($d_{réelle}$), la densité apparente (d_{app}) et la porosité (P% v/v) ont été déterminées tel que décrit ci-après.

• *Densité réelle*

La densité réelle a été mesurée à l'aide d'un pycnomètre. Elle est donnée par la relation suivante :

$$d_{réelle} = \frac{m_3 - m_1}{m_2 + m_3 - m_4 - m_1} \quad (\text{Equation 1})$$

Où : m_1 , m_2 , m_3 et m_4 représentent respectivement les masses en gramme du pycnomètre vide, du pycnomètre remplie d'eau distillée, du pycnomètre contenant la pouzzolane et du pycnomètre contenant la pouzzolane et complété à l'eau distillée.

• *Densité apparente*

La densité apparente est mesurée en utilisant un bécher. Elle est calculée comme suit:

$$d_{app} = \frac{m' - m_0}{m - m_0} \quad (\text{Equation 2})$$

Où : m_0 , m et m' représentent respectivement les masses en gramme du bécher vide, du bécher rempli d'eau distillée et du bécher rempli de pouzzolane.

• *Porosité P(%)*

La porosité (P%) de la pouzzolane été calculé à partir des densités réelle et apparente précédemment mesurées. Elle est donnée par la relation :

$$P(\%) = \left(1 - \frac{d_{app}}{d_{réelle}}\right) * 100 \quad (\text{Equation 3})$$

• *Perte au feu à 550°C et à 900°C*

La mesure de la perte au feu (PAF) donne une indication sur le taux de matière volatile et organique et/ou la teneur en carbone organique du matériau. Cette analyse est effectuée comme suit : une masse de pouzzolane préalablement séchée à 105°C est portée à 550 °C dans un four durant 2 heures. Le même protocole a été suivi pour mesurer la PAF à 900°C.

La PAF représente la perte de masse, exprimée en $\% \frac{m}{m}$, de l'échantillon lors de la calcination. Elle est donnée par la relation :

$$PAF(\%) = \frac{m_{séc} - m_{cal}}{m_{séc}} * 100 \quad (\text{Equation 4})$$

Avec : $m_{séc}$ la masse de l'échantillon séché et m_{cal} la masse de l'échantillon calciné.

- ***pH au point de charge nulle***

Le pH de charge nulle, noté pH_{PCN} , correspond à la valeur du pH pour laquelle la charge nette de la surface du matériau adsorbant est nulle. La méthode utilisée est celle décrite par Jin et Row (2005). Le principe consiste à placer un volume de 40 mL d'une solution 0,1M de nitrate de sodium $NaNO_3$, dans une série de flacons de capacité 125 mL et ajuster le pH initial pH_i de chacune des solutions de sorte à avoir des valeurs de pH_i comprises entre 3 et 11, par addition des solutions 0,1M de soude $NaOH$ ou d'acide nitrique HNO_3 . Des masses de 0,4g de poudre de matériau sont ensuite ajoutées à chaque flacon afin d'obtenir le même rapport solide/liquide. Les flacons sont soumis à une agitation (150 rpm) à température ambiante durant 2 heures. Après décantation, les valeurs du pH final pH_f dans les surnageants sont relevées. Le tracé de la courbe $pH_f = f(pH_i)$ permet de déterminer la valeur du pH_{PCN} qui correspond à l'ordonnée du point d'intersection entre la première bissectrice $pH_f = pH_i$ et la courbe $pH_f = f(pH_i)$.

- ***Analyses spectroscopiques***

Les méthodes d'analyse spectroscopiques utilisées (FRX, DRX et MEB) pour caractériser la pouzzolane sont les mêmes que celles décrites dans le chapitre 1 portant sur le traitement de la margine d'olives par les membranes composites gypse-charbon.

- ✓ ***Grignon***

L'analyse du grignon a consisté en la mesure de sa composition en matière sèche, volatile et en cendres.

2.2.3. Méthode de traitement de la margine

Le dispositif expérimental utilisé (figure 1) est composé de colonnes en PVC identiques de 36 mm de diamètre intérieur et 50 cm de hauteur chacune. L'alimentation des colonnes par la margine brute se fait de manière intermittente. La margine s'infiltre à travers le massif filtrant sous l'effet de la pesanteur seule. Le filtrat obtenu est récupéré dans des éprouvettes graduées au moyen d'entonnoirs disposés en bas de chaque colonne. Le volume de margine brute versé en haut de chaque colonne n'est pas fixé préalablement mais déterminé expérimentalement. L'alimentation des colonnes est arrêtée lorsque le débit du filtrat devient excessivement faible c'est-à-dire jusqu'à constatation du colmatage.

Chapitre 6. Traitement de la margine d'olives par infiltration-percolation à travers des lits fixes de pouzzolane et de grignon d'olives

La margine d'olives étudiée a subi un traitement par infiltration-percolation de trois manières différentes. Les lits fixes utilisés au cours de la première et la deuxième sont respectivement la pouzzolane et le grignon d'olives.

Lors du traitement de la margine par filtration sur la pouzzolane, les colonnes ont été remplies de bas en haut par une couche de drainage de 4 cm, composée de grains de taille comprise entre 4 et 6,3 mm, surmontée d'une couche de filtration de granulométrie plus fine. Afin de choisir la taille des grains de pouzzolane pour constituer le milieu filtrant, trois colonnes (C1, C2 et C3) ont été préparées. Les colonnes ont été garnies par 10 cm de mélanges homogènes constitués des fractions 0,16-1 mm et 1-4 mm tel que donné dans le tableau 2. Chaque colonne a été alimentée par 100 mL de margine brute qui percole au travers du milieu filtrant sous l'effet de la pesanteur.

Tableau 2. Texture du milieu filtrant

Colonne	Pourcentage massique (% $\frac{m}{m}$)	
	0,16-1 mm	1-4 mm
C1	30	70
C2	50	50
C3	70	30

L'investigation de l'effet de la hauteur du milieu filtrant a été menée dans les conditions suivantes : trois colonnes garnies par la fraction 1-4 mm ont été préparées. Les hauteurs de lit filtrant testées sont 10, 20 et 30 cm. Le volume de margine brute versé en haut de chaque colonne est 150 mL.

L'étude de la capacité de traitement (ou du volume de margine brute global) a été réalisée comme suit : la fraction 1-4 mm a été utilisée pour former deux colonnes contenant chacune une couche de filtration de 30 cm d'épaisseur. Les colonnes ont été alimentées par intermittence par 5 volumes de margine brute soient 04 volumes de 150 mL et 01 volume de 100 mL. La réalimentation des colonnes est conditionnée par l'arrêt de l'écoulement du filtrat.

Concernant le traitement de la margine par filtration sur un le grignon d'olives, une seule granulométrie a été utilisée ($d < 1,5$ mm). L'étude a consisté en la recherche de la hauteur optimale du lit à utiliser. Les hauteurs d'ulit de grignon testées sont 10, 20 et 30 cm.

Après optimisation des conditions opératoires (granulométrie de la pouzzolane et des hauteurs des lits), une troisième filtration est effectuée. Dans ce cas, la margine brute est filtrée successivement à travers deux colonnes montées en série, la première garnie de

Chapitre 6. Traitement de la margine d'olives par infiltration-percolation à travers des lits fixes de pouzzolane et de grignon d'olives

pouzzolane et la seconde de grignon d'olives. La réalimentation de la colonne de pouzzolane est conditionnée par l'arrêt complet de l'écoulement du filtrat. Le filtrat obtenu alimente la colonne de grignon d'olives.

Pour désigner les colonnes de filtration utilisées, une notation simple CHM a été adoptée. Celle-ci tient compte de la hauteur du lit et de la nature du matériau filtrant. CHM désigne une colonne C qui contient un milieu filtrant (M) de hauteur H (cm). M désigne soit la pouzzolane (P) ou le grignon (G). A titre d'exemple, C10P ou C10G sont les notations adoptées pour les colonnes garnies par 10 cm de pouzzolane ou de grignon.

Afin d'apprécier l'efficacité du traitement, quelques paramètres physico-chimiques ont été suivis. Ces derniers sont: le temps d'infiltration, le volume des filtrats, le pH, la conductivité électrique (CE) de la margine traitée. Les taux de réduction des teneurs en matière sèche (MS), volatile (MV), en suspension (MES) et en composés phénoliques (CP) ont également été mesurés. Ces taux de réduction ont été calculés selon la relation :

$$R(X)\% = \frac{[X]_e - [X]_s}{[X]_e} * 100 \% \quad (\text{Equation 5})$$

Tels que $[X]_e$ et $[X]_s$ les teneurs des paramètres X (MS, MV, MES et CP) de la margine à l'entrée et à la sortie de la colonne.

