

N° d'ordre :

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

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE
FILIERE : CHIMIE
MEMOIRE DE MASTER
SPECIALITE : CHIMIE DE L'ENVIRONNEMENT

THEME

Traitement et valorisation de la margine d'olive

Présenté par : *M^{lle}* YAHIA TENE Ania

Soutenu publiquement, le 30 / 06 / 2024, devant le Jury composé de :

M ^r CHEKNOUN	Salem	MCA	UMMTO	PRESIDENT
M ^{me} YAHIAOUI	Nouara	MCB	UMMTO	ENCADRANTE
M ^{me} SAIDI	Malika	MCB	UMMTO	EXAMINATRICE

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de chimie appliquée et génie chimique à l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou. Je souhaite remercier Mme Amaouz directrice de ce laboratoire pour son accueil.

Je tiens à adresser mes remerciements les plus sincères à mon encadrante Mme Yahiaoui Nouara, pour le temps précieux qu'elle m'avait consacré, pour son sérieux, pour avoir mis à ma disposition tous les moyens nécessaires à la réalisation de ce travail, et surtout pour ses judicieux conseils qui ont contribué à alimenter ma réflexion.

Mes remerciements aux membres du jury pour avoir accepté de juger ce travail. A M Cheknoun Salem pour avoir accepté d'assurer la présidence du jury et m'avoir soutenu tout au long de mon cursus universitaire. A Mme Saidi Malika pour son travail d'examinatrice.

Mes vifs remerciements aux professeurs de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou qui m'ont fourni les outils nécessaires à la réussite de mes études universitaires et ont assuré la partie théorique de ce travail. En particulier, à Mme Ferrag et à Mme Ali pour leur grand soutien et pour m'avoir permis de découvrir et d'apprendre beaucoup lors de nos sorties pédagogiques.

Un remerciement spécial à Mme Mazari Tassadit professeur de l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou qui m'a beaucoup aidé, en m'encourageant à travailler et en partageant ses connaissances et ses expériences dans ce milieu, tout en m'accordant sa confiance.

Un grand merci à M Lateb Yacine, professeur de l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, pour m'avoir accordé des entretiens et avoir répondu à mes questions sur ce travail.

Je remercie mes très chers parents pour leur amour, leurs conseils ainsi que leur soutien inconditionnel, à la fois moral et financier, qui m'a permis de réaliser les études que je voulais et par conséquent ce mémoire.

Je voudrais exprimer ma reconnaissance envers les amis et collègues Liza, Yasmine et Hamza qui m'ont apporté leur soutien moral et intellectuel tout au long de ma démarche. Leurs encouragements ont été d'une grande aide.

À tous ceux et celles qui ont participé discrètement à l'accomplissement de ce mémoire, je présente mes remerciements, mon respect et ma gratitude.

Dédicace



J'ai l'honneur de dédier ce modeste travail, réalisé grâce à l'aide de Dieu tout puissant, à :

Mes chers parents, mon cher frère et ma sœur adorée, que Dieu les garde.

Mon beau-frère et mes neveux et nièces.

Ma cousine Koukou.

A mes meilleurs amis Sarah, Lydia, Lisa, Samiha, Lounis, Moises et Fouad.

A tous mes camarades de classe, en particulier Melissa, Lydia, Kamilia, Imène et Dyhia.

A Tous mes enseignants.



ANA



Table des matières

Liste des abréviations

Liste des illustrations

Introduction Générale.....	1
----------------------------	---

Partie Bibliographique

Chapitre I : Généralités sur les margines

1.1. Définition de la margine	3
1.2. Composition chimique des margines	3
1.2.1. Composition minérale	4
1.2.2. Composition organique	4
1.2.2.1. Composés phénoliques de la margine	4
1.3. Caractéristiques physico-chimiques et microbiologiques des margines	6
1.4. Effet de la margine sur l'environnement	6
1.4.1. Pollution des cours d'eau	7
1.4.2. Pollution de l'air	7
1.4.3. Pollution des sols	7
1.4.4. Pollution des réseaux d'assainissement	8
1.5. Traitement de la margine	8
1.5.1. Procédés thermiques	8
1.5.1.1. Evaporation naturelle	8
1.5.1.2. Evaporation forcée	8
1.5.1.3. Incinération	9
1.5.1.4. Séchage	9

1.5.2. Procédés physico-chimiques	9
1.5.2.1. Coagulation-floculation	9
1.5.2.2. Electrocoagulation et la biométhanisation	10
1.5.2.3. Procédés membranaires	10
1.5.2.4. L'oxydation avancée	10
1.5.2.5. Adsorption	11
1.5.3. Procédés biologiques	12
1.5.3.1. Traitement aérobie	12
1.5.3.2. Traitement anaérobie	12
1.6. Valorisation de la margine	12
1.6.1. Utilisation des margines comme fertilisant	13
1.6.2. Utilisation des margines en compostage	13
1.6.3. Utilisation des margines en alimentation animale	13
1.6.4. Utilisation des margines en production de biogaz	14
1.6.5. Production des protéines d'organismes unicellulaires (POU)	14
1.6.6. Production d'enzymes	14
1.6.7. Utilisation des margines en génie civil	14

Chapitre II : Procédé d'adsorption

2.1. Définition de l'adsorption	15
2.2. Types d'adsorption	16
2.3. Théorie de l'adsorption	16
2.4. Applications de l'adsorption	17
2.5. Isothermes d'adsorption	18
2.6. Paramètres influençant sur l'adsorption	20
2.6.1. Type de l'adsorbant	20