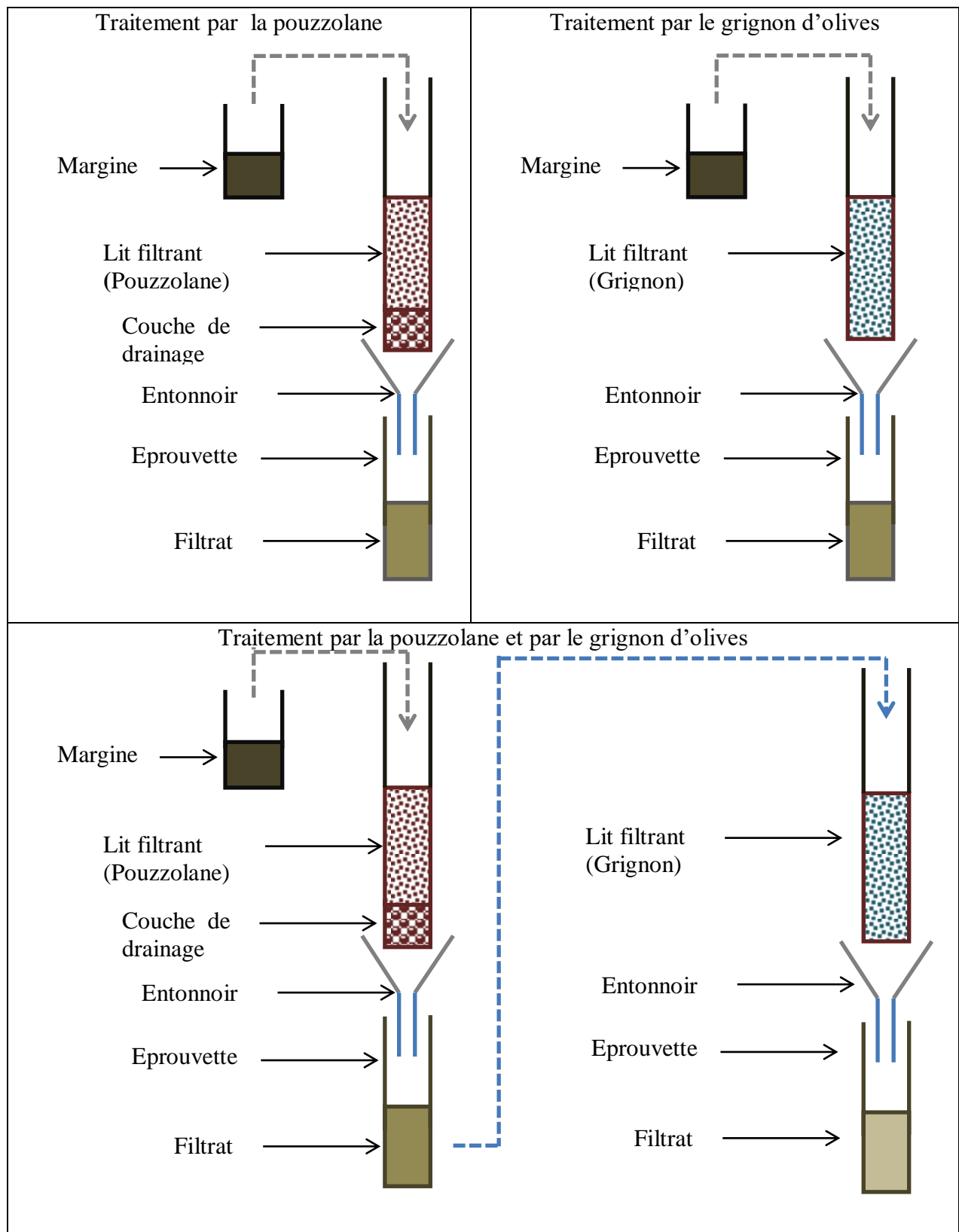


Figure 1. Dispositif expérimental utilisé

3. Résultats et discussion

Les résultats de la caractérisation des matériaux utilisés (margine, pouzzolane, grignon et d'olives) ainsi que ceux relatifs au traitement de la margine étudiée sont donnés ci-après.

3.1. Caractérisation des matériaux

Les résultats de l'analyse effectuée sur les matériaux sont donnés ci-après.

3.1.1. Margine

Les caractéristiques physico-chimiques de la margine utilisée au cours de cette étude sont les mêmes que celles de la margine employée lors du traitement par coagulation-floculation (chapitre 2, page 92).

3.1.2. Pouzzolane

✓ *Caractéristiques physico-chimiques*

Les caractéristiques physico-chimiques des fractions de pouzzolane utilisées sont données dans le tableau 3. Les résultats obtenus montrent le caractère alcalin du matériau et sa grande porosité. Les valeurs de la perte au feu de la pouzzolane qui sont respectivement 2,81% et 9,35 % à 550°C et 900°C traduit le caractère minéral de ce matériau.

Tableau 3.Caractéristiques physico-chimiques des fractions de pouzzolane.

Paramètres	Fractions		
	0,16 – 1 mm	1 – 4 mm	4 – 6,3 mm
Densité absolue	2,78	2,33	2,05
Densité apparente	1,09	0,98	0,96
Porosité ouverte ($\% \frac{V}{V}$)	60,96	57,82	53,15
pH (*)	8,32	8,62	8,55
CE ($\frac{\mu S}{cm}$) (*)	58,1	65,5	43,1
Perte au feu ($\% \frac{m}{m}$)	2,81 à 550°C et 9,35 à 900°C		

(*) : Valeurs mesurées dans le surnageant après 24 heures de décantation, à 20°C, pour un rapport liquide/solide de 20g/L.

Les résultats de l'analyse physico-chimique de la pouzzolane utilisée sont comparables à ceux rapportés par Belaribi et al., (2011). Ces auteurs ont caractérisé une pouzzolane de granulométrie 0,05-0,70 mm, qui provient du gisement de Béni-Saf (Algérie). D'après ces auteurs, la densité apparente, la densité absolue, la porosité et la perte au feu

Chapitre 6. Traitement de la margine d'olives par infiltration-percolation à travers des lits fixes de pouzzolane et de grignon d'olives

sont, respectivement 0,98 ; 2,75 ; 57,1% et 5,6%. Le taux de carbone inorganique (CO_2 et CO_3^{2-}) de ce matériau est estimé à environ 4%.

✓ *Analyse élémentaire*

La pouzzolane utilisée a été analysée par fluorescence des rayons X (tableau 4). L'analyse montre que ce matériau est composé essentiellement de silicium, aluminium, calcium, fer, magnésium et oxygène. Il contient également d'autres éléments à l'état de traces (phosphore, soufre, manganèse, ...etc.). D'après ces résultats, le matériau utilisé appartiendrait à la famille des aluminosilicates.

Tableau 4. Composition élémentaire de la pouzzolane

Elément chimique	Pourcentage (%)	Précision (%)
Magnésium (Mg)	2,34	0,354
Aluminium (Al)	10,15	0,085
Silicium (Si)	23,30	0,071
Phosphore (P)	0,309	0,008
Soufre (S)	0,209	0,005
Potassium (K)	1,56	0,007
Calcium (Ca)	6,57	0,013
Titanium (Ti)	1,34	0,036
Vanadium (V)	0,051	0,007
Manganèse (Mn)	0,128	0,006
Fer (Fe)	6,31	0,030
Cobalt (Co)	0,021	0,006
Nickel (Ni)	0,003	0,001
Cuivre (Cu)	0,006	0,001
Zinc (Zn)	0,007	0,001
Rubidium (Ru)	0,014	0,000
Strontium (Sr)	0,102	0,001
Yttrium (Y)	0,001	0,000
Zirconium (Zr)	0,024	0,000
Niobium (Nb)	0,009	0,000
Eléments légers ($Z \leq 10$)	47,55	0,000

✓ *pH de point de charge nulle*

D'après la figure 3, le pH au point de charge nulle de la pouzzolane utilisée est égal à 7,8. $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCN}}$, la surface de la pouzzolane est chargée positivement. A pH acide, les sites actifs chargés positivement (SiOH^+ et AlOH^+) sont favorables à la formation de liaisons avec les particules en suspension chargées négativement, les ions phénolates et les bases conjuguées des acides organiques présents dans les margines. A mesure que la filtration

évolue, le nombre de sites actifs accessibles diminue. Cela peut, en partie, expliquer la baisse du rendement épuratoire. La valeur du pH_{PCN} du matériau utilisé au cours de cette étude est comparable à celle rapportée ($pH_{PCN}=8$) par Chaari et al., (2021) mais, elle est supérieure à la valeur enregistrée ($pH_{PCN}=6,7$) par Mouni et al., (2018). Les matériaux étudiés par ces auteurs sont des aluminosilicates (argiles).

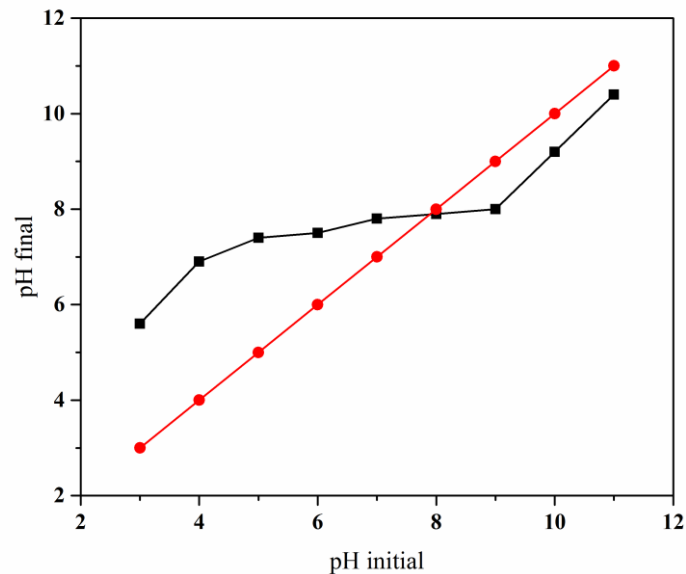


Figure 2. pH au point de charge nulle de la pouzzolane

✓ *Analyse par MEB-EDX*

La pouzzolane utilisée a été analysée par microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à la spectrométrie à dispersion d'énergie (EDAX). L'image MEB obtenue, agrandie 2500x, est représentée dans la figure 3. Celle-ci montre la présence de pores répartis sur toute la surface. Les pores sont de formes et de tailles différentes. Certains sont connectés entre eux tandis que d'autres sont isolés. En plus des éléments majoritaires qui sont le silicium, l'aluminium et l'oxygène, l'analyse semi-quantitative a permis de mettre en évidence la présence de carbone, de magnésium, de fer, de sodium et du potassium dans la composition de la pouzzolane.