2.6.2. Nature de l'adsorbant	20
2.6.3. Nature et type de l'adsorbat	20
2.6.4. Nature du milieu	21
2.7. Adsorbants	21
2.7.1. Charbon actif	22
2.7.2. Zéolites	22
2.7.3. Alumines activées	22
2.7.4. Gels de silice	22
2.7.5. Argiles activées	23

Partie expérimentale

Chapitre III : Matériel et méthodes

3.1. Matériel	26
3.1.1. Margine d'olive	26
3.1.2. Matériau adsorbant	26
3.2. Méthodes	26
3.2.1. Prétraitement de la margine	26
3.2.2. Caractérisation de la margine	27
3.2.2.1. Potentiel hydrique pH	27
3.2.2.2. Conductivité électrique	27
3.2.2.3. Turbidité	27
3.2.2.4. Densité	28
3.2.2.5. Teneur en eau et en matières sèches	28
3.2.2.6. Teneur en cendres et en matières volatiles	29
3.2.2.7. Teneur en composés phénoliques	29
3.2.3. Synthèse et caractérisation de l'adsorbant	30

3.2.4. Méthode d'adsorption des composés phénoliques	34
--	----

Chapitre IV : Résultats et discussion

4.1. Caractérisation de l'adsorbant MgAl ₅₀₀	36
4.1.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)	36
4.1.2. Spectroscopie infrarouge (FTIR)	37
4.2. Caractérisation des margines étudiées	38
4.3. Résultats de l'étude d'adsorption des composés phénoliques	41
4.3.1. Effet de l'ajout du charbon actif et le temps de contact	41
4.3.2. Modélisation de la cinétique d'adsorption des composés phénoliques sur MgAl ₅₀₀	42
4.3.2.1. Modèle de pseudo-premier ordre	42
4.3.2.2. Modèle de second-ordre	43
4.3.3. Effet de la masse de l'adsorbant MgAl ₅₀₀	45
4.3.4. Effet du pH sur l'adsorption des composés phénoliques sur MgAl ₅₀₀	46
Conclusion générale	48

Références Bibliographiques

Résumés (Français, Anglais)

Liste des abréviations

DBO : Demande **B**iologique en **O**xygène

DCO : Demande **C**himique en **O**xygène

FTIR : Infrarouge à Transformée de **F**ourier (Version française)

HDLs : **H**ydroxydes **D**oubles **L**amellaires

ITAF : Institut **T**echnique de l'**A**rboriculture **F**ruitière et de la vigne

IUPAC : Union **I**nternationale de la **C**himie **P**ure et **A**ppliquée (Version française)

MEB : **M**icroscopie **E**lectronique à **B**alayage

MES : **M**atière **E**n **S**uspension

MS : **M**atière **S**èche

MV : **M**atière **V**olatile

N : **N**ormalité

NTU : **U**nité de **T**urbidité **N**éphélométrie (Version française)

pH : **P**otentiel d'**h**ydrogène

R (%) : **R**endement en pourcentage

UV-Visible : **U**ltraviolet-**V**isible

Liste des figures

Figure 1.1. Structure des composés phénoliques de la margine	4
Figure 2.1. Représentation schématique de l'adsorption	15
Figure 2.2. Schéma explicatif du phénomène de l'adsorption	17
Figure 2.3. Classification des isothermes d'adsorption selon l'IUPAC	18
Figure 3.1. Schéma montrant les différentes méthodes de synthèse des HDLs	30
Figure 3.2. Montage expérimental de préparation de l'HDL	32
Figure 3.3. Etapes de préparation de l'HDL	33
Figure 3.4. Montage de traitement de la margine par adsorption	34
Figure 4.1. Poudre de MgAl500 obtenue par co-précipitation	36
Figure 4.2. Image MEB de la poudre de MgAl500	36
Figure 4.3. Spectres infrarouges des deux HDLs	37
Figure 4.4. Courbe d'étalonnage de l'acide gallique	40
Figure 4.5. Effet du temps de contact sur la réduction des composés phénoliques par les trois adsorbants	41
Figure 4.6. Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique de pseudo premier ordre	43
Figure 4.7. Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique de pseudo second ordre	44
Figure 4.8. Effet de la masse de l'adsorbant MgAl500 sur le phénomène d'adsorption	46
Figure 4.9. Effet du pH sur le phénomène d'adsorption	47

Liste des tableaux

Tableau 4.1. Caractéristiques physico-chimiques des margines étudiées	38
Tableau 4.2. Paramètres cinétiques de l'adsorption des composés phénoliques sur l'adsorbant MgAl ₅₀₀	45



Introduction générale



Introduction générale

L'Algérie est l'un des grands pays méditerranéens doté d'un climat le plus opportun à la culture de l'olivier. L'oléiculture est la première richesse arboricole du pays et constitue une source de subsistance pour de nombreuses familles. Une fois pressée, la pulpe du fruit de l'olivier fournit de l'huile d'olive fort appréciée de par le monde pour ses qualités curatives et nutritives. Cependant, derrière cette prospérité se cache un défi de taille : la gestion des déchets générés par cette industrie florissante. L'extraction de l'huile d'olive se fait selon un processus de plusieurs étapes. Les résidus obtenus lors de cette opération se composent de deux sous-produits, les grignons en matière solide et les margines ou bien les eaux de végétation en matière liquide. Jusqu'à présent, ces déchets n'ont guère de valeur économique en Algérie.

Avec le développement du secteur oléicole, les systèmes d'extraction de l'huile d'olive traditionnels sont remplacés par des équipements modernes. Les systèmes en continu à trois phases utilisent des centrifugeuses pour la séparation de la pâte. Cette amélioration est moins coûteuse mais nécessite l'ajout d'une quantité importante d'eau, entre 80 et 100L/100kg d'olive, (Martinez-Garcia et al.2006). Cette technologie augmente non seulement la quantité d'huile pressée, mais également les résidus liquides obtenus.