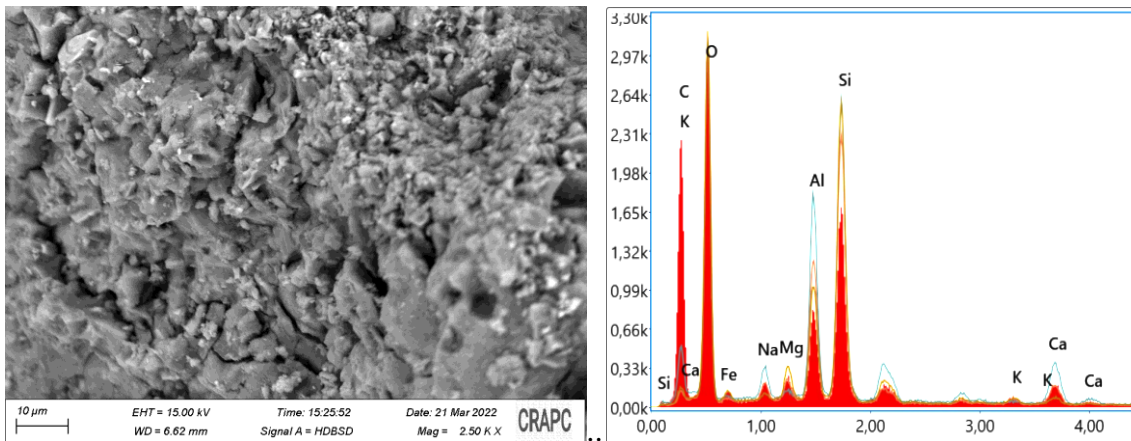


Figure 3. Micrographie utilisée (à gauche) et spectre EDX (à droite) de la pouzzolane

✓ Analyse de surface

Les mesures de la surface spécifique et de la taille des pores du matériau utilisé ont été enregistrées sur un appareil Quantachrome NovaWin version 11.0. L'isotherme d'adsorption-désorption du diazote à 77K sur la surface de la pouzzolane utilisée (0,16-1 mm) est présentée dans la figure 4. L'isotherme présente une hystérésis ; ceci indique que ce matériau est mésoporeux. Le diamètre moyen des pores et la surface spécifique de ce matériau ont été déterminés par application de la méthode BET (Brunauer, Emmett-Teller, 1938) aux résultats de l'isotherme. Les valeurs obtenues sont 7,03 nm et 41,13 m²/g, respectivement pour le diamètre moyen des pores et la surface spécifique.

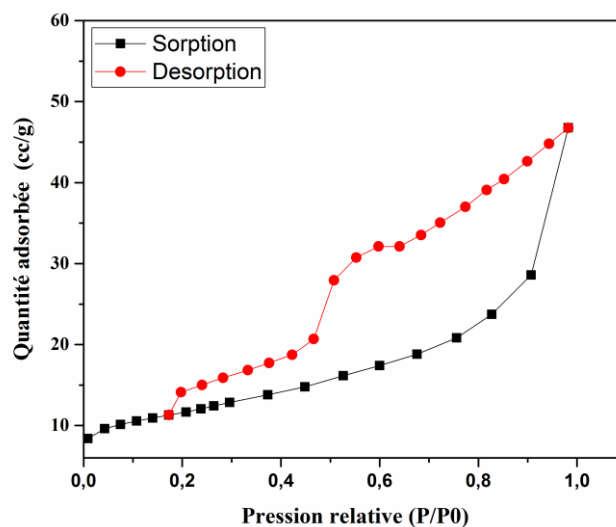


Figure 4. Isotherme d'adsorption-désorption du N₂, à 77K, sur la pouzzolane

✓ *Analyse par DRX*

Le diffractogramme du plâtre utilisé consigné dans la figure 5 montre des pics de diffraction fins et intenses; ceci indique que le matériau utilisé est bien cristallisé. L'analyse montre que le matériau est constitué de plusieurs phases : silicate de fer de calcium (F) ($\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$), aluminosilicate de sodium de calcium (P) ($\text{Ca}_{0,68}\text{Na}_{0,30}\text{Al}_{1,66}\text{Si}_{2,34}\text{O}_8$) et Silicate de magnésium de manganèse (L) ($\text{Mn}_{0,97}\text{Mg}_{0,03}\text{SiO}_3$). Les paramètres cristallographiques des phases constituant la pouzzolane sont donnés en annexe n°3.

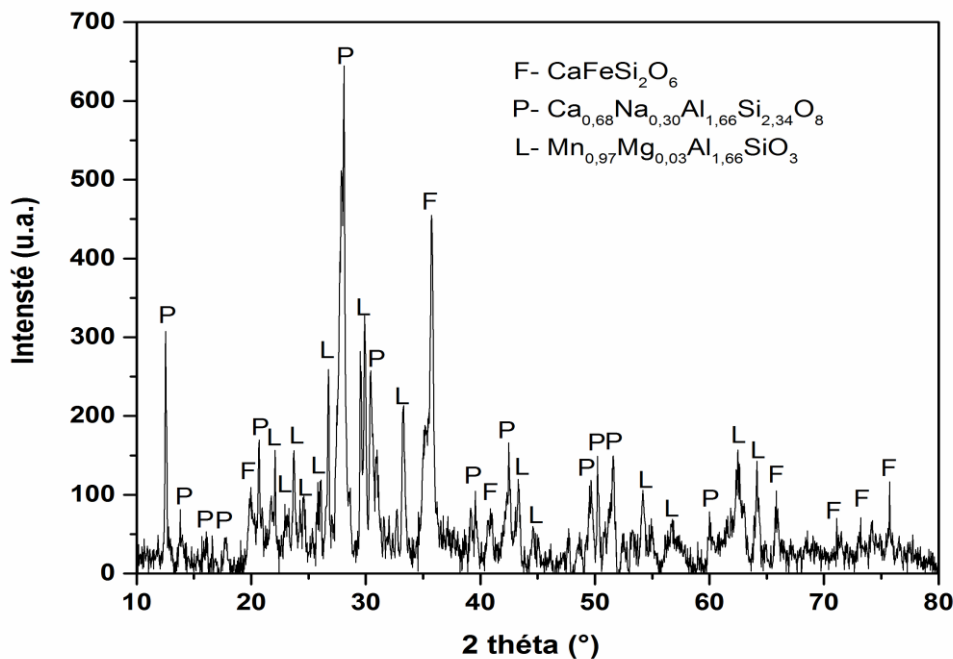


Figure 5. Diffractogramme de la pouzzolane

Les analyses effectuées montrent que la pouzzolane utilisée est mésoporeuse, constituée majoritairement des éléments Al, Si et O et bien cristallisée. Elle appartient à la famille des aluminosilicates.

3.1.3. Grignon

La composition du grignon d'olives utilisé est donnée dans le tableau 5. Les valeurs rapportées sont une moyenne de trois déterminations. Les résultats obtenus montrent que la matière sèche du grignon d'olives utilisé est constituée à plus de 99% de matière volatile (organique); ceci confirme la nature organique du grignon d'olives contrairement à la

pouzzolane qui est de nature minérale. Le grignon d'olives a un pH neutre et une conductivité électrique plus importante que celle de la pouzzolane.

Tableau 5. Caractéristiques physico-chimiques du grignon prétraité.

Paramètres	Valeurs
TH (% $\frac{m}{m}$)	5,49
TMS (% $\frac{m}{m}$)	94,51
TMV (% $\frac{m}{m}$)	93,74
TMM (% $\frac{m}{m}$)	0,77
$\frac{TMV}{TMS}$ %	99,19
pH (*)	6,68
CE (μ S/cm) (*)	80,0

(*) : Valeurs mesurées dans le surnageant après 24 heures de décantation, à 20°C, pour un rapport solide/liquide de 20g/L.

3.2. Traitement de la margine

Pour déterminer les meilleurs conditions de travail, l'effet des paramètres qui sont la granulométrie du milieu filtrant, sa hauteur et le volume de margine brute sur le rendement épuratoire a été étudié. L'efficacité du traitement est appréciée par le suivi des taux de réduction des teneurs en MS, MV, MES et CP de la margine brute, de l'aspect hydraulique de la filtration (volumes et débits) ainsi que du pH et CE de la margine traitée. Les résultats du traitement de la margine par infiltration –percolation à travers des lits de pouzzolane et de grignon d'olives sont donnés ci-après.

3.2.1. Infiltration-percolation sur un lit fixe de pouzzolane

Dans cette partie sera abordé l'effet de la granulométrie du milieu filtrant et de sa hauteur du lit de filtration et du volume de la margine brute sur l'efficacité de ce matériau.

✓ *Choix de la granulométrie de la pouzzolane*

L'effet de la granulométrie de la pouzzolane sur le rendement épuratoire est effectué en utilisant trois colonnes (C1, C2 et C3) avec des textures de grains différentes tel que décrit dans le tableau 2 (page 117). Chaque colonne est alimentée par un volume de 100 mL de margine qui percole au travers du milieu filtrant sous l'effet de la pesanteur. La cinétique de filtration est lente. Trente après l'alimentation de la colonne C1, les premières gouttes de filtrat sont apparues tandis qu'il a fallu attendre près de cinquante minutes pour que les premières

gouttes de margine traitée traversent les colonnes C2 et C3. Dans le tableau 6 sont donnés les débits moyens obtenus. Les débits moyens enregistrés évoluent positivement avec la proportion de la fraction 1-4 mm dans le mélange. Le meilleur débit est celui obtenu avec le mélange constitué de 70% de la fraction 1-4 mm. Les résultats obtenus suggèrent une corrélation entre le pourcentage de la fraction fine (0,16-1 mm) et la lenteur de la filtration. A cet effet, la fraction 1-4 mm est celle qui est retenue pour former le milieu filtrant. Cette granulométrie est comparable à celle (2,5-5 mm) utilisée par Alaoui et al., (2022) pour traiter la margine d'olives sur un lit de pouzzolane.