Les margines, des émissions acides et polluantes en raison de leur teneur élevée en matières organiques notamment les composés phénoliques, représentent de graves risques de pollution pour l'environnement. En l'absence de méthodes de traitement appropriées, les propriétaires des moulins à huile abandonnent ces effluents non traités dans la nature. On les rejette fréquemment dans les égouts d'assainissement, dans des bassins d'évaporation ou directement sur le sol sans aucune surveillance. Cela a un effet néfaste sur l'environnement, avec le colmatage des sols, la pollution des eaux superficielles et souterraines et la production d'odeurs désagréables.

Ce sous-produit, qui est souvent considéré comme un déchet, représente en réalité une richesse insoupçonnée. Cependant, sa gestion pose de nombreux défis environnementaux, économiques et sanitaires. Notre objectif est de comprendre les défis associés à sa gestion et d'explorer les solutions innovantes qui permettent de le transformer en une ressource précieuse et durable.

Il existe différentes méthodes de traitement des margines à savoir : les méthodes physiques, chimiques, biologiques et les systèmes combinés. Toutefois, les méthodes mises au point jusqu'à présent demeurent très restreintes et leur coût est extrêmement élevé (Hamdi.1993a). Il est essentiel que les tendances actuelles visent à intégrer différentes technologies afin de traiter les margines à un coût abordable. Ainsi, il semble que le traitement

Introduction générale

de ces margines par adsorption soit la méthode la plus efficace en raison de la simplicité de sa mise en œuvre.

L'adsorption est un phénomène de surface impliquant la rétention de molécules appelées « adsorbats » à la surface de solides poreux appelés « adsorbants ». La récupération des composés phénoliques des huiles végétales par adsorption vise à augmenter leur valeur dans l'industrie alimentaire, la cosmétologie, la pharmacologie et d'autres industries. Les caractéristiques et propriétés de ces composés sont étudiées de manière intensive et leurs effets bénéfiques sur la santé humaine et la physiologie végétale sont reconnus.

Le présent travail vise à étudier la capacité d'un matériau argileux hydrotalcite comme adsorbant des composés phénoliques de la margine. Ce dernier est facile à synthétiser, bon marché, pouvant remplacer le charbon actif qui est un matériau coûteux et importé la plupart du temps.

Notre mémoire est composé de deux parties :

La première partie constitue la synthèse bibliographique qui contient deux chapitres. Dans le premier, nous présenterons des données sur les margines d'olive et leur valorisation. Nous nous pencherons également sur les avancées scientifiques et technologiques dans le domaine du traitement de ce déchet. Et nous mettrons en évidence des généralités sur le procédé de traitement utilisé qui est l'adsorption, comme deuxième chapitre.

La deuxième partie de ce travail est consacrée à la partie expérimentale. Elle est présentée sous forme de deux chapitres : dans le premier, sont décrits les matériaux et les méthodes utilisées pour le prétraitement et la caractérisation de la margine étudiée. Le second chapitre est réservé aux résultats obtenus lors de l'adsorption des composés phénoliques des margines par différents adsorbants, ainsi que leurs interprétations.

*Etude
bibliographique*

Chapitre I



Généralités sur la marge



L'industrie oléicole algérienne est satisfaisante, elle produit 36 mille tonnes d'huile d'olive par an (Institut Technique de l'Arboriculture Fruitière et de la vigne, 2013). Toutefois, aussi passionnante soit elle, cette activité n'est pas sans conséquences. À chaque campagne oléicole, les huileries actionnent les presses et rejettent en moyenne 250 mille tonnes de sous-produits très nocifs pour l'environnement (dont 150 mille tonnes de margines et 100 mille tonnes de grignons) selon (l'ITAF, 2013). En effet, les olives contiennent environ 20 % d'huile, 30 % de grignons et 50 % d'eau de végétation (Hamdi et al., 1992). Les margines sont composées de 40 à 50 % de l'eau végétale qui provient des olives et le reste provient de l'eau ajoutée lors du processus de trituration (Nefzaoui, 1991).

1.1. Définition de la margine

Les rejets liquides dénommés "les margines" sont générés par l'industrie oléicole et produits en grandes quantités. Appelées aussi eaux de végétation, elles sont obtenues lors de l'extraction de l'huile d'olive à partir de l'eau contenue dans le fruit et l'eau ajoutée au cours du broyage et des étapes de trituration.

De couleur brune rougeâtre à noire, ces rejets sont définis par un pH acide et une teneur très élevée en matière organique, en particulier les composés phénoliques qui contaminent l'environnement et leur odeur est assimilée à celle de l'huile d'olive.

La qualité et la quantité des margines dépendent de l'opération d'extraction d'huile d'olive. Elles sont aussi influencées par la variété d'olives, la saison de cueillette, le taux de maturation des fruits et les conditions climatiques (Ouabou et al., 2014) ; et par la durée de stockage des olives avant la trituration (Annaki et al., 1999b). On estime généralement qu'un kilogramme d'olive fournit de 1 à 1,5 litre de margines en fonction du système d'extraction utilisé (Achak et al., 2009).

1.2. Composition chimique des margines

En général, la composition chimique des margines est assez variable et dépend de plusieurs paramètres comme cités auparavant ; avec 84,83% à 94,83% d'eau (Tsiouplas et al., 2002), 3,5% à 15% de substances organiques (composés phénoliques, lipides, sucres, protéines, ...), 1,5 à 2 % de matières minérales, et 0,5 à 2% de sels minéraux (potassium, sodium, magnésium, ...) (Asses et al., 2009).

1.2.1. Composition minérale

Les margines contiennent des sels minéraux (Ranalli, 1991a). 80% de ces sels sont solubles (phosphates et chlorures) et 20% sont insolubles (carbonates et silicates). Les éléments les plus représentatifs sont le potassium (47%), les phosphates (14%) et le sodium (7%) (Fiestas Ros de Ursinos et al., 1992).

1.2.2. Composition organique

La matière organique de la margine comprend deux fractions :

- Une fraction soluble contient les sucres, les lipides, les protéines, les acides organiques et les composés phénoliques, ...etc.
- Une fraction insoluble constituée de pulpes d'olives.

Les études de caractérisation réalisées sur les margines par Hamdi (1993a) ont montré que la teneur des glucides varie entre 2 et 8 % du poids de la pulpe d'olive. La portion des acides organiques varie entre 0,5 et 1,5 % (Salvemini, 1985). La matière huileuse varie, selon le procédé d'extraction utilisé, entre 0,02 et 1 % (Fiestas Ros de Ursinos et al., 1992). L'acide oléique est l'acide gras le plus abondant avec un pourcentage de 65 % (Ranalli, 1991a).

1.2.2.1. Composés phénoliques de la margine

Les composés phénoliques de la margine sont très divers, leur structure cyclique est très variable et leur teneur varie entre 3 et 5 g/L (Fenice et al., 2003) et peut même dépasser les 9 g/L (Aissam et al., 2002). Ils sont issus de l'hydrolyse enzymatique des glucides et des esters de la pulpe d'olive au cours des différents procédés d'extraction de l'huile d'olive. Ces derniers sont considérés parmi les constituants les plus importants des margines. Ils sont responsables de leur pouvoir polluant mais, ils ont aussi l'avantage d'avoir des vertus thérapeutiques. Ils sont caractérisés par la présence de groupements phénoliques : un ou plusieurs cycles aromatiques (benzéniques) porteurs d'un ou plusieurs OH (figure 1.1). Les polyphénols sont souvent associés en structures complexes et sont solubles dans l'eau (hydrosolubles) et moins solubles dans l'huile, ce qui explique leur concentration élevée dans les margines (Ranalli, 1991a).

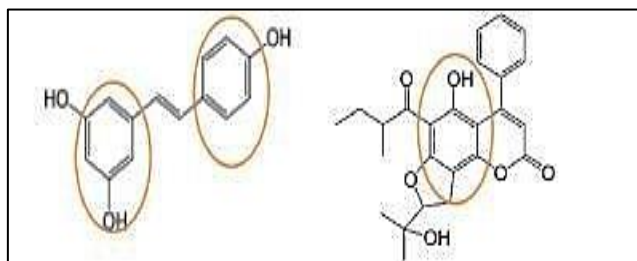


Figure 1.1. Structure des composés phénoliques de la margine

❖ Classification des composés phénoliques

Ils peuvent aller de molécules simples, comme les acides phénoliques, à des composés hautement polymérisés, comme les tanins et les lignines. Les composés phénoliques peuvent être classés selon la complexité, le degré et les liaisons possibles du squelette de base avec d'autres molécules en deux formes :

▪ Les formes les plus simples

- Les acides hydroxy-benzoïques (avec une formule de base de type C6-C1). Ils comportent les acides p-hydroxy benzoïque, protocatéchique, vanillique, syringique et l'acide gallique.
- Les acides hydroxy-cinnamiques (dont la structure de base est C6-C3). Ils comprennent les acides p-coumariques, caféique, férulique et l'acide sinapique.
- Et autres phénols simples comme la vanilline constituant majeur de l'arôme de la vanille et l'oleuropéine responsable de l'amertume de l'olive...

▪ Les formes condensées

Ces composés résultent principalement de la condensation de certaines des formes simples évoquées précédemment. On peut citer les tanins et les lignines et les anthocyanes.

❖ Valorisation des composés phénoliques

Les composés phénoliques sont des antioxydants et jouent un rôle important dans le métabolisme humain. Ils préviennent le développement des maladies cancérigènes dans l'organisme en inhibant les réactions oxydatives et empêchent la formation d'ADN anormal (Ross, 1999). L'acide caféique, l'acide férulique ainsi que l'hydroxytyrosol sont impliqués dans la protection contre les maladies cardiovasculaires (Viera et al., 1998).

En cosmétologie, ils permettent de lutter contre le vieillissement cutané en tant que molécule anti radicalaire et en tant que protecteur des protéines de la peau comme l'élastine et le collagène, grâce à leur propriété antioxydantes, leur capacité de chélater les métaux, leur pouvoir antiinflammatoire, leur effet anti microbien et leur intervention sur l'activité de nombreuses enzymes.

Les polyphénols ont la capacité d'influencer l'aspect des aliments et notamment leurs couleurs. Ils peuvent provoquer leur brunissement car leur auto-oxydation conduit à une coloration. Ils améliorent le goût et la conservation des produits grâce à leurs propriétés antioxydantes (Boudissa, 2012).

1.3. Caractéristiques physico-chimiques et microbiologiques des margines

L'effluent est un mélange hétérogène acide avec une valeur variante entre 4 et 5,5. Et sa faible valeur de pH est due à sa richesse en acides organiques (acides phénoliques, acide gras, etc.). Cette acidité élevée entrave toute épuration biologique de ces effluents (Capasso et al., 1992) ; (Aggelis et al., 2003).

La coloration brun rougeâtre de la margine est dû à l'état de dégradation des composés phénoliques et à la qualité des olives dont ils dérivent (Hamdi et al., 1993).