Tableau 6. Texture du milieu filtrant et aspect hydraulique.

Colonne	Colonne 1	Colonne 2	Colonne 3
Volume de filtrat (mL)	48	50	39
Temps (h)	5	20	20
Débit (mL/h)	9,6	2,5	1,9

✓ *Effet de la hauteur du lit filtrant*

L'investigation de l'effet de la hauteur du milieu filtrant a été menée en utilisant la granulométrie 1-4 mm. Trois colonnes, C10P, C20P et C30P ont été préparées. Un volume de 150 mL est versé en haut de chaque colonne. Les volumes de margine traitée sont 135, 125 et 112 mL, respectivement pour les colonnes C10P, C20P et C30P. Les filtrats recueillis ont été analysés et les résultats représentant les taux de réduction des paramètres suivis MS, MV, MES et CP en fonction de l'épaisseur du lit sont donnés dans la figure 6.

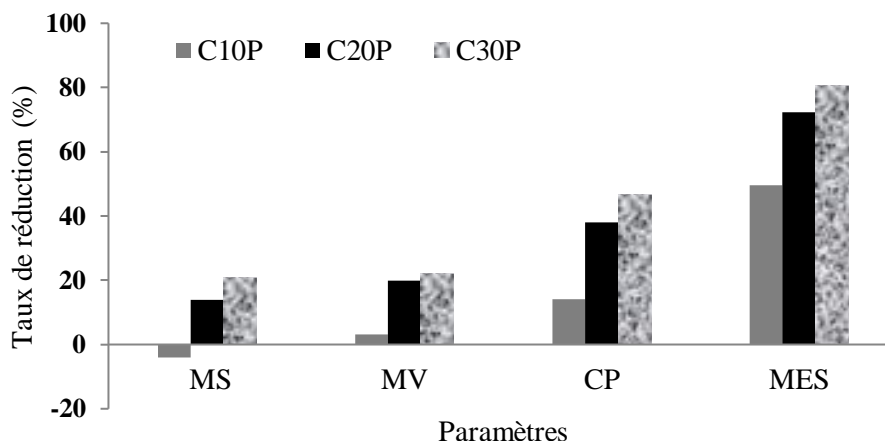


Figure 6. Effet de la hauteur du lit de pouzzolane sur le rendement épuratoire (1^{er} essai).

Chapitre 6. Traitement de la margine d'olives par infiltration-percolation à travers des lits fixes de pouzzolane et de grignon d'olives

Parmi les colonnes utilisées, celle garnie d'un lit de 30 cm de hauteur (C30P) permet l'obtention des meilleurs taux de réduction des teneurs en MS, MV, MES et CP, soient respectivement 21%, 22%, 47% et 81%. Les plus faibles rendements sont obtenus en utilisant la colonne C10P. La valeur négative (-4%) du taux d'abattement de la matière sèche enregistré dans le cas de la colonne C10P suggère un phénomène de lessivage du milieu filtrant (Achak et al., 2009). Ce phénomène de lessivage a probablement lieu également dans les colonnes C20P et C30P ; toutefois, son influence est moindre comparativement aux phénomènes inverses tels que l'adsorption ou le piégeage de la matière en suspension et/ou dissoute de la margine.

Les écarts des taux de réduction obtenus en utilisant les colonnes C20P et C30P ne sont pas très élevés (<10%). A cet effet, un autre essai s'est avéré nécessaire. Pour ce faire, deux autres colonnes C20P et C30P ont été préparées. Chacune a d'abord été alimentée par un volume de 150 mL de margine brute. Après arrêt de l'écoulement du filtrat, ce dernier est récupéré pour analyse. Ensuite, les deux colonnes ont été réalimentées par un second volume de 150 mL. Les margines traitées, issues de la première et deuxième filtration (filtrats 1 et 2), ont été analysées séparément. La figure 7 montre l'évolution du rendement épuratoire des colonnes C20P et C30P.

L'examen des rendements enregistrés lors du 2^{ème} essai confirme l'efficacité relative de la colonne C30P. En effet, l'utilisation de la colonne C30P permet de réduire les teneurs en MS, MV, MES et CP de manière intéressante comparativement à la colonne C20P ; les taux de réduction moyens observés sont respectivement 45% ; 48% ; 80% et 52%. Ces rendements sont très appréciables étant donné la forte charge polluante de la margine étudiée (tableau 2).

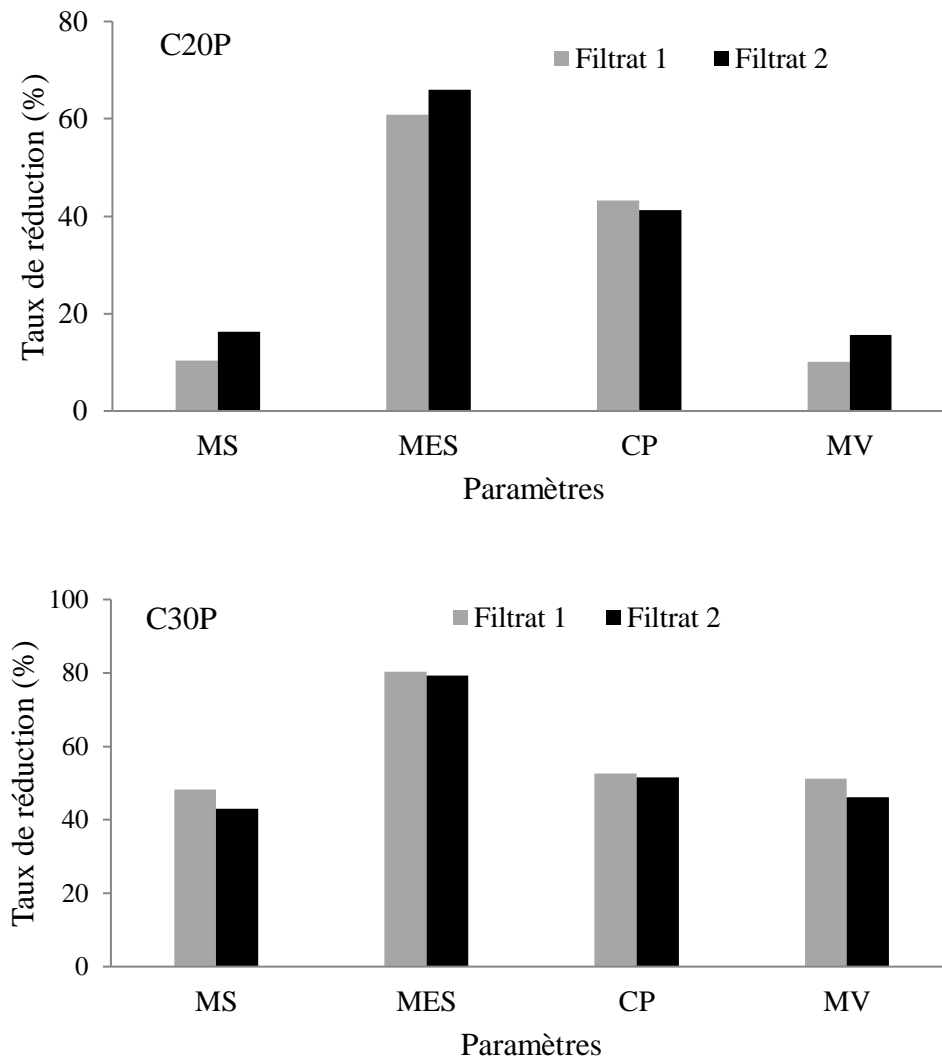


Figure 7. Effet de la hauteur du lit de pouzzolane sur le rendement épuratoire (2^{ème} essai).

✓ *Capacité de filtration*

La détermination de la capacité de filtration de la colonne C30P correspond à la recherche du volume de margine brute limite qui peut être traité avant constatation du colmatage total du milieu filtrant. A cet effet, deux colonnes C30P ont été réalisées. A chaque fois, la colonne est alimentée par intermittence par 5 volumes de margine brute soient 4 volumes de 150 mL et 1 volume de 100 mL. La figure 8 représente l'évolution des taux d'abattement des teneurs en MS, MV, MES et CP en fonction du volume de margine traitée.

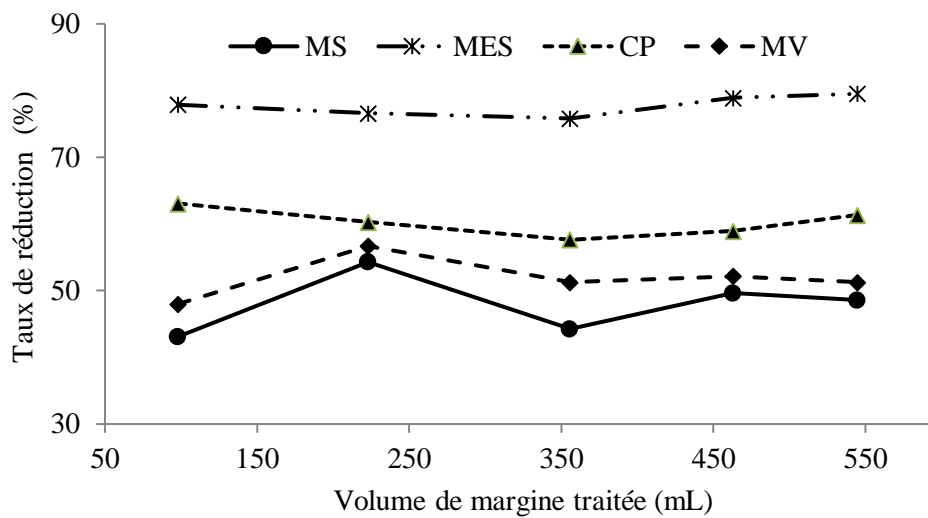


Figure 8. Effet du volume de margine traitée sur le rendement opératoire de la colonne C30P.

Les résultats obtenus montrent que le volume de margine brute maximal qui peut être traité par la colonne C30P est de 700 mL ; ce qui correspond à un volume de margine traitée de 545 mL, soit un taux 78%. Malgré le phénomène de colmatage graduel du milieu filtrant, les taux de réduction des teneurs en MS, MV, MES et CP sont intéressants et varient peu au cours du traitement. En effet, les taux de réduction de la matière sèche varient entre 43,1 et 54,3% tandis que ceux de la matière volatile oscillent 48 et 56,7%. Concernant la matière en suspension et les composés phénoliques, les rendements sont respectivement compris entre 75,8 et 79,5% et entre 57,6 et 63,1%. Ces fluctuations des rendements d'élimination au cours du temps ont été rapportées par d'autres auteurs (Achak et al., 2009 et Bali, M., 2018).

✓ *pH et CE de la margine traitée*

Les valeurs de pH des filtrats obtenus (tableau 7) varient entre 5,5 et 5,9. Notons que ces valeurs de pH obtenues sont supérieures à celle de la margine brute (4,62). La conductivité électrique augmente en fonction de l'ordre d'obtention des filtrats ; elle passe de 5,32 à 7,06 mS/cm soit une variation de $\Delta CE \approx 2,3$ mS/cm. L'augmentation de la CE de la margine traitée serait attribuée au lessivage du matériau filtrant et à la minéralisation de la matière organique. Ces observations sont en accord avec celles rapportées par d'autres auteurs (Alaoui et al., 2022 et Achak et al., 2019).

Chapitre 6. Traitement de la margine d'olives par infiltration-percolation à travers des lits fixes de pouzzolane et de grignon d'olives

Tableau 7. Evolution de la conductivité et du pH de la margine traitée.

	Margine brute	Filtrat 1	Filtrat 2	Filtrat 3	Filtrat 4	Filtrat 5
pH	4,62	5,93	5,46	5,63	5,73	5,87
CE (mS/cm)	6,36	5,32	5,73	5,73	6,94	7,06

✓ *Aspect hydraulique et durée de vie du filtre*

La durée totale de fonctionnement des colonnes C30P (alimentation, filtration, repos, réalimentation, etc.) est de 18 jours. Le temps de repos est estimé à 3 jours et 17 heures. Dans le tableau 8 sont donnés les volumes des filtrats, les temps et débits de filtration. Les résultats obtenus montrent que le débit de filtration de la margine au travers de la pouzzolane baisse fortement à partir de la 3^{ème} filtration. Cette diminution serait due au colmatage progressif du milieu filtrant. Cependant, la pouzzolane reste perméable même après 05 filtrations. Le débit moyen d'une colonne C30P est $1,17 \text{ Lh}^{-1}\text{m}^{-2}$. Celui-ci correspond à un volume global de 507L de margine traité par m^2 de pouzzolane.

Tableau 8. Evolution du débit de filtration de la colonne C30P

Filtrats	F1	F2	F3	F4	F5	Global
Volume de filtrat cumulé (mL)	98	125	133	107	82	545
Temps (h)	7	24	48	168	96	432
Débit ($\text{Lh}^{-1}\text{m}^{-2}$)	13,02	4,85	2,58	0,59	0,79	1,17

La figure 9 montre que le volume de margine traitée au cours du temps suit une allure logarithmique ; ceci est en accord avec les débits calculés (tableau 7). L'atténuation du débit de filtration, observée expérimentalement, est liée à la formation d'un « gâteau de filtration » responsable du colmatage de la colonne.

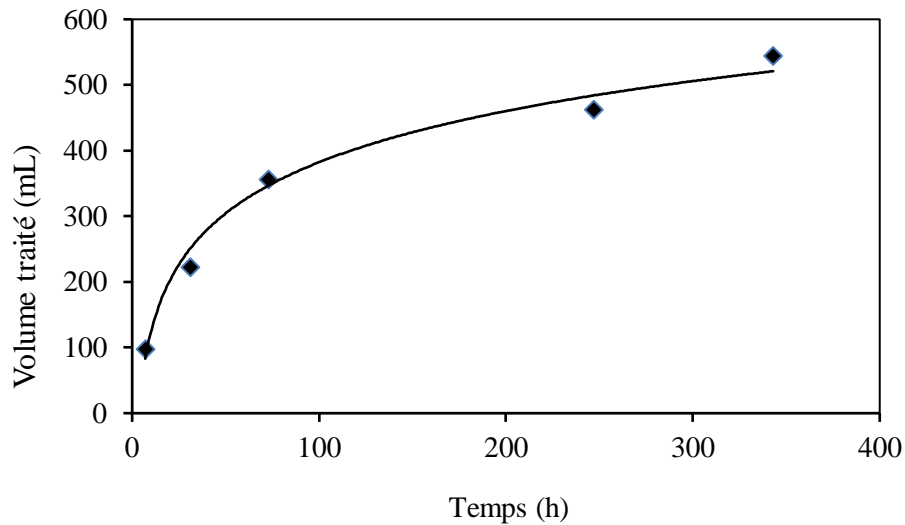


Figure 9. Evolution du volume de margine traitée au cours du temps.

3.2.2. Infiltration-percolation sur un lit fixe de grignon

Lors du traitement de la margine d'olives par infiltration-percolation à travers un lit de grignon d'olives, une seule granulométrie a été utilisée ($\phi < 1,5$ mm). Cette partie est consacrée à l'étude de l'effet de la hauteur du lit sur la réduction de la MS, MV, MES et CP ainsi que sur l'aspect hydraulique des colonnes (volume de margine traité, la durée et le débit de filtration).

✓ *Réduction de la charge polluante*

L'étude de l'effet de la hauteur du lit de grignon d'olives sur le rendement épuratoire est menée en utilisant trois hauteurs qui sont 10, 20 et 30 cm. Les colonnes correspondantes sont notées C10G, C20G et C30G. Chacune est alimentée par intermittence par 3 volumes de margine brute de 150 mL. Les trois filtrats recueillis sont analysés séparément. La réalimentation des colonnes est conditionnée par l'arrêt de l'écoulement du filtrat. Le temps de repos entre la 1^{ère} et 2^{ème} filtration est de deux heures et celui entre la 2^{ème} et 3^{ème} filtration est de vingt-quatre heures. La figure 10 représente l'évolution des taux d'abattement des teneurs en MS, MV, MES et CP en fonction de la hauteur de la couche de grignon d'olives utilisée.