La salinité de la margine très élevée, causée par les ions potassium, chlorure, calcium et magnésium est due au salage pratiqué pour conserver les olives jusqu'à trituration. Elle est exprimée en conductivité électrique avec une valeur comprise entre 18 et 50 S/cm² (Levi-Minzi et al., 1992).

Les margines ont besoin d'un taux d'oxygène très élevé pour leur oxydation. En effet, la demande chimique en oxygène (DCO) des margines étudiées est de 200g/L et la demande biologique en oxygène (DBO) est de 100 g/L (Balice et al., 1990). Ces valeurs montrent que les margines peuvent engendrer une pollution très importante.

Les teneurs en matières sèches (MS) et en matières volatiles (MV) sont respectivement de 170 g/L et de 105 g/L. La valeur des matières en suspension (MES) varie entre 1 et 2 g/L (Fiestas, 1981) ; (Hamdi, 1993).

Les études microbiologiques effectuées dans la plupart des cas, ont confirmé l'absence totale de micro-organismes pathogènes. Donc ces effluents ne posent aucun problème du point de vue sanitaire. Seulement les levures et les moisissures qui sont capables de s'y développer (Aissam, 2003).

Les caractéristiques de la margine peuvent varier d'une station de trituration à une autre, selon le mode d'extraction utilisé et la quantité d'eau ajoutée lors de ce processus. Et aussi selon la variété des olives et leur stade de maturation... etc.

1.4. Effet des margines sur l'environnement

Les margines produites en grande quantité et rejetées directement dans l'environnement, sans aucun traitement préalable, est un problème majeur surtout pour les pays du bassin méditerranéen. En effet, ces rejets sont acides et peu dégradables à cause des substances organiques toxiques (phénols) qu'ils contiennent ; provoquant ainsi le premier impact visuel qui est le changement de coloration.

Avec leur forte demande chimique en oxygène (DCO) et demande biologique en oxygène (DBO) dont les valeurs peuvent atteindre 200 g/L et 100 g/L respectivement, les margines ont un pouvoir polluant très élevé.

1.4.1. Pollution des cours d'eau

Les margines déversées directement, ont une très forte charge en DCO et surtout en DBO. D'une part, celles-ci entraînent dans les milieux aquatiques, une diminution de la concentration en oxygène dissous ; car les composés phénoliques s'oxydent facilement par l'oxygène du milieu, ce qui rend l'environnement irrespirable avec une asphyxie de toute vie aquatique. Cet effet cause un déséquilibre de l'écosystème, empêche les eaux de s'autoépurer et la pollution peut s'étendre à des très longues distances. D'une autre part, la matière grasse présente dans ces rejets provoque la formation d'un film imperméable à la surface empêchant la pénétration de la lumière (réaction de photosynthèse) et d'oxygène causant ainsi la destruction totale de la faune et la flore aquatique et l'inhibition à la fois des micro-organismes et des plantes (Ben Sassi et al., 2006).

1.4.2. Pollution de l'air

Suite à la forte teneur en sels des margines, rejetées sur les terres ou dans les eaux naturelles, et à leur forte charge organique et à leur acidité ; celles-ci engendrent des phénomènes de fermentation et d'émission de plusieurs gaz, particulièrement le dioxyde de carbone, le méthane et le sulfure d'hydrogène (Niaounakis et al., 2004), citée dans (Aggoun-Arhab, 2016). Ces gaz sont accompagnés par des dégagements d'odeurs désagréables, même à grande distance.

1.4.3. Pollution des sols

Une fois épandues sur les sols, les margines non traitées diminuent la qualité et modifient les propriétés de ces derniers. Ces eaux possèdent un caractère visqueux qui entraîne la formation d'un dépôt huileux sur le sol et provoque en premier lieu son imperméabilisation puis son asphyxie. Leur forte acidité a aussi un impact négatif sur le sol et ses constituants. La microflore bactérienne du sol peut être détruite suite à l'acidification du milieu. Elles provoquent aussi la contamination de la nappe phréatique (Moreno et al., 1987) ; (Yesilada et al., 1995), cité dans (Achak et al., 2009). Les phénols contenus dans ces margines peuvent inhiber l'activité microbienne du sol (Mekki et al., 2007).

1.4.4. Pollution des réseaux d'assainissement

Ces rejets créent le blocage du réseau public et d'équipement d'assainissement (corrosion, diminution de débits). Les huiles et graisses des margines déversées dans un réseau d'égout se fixent sur les parois des canalisations et forment ainsi une couche graisseuse qui réduit à long terme la capacité du réseau. L'acidité des margines attaque et dégrade le béton et les parties métalliques et ces effluents forment avec le calcaire de gros blocs de pierres, donnant des agrégats qui provoquent des blocages au niveau des canalisations (Amrani et al., 2014).

1.5. Traitement de la margine

Le traitement des margines constitue un problème complexe vue la quantité des substances chimiques qu'elles contiennent. Plusieurs procédés ont été proposés à partir des recherches en laboratoire mais très peu ont été matérialisées dans de véritables usines. Les procédés de traitement envisageables pour l'élimination de la charge polluante des margines peuvent être classés selon trois catégories, et peuvent être utilisés seuls ou combinés (Achak et al., 2008) :

1.5.1. Procédés thermiques

Concernant les traitements thermiques, seuls quelques procédés utilisant les grignons comme source d'énergie ont été appliqués à l'échelle industrielle tels que :

1.5.1.1. Evaporation naturelle

Elle reste la technique la plus utilisée en raison de sa simplicité (Hamdi, 1993) et de son faible coût. Cette technique consiste à stocker les margines dans des bassins de faibles profondeurs. Elles sont ensuite séchées plusieurs semaines ou mois selon les conditions climatiques. Mais elle dépend des conditions climatiques, doit être appliquée loin des zones peuplées car elle dégage des odeurs fétides, et nécessite la disposition de surfaces suffisantes.