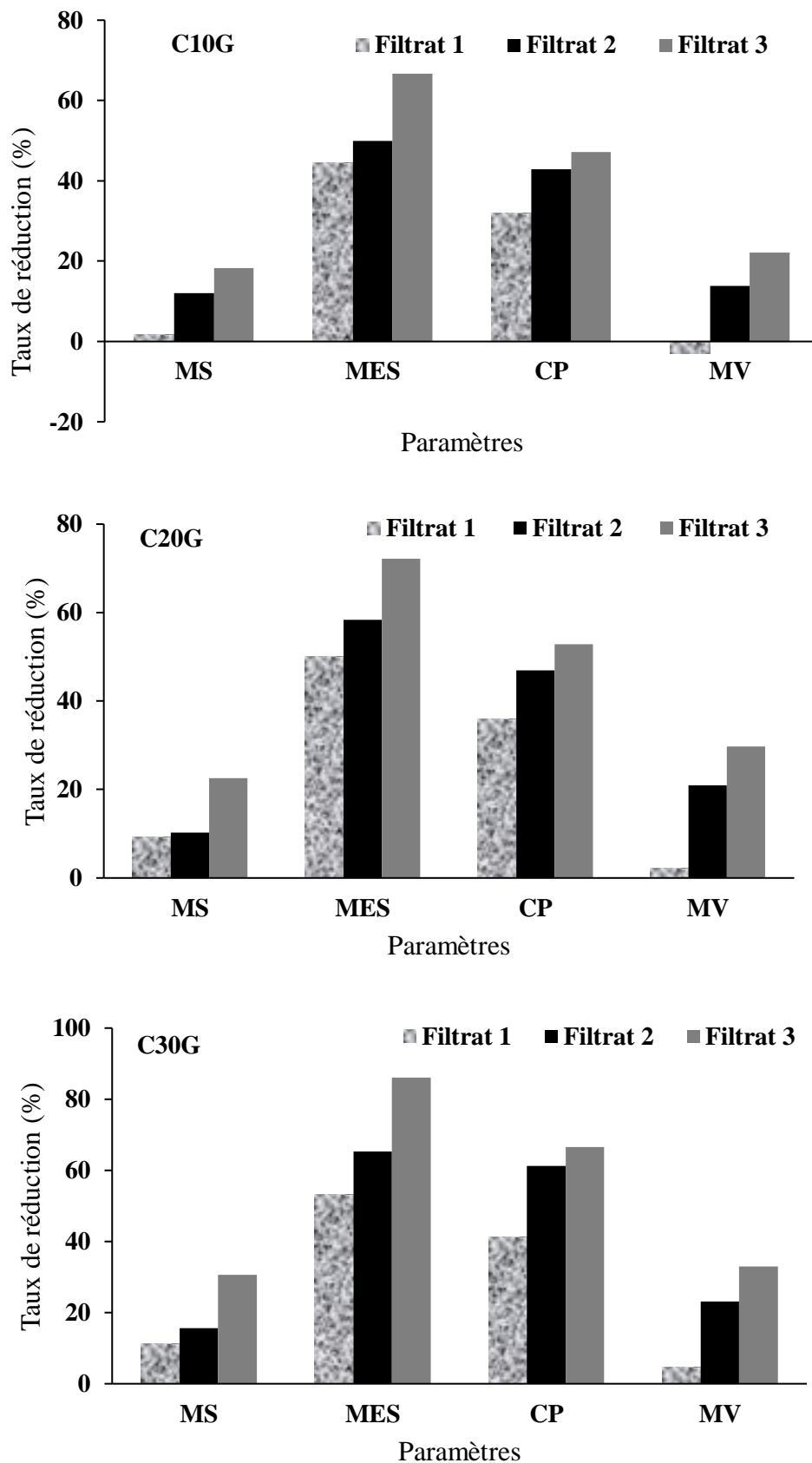


Figure 10. Influence de la hauteur du lit de grignon d'olives sur le rendement épuratoire.

Chapitre 6. Traitement de la margine d'olives par infiltration-percolation à travers des lits fixes de pouzzolane et de grignon d'olives

Pour chaque hauteur du lit filtrant utilisée, les taux de réduction de tous les paramètres augmentent au cours du traitement c'est-à-dire en fonction de l'ordre d'apparition des filtrats. Parmi les trois colonnes testées, la C30G est celle qui permet le meilleur traitement de la margine brute. Les taux de réduction moyens obtenus en utilisant cette colonne sont 19,2% ; 20,2% ; 68,2 et 36,4% respectivement pour la MS, MV, MES et CP.

Dans le cas de la colonne C10G, le taux de réduction de la matière sèche « positif » et celui « négatif » de la matière volatile, suggère un phénomène de lessivage du grignon d'olives constitué majoritairement de matière organique (tableau 5). Indépendamment de la hauteur du lit filtrant, le lessivage du grignon d'olives est surtout observé lors de la première filtration où les taux de réduction de la matière sèche enregistrés sont supérieurs ceux relatifs à la matière volatile (RMS>RMV). L'effet du lessivage du matériau filtrant est probablement présent mais atténué lors de la 2^{ème} et 3^{ème} filtration étant donné que le taux de réduction de la matière sèche devient inférieur à celui de la matière volatile (RMS<RMV).

✓ *pH et conductivité électrique*

Les valeurs du pH des filtrats (tableau 9) sont supérieures à celle de la margine brute (4,62) mais, semblent ne pas être affectées par l'épaisseur du lit de grignon et le volume de margine traitée. En revanche, la CE augmente avec le volume de margine utilisée mais semble ne pas dépendre de la hauteur du lit de grignon.

La conductivité des premiers filtrats obtenus avec les trois colonnes testées est inférieure à celle de la margine brute (6,36 mS/cm) ; concernant les 2^{ème} et 3^{ème} filtrats, elle devient supérieure (7,7 < CE < 8,4 mS/cm). L'augmentation de cette conductivité électrique suggère une minéralisation de la matière organique (Achak et al., 2009).

Tableau 9. pH et CE de la margine traitée par le grignon d'olives.

Colonne	C10G			C20G			C30G		
Filtrat	F1	F2	F3	F1	F2	F3	F1	F2	F3
pH	4,97	5,01	5,08	5,01	5,04	5,13	5,03	5,16	5,19
CE (mS/cm)	5,78	7,69	8,00	5,77	7,83	8,11	5,89	7,89	8,36

✓ *Aspect hydraulique de la filtration*

L'examen des résultats obtenus montrent une diminution notable des volumes cumulés des filtrats en fonction des hauteurs du lit filtrant qui sont 10, 20 et 30 cm, soient respectivement 393, 328 et 294 mL (tableau 10). Le rapport $\frac{V_{\text{sortie}}}{V_{\text{entrée}}}$ représente le volume du filtrat (V_{sortie})

Chapitre 6. Traitement de la margine d'olives par infiltration-percolation à travers des lits fixes de pouzzolane et de grignon d'olives

rapporté à celui de la margine brute ($V_{\text{entrée}}$). La capacité globale de filtration représentant les volumes de margine traitée par unité de surface sont respectivement 368, 305 et 273 Lm^{-2} pour les colonnes C10G, C20G et C30G.

Tableau 10. Volumes et durées de filtration.

Colonne	C10G			C20G			C30G		
Filtrats	F1	F2	F3	F1	F2	F3	F1	F2	F3
$\frac{V_{\text{sortie}}}{V_{\text{entrée}}} \left(\frac{\text{mL}}{\text{mL}} \right)$	$\frac{119}{150}$	$\frac{138}{150}$	$\frac{136}{140}$	$\frac{100}{150}$	$\frac{130}{150}$	$\frac{98}{140}$	$\frac{78}{150}$	$\frac{125}{150}$	$\frac{91}{140}$
Volume de filtrat cumulé (mL)	393			328			294		
Temps	90 (s)	8 min	6,5 h (*)	3min	16min	18h(**)	11 min	90 min	23h (**)

(*) : Suivi d'un écoulement très lent (quelques gouttes par heure)

(**) : De la margine brute stagne au-dessus du lit.

Compte tenu des résultats obtenus, l'utilisation de la colonne C30P permet un meilleur traitement de la margine brute par infiltration-percolation comparativement à la C30G. en effet, les taux de réduction des teneurs en MS, MV, MES et Cp obtenus avec la C30P sont plus importants que ceux enregistrés avec la C30G. Les volumes traités avec la C30P sont 1,9 fois plus important que ceux correspondant à la C30G mais, en un temps plus long (18 jours contre 2 jours).

3.2.3. Filtrations successives sur la pouzzolane et le grignon d'olives

Le traitement de la margine brute s'effectue d'abord sur une colonne C30P garnie de pouzzolane de granulométrie 1-4 mm ; ensuite, le filtrat obtenu est de nouveau traité par une colonne garnie de grignon d'olives C30G. Le volume global de margine brute utilisé est 700 mL. En plus de l'effet positif enregistré avec l'utilisation de la pouzzolane, l'emploi du grignon d'olives améliore sensiblement le traitement de la margine brute (tableau11). En effet, les augmentations des réductions des teneurs enregistrées sont 13,5% ; 18,5% ; 6,7% et 17,7%, respectivement pour la MS, MV, MES et CP. Les taux de réduction obtenus en utilisant la pouzzolane et le grignon d'olives sont 41,2% ; 47,0% ; 94,2% et 77,7% , respectivement pour la MS, MV, MES et CP.

Tableau 11. Caractéristiques physico-chimiques de la margine traitée par les colonnes C30P et C30G.

Paramètres	Colonne		Variation
	C30P	C30P+C30G	
RMS (%)	27,7	41,2	+13,5
RMV (%)	28,5	47,0	+18,5
RMES (%)	87,5	94,2	+6,7
RCP (%)	60	77,7	+17,7

Le taux de réduction des composés phénoliques obtenu lors de cette étude (77,7%) en combinant la pouzzolane et le grignon d'olives, est meilleur que ceux rapportés par Benamaretal., (2020) et par Achak et al., (2009).

Achak et al., (2009) ont traité la margine d'olive par infiltration-percolation à travers une colonne de sable ;le taux de réduction des CP obtenu variait au cours du temps entre 27% et 59%. Benamar et al., (2020) ont traité la margine d'olives par infiltration-percolation en utilisant des colonnes garnies de divers matériaux seuls ou combinés. les taux de réduction des CP rapportés par ces auteurs sont 25,7% pour le charbon actif en grain, 15,4% pour le sable, 53,2% pour un mélange charbon actif/chaux vive et 47,6% pour un mélange sable/chaux vive.

Le taux de réduction de la teneur en MES obtenu au cours de la présente étude est légèrement supérieur à ceux rapportés par Benamar et al., (2020). Les valeurs obtenues par ces auteurs sont 92,2% ; 88,7% ; 89,5% et 83,7%, respectivement lors de l'emploi du charbon actif en grain, du sable, d'un mélange charbon actif/chaux et d'un mélange sable/chaux vive. Les MES sont des vecteurs de pollution ; la réduction de leur teneur influe positivement sur celle de la pollution dissoute tel que les composés phénoliques (Benamar et al., 2005).

3.3. Caractérisation du « gâteau de filtration »

Au cours de la filtration, une couche de plus en plus épaisse, dite « gâteau de filtration », se forme au-dessus du matériau filtrant. Lors du traitement de la margine brute par filtrations successives, seule la colonne de pouzzolane (C30P) présente des signes de colmatage. Un « gâteau de filtration » de 2 cm d'épaisseur se forme au dessus du lit de pouzzolane. Celui-ci augmente la résistance à l'écoulement ; ce qui a pour effet de diminuer le débit de filtration. Ce gâteau d'aspect noirâtre, pâteux et collant est analysé pour déterminer sa nature et composition. Les résultats donnés dans le tableau 12 montrent que celui-ci est composé d'environ 33% de matière sèche dont la fraction volatile est majoritaire ($\approx 94\%$). Ce « gâteau

Chapitre 6. Traitement de la margine d'olives par infiltration-percolation à travers des lits fixes de pouzzolane et de grignon d'olives

de filtration » d'origine agro-alimentaire, riches en matière organique, pourrait être destiné à la fabrication de compost (Bouhia et al., 2021).