1.5.1.2. Evaporation forcée

L'évaporation forcée est une technologie qui permet d'introduire des panneaux évaporateurs dans les bassins de stockage des margines. Cette installation permet de faciliter l'évaporation de la phase aqueuse des margines donc améliorer les rendements et à l'avantage d'utiliser une surface réduite des bassins d'évaporation (Fiestas Ros de Ursinos et al., 1992).

1.5.1.3. Incinération

L'incinération est une technique coûteuse et complexe qui permet d'évaporer d'abord la phase aqueuse des margines et de brûler ensuite les matières organiques. L'énergie nécessaire à ce système est obtenue par combustion de grignons (Ranalli, 1991b). Un système d'incinération a été conçu en 1981 en Italie impliquant la construction d'une usine modulaire pour traiter les margines (Baccioni, 1981) citée par (Aissam, 2003).

1.5.1.4. Séchage

Le séchage est une technique de traitement décrite par (Ranalli, 1991b). Elle consiste en un séchoir rotatif à axe horizontal qui utilise les noyaux broyés ou les grignons asséchés comme combustible. Le séchage est assuré par les fumées issues de la chambre de combustion. A l'aide d'un ventilateur, ces fumées sont dépoussiérées dans un cyclone puis refoulées vers une cheminée. L'ensemble est séché à environ 100°C. Ce traitement apporte une élévation d'environ 1% de la teneur en huile.

Ce procédé a été également amélioré par d'autres techniques, notamment l'addition de carbonate de sodium (Na_2CO_3) à 6% au mélange (margines + grignons) suivi d'un séchage à fond et d'une extraction de l'huile par l'hexane (Vaccarino et al., 1986).

1.5.2. Procédés physico-chimiques

Plusieurs technologies physico-chimiques connues ont déjà fait leurs preuves dans le domaine du traitement de ces effluents. Parmi celles-ci, figure :

1.5.2.1. Coagulation-floculation

La technique de coagulation-floculation avec différents coagulants chimiques (sulfate d'aluminium, chlorure ferrique, sulfate ferrique, chaux, etc.) est basée sur la déstabilisation des particules en suspension par l'injection et la dispersion rapide de produits chimiques afin de favoriser leur agglomération et de permettre leur décantation.

Les essais de traitement par coagulation-floculation permettent de débarrasser les margines brutes de leurs matières en suspension et de diminuer leur charge organique en DCO et en polyphénols. La coagulation par la chaux a donné une réduction de la DCO de 40 à 50% (Mendia et al., 1964) ; (Beccari et al., 1999).

Cependant, ce traitement reste un simple transfert de la pollution de l'état soluble à l'état boueux.

1.5.2.2. Electrocoagulation et la biométhanisation

C'est un procédé couplé entre l'électrocoagulation et la biométhanisation (Benyahia et al., 2003). Dans un premier lieu, la margine est séparée en boues et en liquides biodégradables. Les polyphénols et certains autres produits toxiques (métaux lourds) sont éliminés afin d'éviter le ralentissement des bactéries. Dans un second lieu, ces liquides sont acheminés vers le biométhaniseur qui transformera la matière organique en substances chimiques diverses en condition d'anaérobie et sous l'action de bactéries présentes dans le milieu. Ce processus permet la formation de biogaz.

1.5.2.3. Procédés membranaires

Les procédés membranaires sont des procédés qui permettent de séparer des constituants d'un mélange à l'aide d'une membrane. Différents potentiels peuvent être appliqués pour faire passer le mélange à travers la membrane : une différence de pression, de potentiel électrique ou de concentration.

L'ultrafiltration permet la rétention des macromolécules de masse moléculaire supérieure à 500 g/mol. La séparation se fait sous l'effet d'un gradient de pression de 3 à 10 bars. Le traitement des margines diluées par l'ultrafiltration a été proposé par (Dhaouadi et al., 2008) en utilisant un bioréacteur équipé d'une membrane. Ce traitement produit un liquide clair et vierge de tout pathogène, une réduction de la DCO et des solides en suspension présents dans les eaux (Zawlotzki, 2004).

L'osmose inverse fonctionne à l'opposé du principe de l'osmose normale. La tendance naturelle de l'eau, contenant des solutés dissous, à s'écouler à travers une membrane de faible à forte concentration de soluté. Elle permet donc la séparation d'une solution en deux phases : l'une concentrée et l'autre diluée sous une pression allant jusqu'à 80 bars. Les margines obtenues par ce traitement étaient incolores (Ranalli, 1991a).

1.5.2.4. L'oxydation avancée

Parmi les procédés de traitement de la margine par l'oxydation avancée, on peut citer l'ozonation, le procédé électrochimique et le procédé Fenton.

L'ozonation est un procédé d'oxydation qui utilise l'ozone (O₃) comme oxydant. Malgré le fort pouvoir oxydant de ce dernier, néanmoins, il est incapable d'oxyder complètement la charge organique des margines. Plusieurs études (Andreozzi et al., 1999) ; (Mantzavinos et al., 2005), ont montré que les taux de réduction de la DCO durant l'ozonation, même dans les conditions les plus favorables, ne dépassent pas 20 à 30%. De ce fait, l'ozonation peut être utilisée comme un prétraitement.

Différents types d'anode ont été utilisées pour le traitement des margines par le procédé électrochimique comme : Titane-Tantale- Platine-Iridium (Ti-Ta-Pt-Ir) (Giannes et al., 2003) ; (Gotsi et al., 2005), Titane-Platine (Ti-Pt) (Israilides et al., 1997), des électrodes spéciales parallèles d'aluminium (Adhoum et al., 2004), une anode plate parallèle à base du mélange d'oxydes de Titane et Ruthénium (Panizza et al., 2006). (Cañizares et al., 2007), ont étudié l'oxydation par une anode en diamant. Une minéralisation complète de la DCO a été atteinte.