Tableau 12. Composition (MS, MM et MV) du « gâteau de filtration » de la colonne C30P.

Paramètres	Valeurs
TH ($\% \frac{m}{m}$)	66,9
TMS ($\% \frac{m}{m}$)	33,1
TMV ($\% \frac{m}{m}$)	31,4
TMM ($\% \frac{m}{m}$)	1,7
TMV/TMS	94,5

4. Conclusion

Deux matériaux naturels, la pouzzolane et le grignon d'olives, ont été utilisés pour traiter la margine brute par infiltration-percolation. L'analyse physico-chimique a montré le caractère minéral de la pouzzolane et organique du grignon d'olives.

L'étude expérimentale a consisté en l'investigation de l'efficacité des matériaux utilisés seuls et combinés sur le traitement. L'optimisation des paramètres opératoires (granulométrie et hauteur du lit de pouzzolane, hauteur du lit de grignon d'olives et volume de la margine) a été effectuée. A cet effet, les colonnes retenues sont la colonne C30P ($1 \text{ mm} < d < 4 \text{ mm}$) et la colonne C30G ($d < 1,5 \text{ mm}$).

L'utilisation de la pouzzolane (C30P) permet l'obtention d'un meilleur traitement de la margine que celui enregistré avec le grignon d'olives (C30G). En revanche, la filtration successive sur deux colonnes séparées de pouzzolane et grignon d'olives (C30P+C30G) améliore sensiblement le traitement de la margine brute comparativement à l'emploi de la pouzzolane seule ; en effet, les augmentations des taux de réduction de la MS, MES et CP enregistrés sont respectivement 13,5 ; 6,7 et 17,7 %. Les taux de réduction obtenus dans ce cas sont 41,2 ; 94,2 et 77,7 %, respectivement pour la MS, MES et CP.

Ce travail a permis de valoriser un déchet solide de l'industrie oléicole en l'utilisant dans le traitement d'un effluent liquide lui aussi généré par cette industrie.

La margine traitée pourrait être destinée à l'irrigation des terres arboricoles. Les composés phénoliques retenus par la pouzzolane pourraient être récupérés et valorisés comme antioxydants dans les industries agroalimentaire, cosmétique, pharmaceutique,...etc. Le grignon d'olive enrichi en matière organique et minérale peut être valorisé dans la production du compost.

La teneur du « gâteau de filtration » en matière organique (94% de sa matière sèche) suggère que celui-ci pourrait être valorisé dans la préparation du compost ou comme combustible.

Références bibliographiques

- AFNOR, *Analyse granulométrique par tamisage*, XP P 18-560, septembre 1990, 9p.
- Achak, M., Ouazzani, N., & Mandi, L. (2009). Traitement des margines d'une huilerie moderne par infiltration-percolation sur un filtre à sable. *Revue des sciences de l'eau*, 22(3), 421-433.
- Alaoui, S. B., Achak, M., Chhiti, Y., Alaoui, F. E. M. H., & Lamy, E. (2022-a). Coupling the Infiltration-percolation and Solar Distillation Technologies for the Treatment of Olive Mill Wastewater. *Chemical Engineering Transactions*, 96, 103-108.
- Alaoui, S. B., Lamy, E., & Achak, M. (2022-b). Assessment of the impact of diluted and pretreated olive mill wastewater on the treatment efficiency by infiltration-percolation using natural bio-adsorbents. *Environmental Science and Pollution Research*, 1-16.
- Bali, M., (2018). Influence de l'aération du massif filtrant sur les performances épuratoires du procédé d'infiltration-percolation. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 31(4), 365-375.
- Belaribi, N. B., Semcha, M., & Laoufi, L. (2003). Influence de la pouzzolane de Béni-Saf sur les caractéristiques mécaniques des bétons. *Canadian journal of civil engineering*, 30(3), 580-584.
- Benamar, A., Wang, H., Ahfir, N. D., Alem, A., Masséi, N., & Dupont, J. P. (2005). Effets de la vitesse d'écoulement sur le transport et la cinétique de dépôt de particules en suspension en milieu poreux saturé. *Comptes Rendus Géosciences*, 337(5), 497-504.
- Benamar, A., Mahjoubi, F. Z., Barka, N., Kzaiber, F., Boutoial, K., Ali, G. A., & Oussama, A. (2020). Olive mill wastewater treatment using infiltration percolation in column followed by aerobic biological treatment. *SN Applied Sciences*, 2, 1-12.
- Benosman, G. (2012). *Migration de particules fines dans un milieu poreux: Application au phénomène de colmatage* (Doctoral dissertation, Ecole Centrale Paris).
- Bouhia, Y., Lyamlouli, K., Fels, L. E., Youssef, Z., Ouhdouch, Y. & Hafidi, M. (2021). Effect of microbial inoculation on lipid and phenols removal during the co-composting of olive mill solid sludge with green waste in bioreactor. *Waste and Biomass Valorization*, 12, 1417-1429.
- Chaari, I., Touil, A., & Medhioub, M. (2021). Adsorption-desorption of phenolic compounds from olive mills wastewater using Tunisian natural clay. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 40, 287-292.
- Chaib, O., Mouli, M., Hanifi, M., & Hamadache, M. (2016). Etude de l'influence des paramètres de la pouzzolane naturelle sur la résistance mécanique des mortiers à base de ciments composés. *Journal of Materials and Environmental Science*, 7, 422-428.
- Douaïssia, Z., Merzoud, M., Habita, M. F., & Benazzouk, A. (2020). Effets du laitier granulé et de la pouzzolane naturelle sur les propriétés physico-mécaniques et sur la réaction alcali silice des mortiers à base de verre recyclé. *Synthèse: Revue des Sciences et de la Technologie*, 26(1), 78-91.
- Ghrici, M., Kenai, S., & Said-Mansour, M. (2007). Mechanical properties and durability of mortar and concrete containing natural pozzolana and limestone blended cements. *Cement and Concrete Composites*, 29(7), 542-549.

Guellaf, H. (1999). Les massifs de sable dans les filières «cultures fixées sur supports fins»: Caractérisation granulométrique, hydraulique et minéralogique. *Mémoire de stage ESEM Orléans*.

Liénard, A., Guellaf, H., & Boutin, C. (2000). Choix de sable pour les lits d'infiltration-percolation. *Ingénieries eau-agriculture-territoires*, (spécial Assainissement, traitement des eaux), 59-66.

Mouni, L., Belkhiri, L., Bollinger, J. C., Bouzaza, A., Assadi, A., Tirri, A., ...& Remini, H. (2018). Removal of Methylene Blue from aqueous solutions by adsorption on Kaolin: Kinetic and equilibrium studies. *Applied Clay Science*, 153, 38-45.

Ndé-Tchoupé, A. I., Makota, S., Nassi, A., Rui, H., & Noubactep, C. (2018). The suitability of pozzolan as admixing aggregate for Fe₀-based filters. *Water*, 10(4), 417.

Ndi, K., Dhang, D., Aimar, P., & Kayem, G. J. (2008). Retention of bentonite in granular natural pozzolan: Implications for water filtration. *Separation Science and Technology*, 43(7), 1621-1631.

Siad, H., Kamali-Bernard, S., Mesbah, H. A., Escadeillas, G., Mouli, M., & Khelafi, H. (2013). Characterization of the degradation of self-compacting concretes in sodium sulfate environment: Influence of different mineral admixtures. *Construction and Building Materials*, 47, 1188-1200.

Conclusion générale

Conclusion générale

Les trois procédés utilisés (filtration membranaire, la coagulation-floculation et l'infiltration-percolation) ont permis de réduire la charge polluante de la margine brute étudiée de manière significative.

Les conditions optimales d'élaboration des membranes sont : une eau de gâchage de pH=2 et un rapport eau/solide de 0,7 et 0,6, respectivement dans le cas de celles élaborées à base de gypse seul et celles dopées au charbon actif. Leur caractérisation par DRX, MEB et FTIR a montré qu'elles sont bien cristallisées et constituées d'une même matrice (gypse). La présence de charbon actif dans ces filtres améliore considérablement leur capacité à traiter la margine. Le meilleur traitement de la margine étudiée est celui obtenu en utilisant des membranes composites dopées avec 4% de charbon actif. Les taux de réduction des teneurs en composés phénoliques et matière sèche enregistrés sont respectivement 95,5% et 27,6%. La margine traitée avec ces membranes est claire et a un pH proche de la neutralité.

La margine d'olives a été également traitée par coagulation-floculation à l'aide de la chaux seule et le système chaux-pectine en utilisant deux méthodes distinctes de séparation des phases qui sont la décantation gravitaire et la centrifugation. La combinaison de la chaux et de la pectine améliore le rendement épuratoire comparativement à l'emploi de la chaux seule. La centrifugation réduit considérablement la durée du traitement (96%) et améliore aussi le traitement. Le meilleur traitement est celui obtenu en utilisant 10 g/L de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et 0,2 g/L de pectine. Dans ces conditions, les résultats obtenus sont : 78,2 % (v/v) de margine traitée, 21,8% de boue, 37,9% de réduction de la matière sèche, 79,0% d'élimination des composés phénoliques et 60 % d'abattement de la DCO de la margine. L'odeur des boues générées caractéristique de l'huile d'olives disparaît après séchage.

Au cours du traitement de la margine d'olives par infiltration-percolation, deux matériaux naturels, la pouzzolane et le grignon d'olives, ont été utilisés pour traiter la margine brute. Les analyses physico-chimiques ont montré le caractère minéral de la pouzzolane et organique du grignon d'olives. Après optimisation des conditions opératoires, les colonnes retenues sont C30P (1 mm<d<4 mm) pour la pouzzolane et C30G (d<1,5 mm) pour le grignon d'olives. L'utilisation de la pouzzolane (colonne C30P) permet l'obtention d'un meilleur traitement de la margine comparé au grignon d'olives (colonne C30G). En revanche, la filtration successive sur deux colonnes séparées (C30P+C30G) améliore encore sensiblement le traitement comparativement à l'emploi de la pouzzolane seule. Les taux de réduction obtenus dans ce cas sont 41,2 ; 94,2 et 77,7 %, respectivement pour la MS, MES et CP.

Conclusion générale

Les composés phénoliques retenus dans le « gâteau » formé lors du traitement de la margine par infiltration-percolation pourraient être récupérés et valorisés comme antioxydants dans les industries agroalimentaire, cosmétique, pharmaceutique,...etc.

Les margines traitées par les trois procédés utilisés peuvent être destinées à l'irrigation des champs arboricoles. Les boues générées lors du traitement par le procédé de coagulation-floculation riches en matière organique et en calcium peuvent servir dans la fabrication de compost ou pour amender des terres acides.

Ce présent travail a permis de valoriser deux sous-produits de l'industrie agro-alimentaire, la pectine et le grignon d'olives, dans le traitement de la margine d'olives.

Après traitement, la pouzzolane et le gypse (membrane) pourraient être régénérées par traitement thermique ou subir un lavage au solvant. Le grignon d'olives saturé pourrait servir de combustible.

Annexes

Annexe 1. Dosage des composés phénoliques

Le protocole expérimental utilisé est comme suit: dans un tube à essai contenant 0,5 mL de margine, 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 laissée à l'abri de la lumière pendant 30 min. Une coloration bleue apparait. La densité optique de la solution est mesurée contre l'essai à blanc à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible à 750 nm.

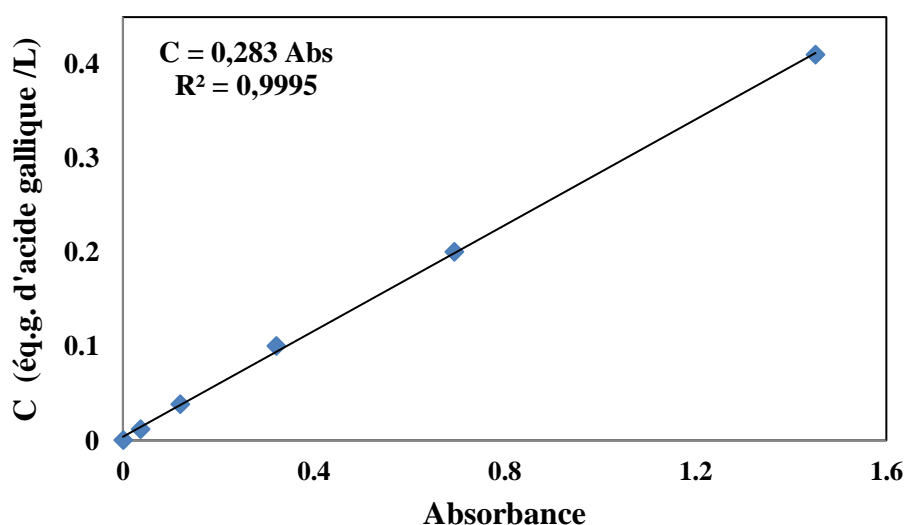


Figure 1. Coubre d'étalonnage des composés phénoliques

Annexe 2. Principes des méthodes spectroscopiques utilisées

Spectroscopie infrarouge (IRTF)

L'analyse par spectroscopie infrarouge a été effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre IR affinity-1S Shimadzu. Cette technique permet de reconstituer la structure chimique d'un produit chimique par identification de certaines bandes d'absorption présentes sur un spectre. Chaque bande d'absorption correspond à un mode de vibration d'une liaison chimique, et si une liaison chimique est caractéristique d'un constituant, elle peut être considérée comme un traceur de celui-ci. En pratique, l'identification des composés organiques est plus aisée du fait de l'abondance de spectres de références. Mais dès qu'il s'agit d'élucider la structure d'une espèce minérale, il n'y a pas assez de spectres de références mis à notre disposition. De ce

fait, d'autres techniques d'analyses peuvent apporter d'avantage d'informations (diffractométrie des rayons X, analyse thermique, etc.).

Le spectre infrarouge représente la variation de la transmittance exprimée en pourcentage (T%) en fonction du nombre d'onde (σ).

La transmittance est donnée par le rapport : $T(\%) = \frac{I}{I_0} * 100$ (éq ...)

avec:

I_0 : intensité de la radiation incidente,

I : intensité de la radiation transmise.

Microscopie électronique à balayage (MEB)

La caractérisation par la microscopie électronique à balayage est une technique qui permet d'étudier l'état de surface des matériaux par observation directe des images, et de déduire la rugosité de la surface. Cette technique est basée sur le principe des interactions électrons-matière. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon à analyser qui en réponse, réémet certaines particules. Différents détecteurs permettent d'analyser ces particules et de reconstruire une image de la surface.

Ces interactions sont:

- Les électrons secondaires (ES): description de la topographie géométrique.
- Les électrons rétrodiffusés (ER): donne la topographie chimique.
- Les électrons de photon- X (RX): Analyse qualitative et quantitative de l'échantillon.

Analyse élémentaire par la fluorescence X (FRX)

La fluorescence X c'est une technique très largement utilisée en analyse chimique. Cette méthode d'analyse est basée sur les émissions de radiations caractéristiques des éléments chimiques présents dans l'échantillon lorsque ces éléments sont soumis à des radiations de rayons X de haute énergie.

L'analyse par fluorescence X possède plusieurs avantages, comme la rapidité et la simplicité de mise en œuvre, ainsi sa capacité de doser plusieurs éléments sur la même préparation.

Annexes

Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique qui permet de caractériser les différentes phases cristallines présentes dans un échantillon. Le principe de cette méthode repose sur la réflexion sélective des rayons X par un cristal, basée sur la loi de Bragg:

$$2d_{Bragg}\sin\theta = n\lambda \quad (\text{équation 1})$$

avec:

λ : la longueur d'onde du rayonnement incident (Å) ;

d_{Bragg} : distance entre deux plans d'indices de Miller h,k,l (Å) ;

θ : l'angle entre le faisceau incident et le plan de diffraction (°).

n : ordre de diffraction (nombre entier).

L'ensemble des mesures des intensités diffractées lors d'un balayage forme un spectre de diffraction des rayons X [J. Lynch. Analyse physico- chimique des catalyseurs industriels, Manuel pratique de caractérisation, Editions Technip, Paris, (2001), pp 123-146].

Annexe 3. Paramètres cristallographiques du plâtre utilisé

Nom commun	Bassanite
Formule chimique	$Ca_{12,00}S_{12,00}O_{55,20}H_{14,40}$ équivalent à $12 * [CaSO_4, 1/2H_2O] + 1,2 * H_2O$
Système cristallin	monoclinique
Groupe spatial	C121
a (Å)	17,4994
b (Å)	6,9290
c (Å)	11,9850
Alpha (°)	90,0000
Béta (°)	133,2260
Gamma (°)	90,0000
Densité calculée (g.cm ⁻³)	2,76
Volume de la maille (10 ⁶ *pm ³)	1058,90

Annexe 4. Paramètres cristallographiques des membranes élaborées

Nom commun	gypse
Formule chimique	$Ca_{4.00}S_{4.00}O_{24.00}H_{16.00}$ équivalent à $4 * [CaSO_4, 2H_2O]$
Système cristallin	monoclinique
Groupe spatial	C12/c1
a (Å)	6,2770
b (Å)	15,1810
c (Å)	5,6720
Alpha (°)	90,0000
Béta (°)	114,1100
Gamma (°)	90,0000
Densité calculée (g.cm ⁻³)	2,32
Volume de la maille (10 ⁶ *pm ³)	493,34

Annexe 5. Paramètres cristallographiques des phases de la pouzzolane utilisée

Nom commun	Silicate de fer de calcium (F)	Aluminosilicate de Sodium de calcium (P)	Silicate de magnésium de manganèse (L)
Formule chimique	$CaFe(Si_2O_6)$	$Ca_{0,68}Na_{0,30}(Al_{1,66}Si_{2,34}O_8)$	$Mn_{0,97}Mg_{0,03}(SiO_3)$
Système cristallin	monoclinique	Anorthic	Anorthic
Groupe spatial	C2/c	C-1	C-1
a (Å)	9,6640	8,1520	9,7540
b (Å)	8,7660	12,8340	10,6120
c (Å)	5,1260	7,0790	17,5060
Alpha (°)	90,0000	93,4900	111,9900
Béta (°)	103,8000	116,1300	102,5600
Gamma (°)	90,0000	90,4000	82,9300
d calculée (g.cm ⁻³)	3,91	2,73	3,69
V. maille (10 ⁶ *pm ³)	421,42	331,61	819,55

N.B. :

- Aluminosilicate de Sodium de calcium $Ca_{0,68}Na_{0,30}(Al_{1,66}Si_{2,34}O_8)$. Code ICSD : 100237
- Silicate de fer de calcium $CaFe(Si_2O_6)$. Code ICSD : 083447
- Silicate de magnésium de manganèse $Mn_{0,97}Mg_{0,03}(SiO_3)$. Code ICSD : 202791