Le procédé Fenton est une technique simple qui donne de meilleurs résultats d'élimination des composés phénoliques et de la DCO des margines en des temps très courts quand il est assisté par les microondes ou par les ultrasons (Iboukhoulef, 2014). (Rivas et al., 2001), ont montré que, pour un excès de peroxyde d'hydrogène, le maximum de réduction de la DCO et du carbone total après 24h, était respectivement, de 70 et 55%. L'étude de (Cañizares et al., 2007), a mis en évidence que, le meilleur taux d'élimination de la DCO est de 70% pour une concentration en H_2O_2 supérieure à 25 Kg/m^3 .

Le traitement combiné : Fenton-Electrochimique (électrode en diamant) a permis une minéralisation complète de la charge organique (Iboukhoulef, 2014).

1.5.2.5. Adsorption

L'adsorption est une technique qui consiste en la fixation des molécules de gaz ou de liquides sur la surface d'un solide. Le traitement des margines par adsorption est une technique très employée en raison de sa facilité de mise en œuvre. L'efficacité du processus d'adsorption dépend des propriétés de l'adsorbant telles que sa surface de contact, la distribution de ses pores, la nature et la distribution de ses groupes fonctionnels et sa polarité ainsi que des paramètres utilisés lors du processus d'adsorption (température, pH, temps de contact...etc.) (Volesky, 2007).

L'adsorbant le plus communément utilisé pour éliminer les polluants organiques des eaux résiduaires est le charbon actif. (Galiatsatou et al., 2002), ont effectué une étude où le taux d'élimination des composés phénoliques par adsorption sur charbon actif était de l'ordre de 73% après 8h de traitement. Le taux de réduction de la DCO ne dépassait pas 34% après 5h.

Cependant, cet adsorbant est relativement cher. Alors, (Al-Malah et al., 2000), ont montré que le processus d'adsorption peut se faire sur des argiles activées (bentonite jordanienne). Les pourcentages d'élimination des polyphénols et de la DCO sont respectivement de l'ordre de 81% et 71% après 4 heures de traitement. La réalisation de ce procédé à grande échelle rencontre plusieurs difficultés, vu la quantité d'argile utilisée.

1.5.3. Procédés biologiques

Les procédés biologiques sont basés sur le principe de la décomposition de la matière par les micro-organismes. La décomposition biologique est une méthode saine, efficace et moins coûteuse pour la réduction des polluants (Hamdi, 1993a). Deux types de traitements sont mis en évidence à savoir : le traitement aérobie et anaérobie.

1.5.3.1. Traitement aérobie

Les margines étant très chargées en matière organique, El Hajouji et al., (2007) ont recommandé de les diluer avec de l'eau, avant de les traiter par voie aérobie. Ces effluents peuvent même être dilués jusqu'à 70 fois. Plusieurs études ont été menées en utilisant des souches de microorganismes telles que les basidiomycètes (Dias Albino et al., 2004) ; (Fountoulakis et al., 2002), en raison de leur grand pouvoir de dégrader les composés phénoliques. Et les *Aspergillus Niger* par Hamdi et al., (1991b) afin de réduire l'effet inhibiteur des margines vis-à-vis des bactéries méthanogènes. Des taux d'abattement de 60% et de 58% pour la DCO et les composés phénoliques ont été enregistrés respectivement. Ces abattements sont très variables et varient en fonction de la performance des souches sélectionnées. Les margines prétraitées subissent ensuite une digestion anaérobie. L'inconvénient de cette méthode est la consommation excessive d'oxygène.

1.5.3.2. Traitement anaérobie

Ce type de traitement consiste en l'épuration en phase anaérobie (pas de présence d'oxygène) de la margine. Le procédé s'accompagne d'un dégagement de gaz carbonique, du méthane et de l'obtention d'une eau pratiquement propre. Il permet aussi de limiter les dégagements de mauvaises odeurs et la production des boues. Le traitement anaérobie suivi d'un traitement aérobie permet la réduction de la DCO à 94% (Centre d'Activités Régionales pour la Production Propre, 2000).

Les traitements biologiques classiques aérobie ou anaérobie s'avèrent très difficiles en raison des teneurs élevées des margines en matières en suspension et en substances organiques comme les polyphénols, les sucres, les acides organiques ...etc.

1.6. Valorisation de la margine

Les margines sont riches en éléments nutritifs organiques et minéraux. Elles peuvent être valorisées et employées pour la production de certains composants de valeur. Des études ont été conduites par plusieurs chercheurs dans le but de développer différentes applications de valorisations de margines en vue de limiter leur effet polluant telles que :

1.6.1. Utilisation des margines comme fertilisant

Des expérimentations menées avec des doses d'apport conforme aux règles de fertilisation, ont toutes montré l'effet favorable des margines sur la fertilité des sols, car elles ne contiennent pas de métaux lourds et de microorganismes pathogènes.

Les margines peuvent être utilisées dans l'irrigation en raison de leur richesse en eau et en minéraux nutritifs (Fiestas Ros de Ursinos., 1986). Elles peuvent être une source de fertilisation potentielle en particulier pour les sols sableux, grâce à leur concentration très élevée en potassium et en matière organique qui permet le développement de la microflore afin d'améliorer les propriétés physico-chimiques du sol (Yaakoubi et al., 2009).

Cependant, l'utilisation de la margine comme fertilisant génère une acidité et une salinité élevée, une accumulation des lipides et des acides organiques (Yaakoubi et al., 2009).

1.6.2. Utilisation des margines en compostage

Le compostage est l'une des techniques de recyclage et de transformation des margines en fertilisant. Ces dernières sont adsorbées sur un substrat solide avant d'être utilisé comme un compost (Yaakoubi et al., 2009). Cette technique consiste à ajouter aux margines toutes sortes de résidus secs, agricoles ou forestiers, et le mélange subit une fermentation aérobie-anaérobie.

Le produit ainsi obtenu est utilisé comme engrais. L'avantage du compost formé à partir des margines est l'absence des microorganismes pathogènes avec des concentrations élevées en phosphore et en potassium contrairement aux résidus solides urbains (Sierra et al., 2007).

1.6.3. Utilisation des margines en alimentation animale

Les margines ont été utilisées directement comme eau de boisson pour le bétail dans la station expérimentale des huiles et des graisses alimentaires de Milan. Ces eaux ont été proposées à la place de l'eau potable aux volailles (Fedeli et al., 1981). Cependant, cette pratique n'est pas sans risque. A cause des taux élevés en sodium et en composés phénoliques, elle peut engendrer un effet antitrypsique, responsable de l'apparition des diarrhées chez les ruminants. Salvemini (1985) et Chimi (1997) ont montré que l'ajout de protéines à l'aliment de bétail semble remédier au problème de diarrhées en réduisant l'effet inhibiteur des composés phénoliques. Un sensible abaissement du taux de mortalité a été constaté, ainsi que les coûts de production.

1.6.4. Utilisation des margines en production de biogaz

Le processus de traitement de la margine par voie anaérobie permet de transformer environ 80% des substances organiques en biogaz (dont la teneur en méthane est de l'ordre de 65 à 70%). Ce biogaz peut aussi être utilisé pour produire de l'énergie (Nefzaoui, 1987).

1.6.5. Production des protéines d'organismes unicellulaires (POU)

Les margines sont très riches en matière organique, ce qui leur permet d'être un substrat nutritif pour la production des POU. (Yazcioglu et al., 1978) ont prouvé que de nombreux micro-organismes donnent des taux en protéines non négligeables sur les margines.

1.6.6. Production d'enzymes

Les margines sont des milieux favorables, en utilisant des micro-organismes, pour la production d'enzymes, comme les lipases microbiennes, les laccases et les pectinases (D'Annibale et al., 2006). (Kahraman et al., 2001) ont étudié la production de l'enzyme laccase par la culture de deux champignons *Coriolus Versicolor* et *Funalia Trogii* sur les margines. Ils ont montré que l'addition des tiges du coton augmente significativement l'activité laccase (phénol oxydase). Des lipases ont été également obtenues à partir de souche *Yarrowialipolytica* (Goncalves et al., 2010). Par ailleurs, (Paz et al., 2020) ont utilisé ces effluents pour la croissance des souches de *Bacillus Aryabhatti* Ba03.

1.6.7. Utilisation des margines en génie civil

Les méthodes d'épuration des margines sont coûteuses. Les chercheurs de l'Ecole Nationale des Ingénieurs de Tunisie ont remédié partiellement à ce problème, en proposant de stabiliser les pistes agricoles ou de fabriquer des briques en remplacement du ciment et de la chaux. En effet, le traitement des sols avec les margines diminue leur perméabilité et augmente leur caractéristiques physiques et chimiques surtout après traitement à la chaleur. La fabrication des briques non cuites en substitution aux briques cuites classiques a été essayée en utilisant différents types de liants (ciment, asphalte, paille, margines). En tenant compte du rapport qualité/prix du produit obtenu, les margines constituent le meilleur produit (Nefzaoui, 1991).

Chapitre II



Généralités sur le procédé d'adsorption



L'adsorption joue un rôle essentiel dans de nombreux domaines scientifiques et industriels en raison de ses propriétés uniques et de sa large gamme d'applications. Historiquement, le concept d'adsorption a été utilisé dès l'antiquité où les propriétés adsorbantes des argiles ou du charbon étaient déjà connues, pour la purification d'huiles ou la désalinisation d'eau. Ce n'est qu'en 1881 que le terme « adsorption » va être introduit par le physicien allemand Heinrich Kayser (Rouquerol et al., 1998). Depuis lors, de nombreux chercheurs ont contribué à la compréhension et à l'application de ce phénomène. L'adsorption, particulièrement par le charbon actif est devenue une technique très utilisée pour la purification des eaux usées et pour d'autres problèmes environnementaux.

2.1. Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique de surface ; au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide) adhèrent à une surface d'un solide. Les atomes qui forment la surface de ce solide, sont soumis à des forces asymétriques créant un champ attractif qui attire les molécules du fluide proches de cette surface. La phase constituée des molécules adsorbées est appelée « adsorbat » ou plus couramment « soluté » afin d'éviter toute confusion avec l'adsorbant et le solide est nommé « adsorbant ». La surface du solide comprend les surfaces externes et internes résultant du réseau de pores et de cavités au sein de l'adsorbant (Robel, 1989).

Cette technique est utilisée pour éliminer des molécules indésirables dispersées dans le fluide. Les composés peuvent être séparés des mélanges en fonction de leur affinité pour les adsorbants. Cela s'avère particulièrement bénéfique pour la purification de l'eau, la séparation de gaz et pour d'autres méthodes de purification (Futura science).

De plus, l'adsorption est un processus spontané et se produit dès qu'une surface solide est mise en contact avec un gaz ou un liquide. La désorption est le phénomène inverse de l'adsorption. Ce sont les molécules adsorbées qui se détachent de la surface du solide.

La figure 2.1 montre schématiquement le phénomène d'adsorption.

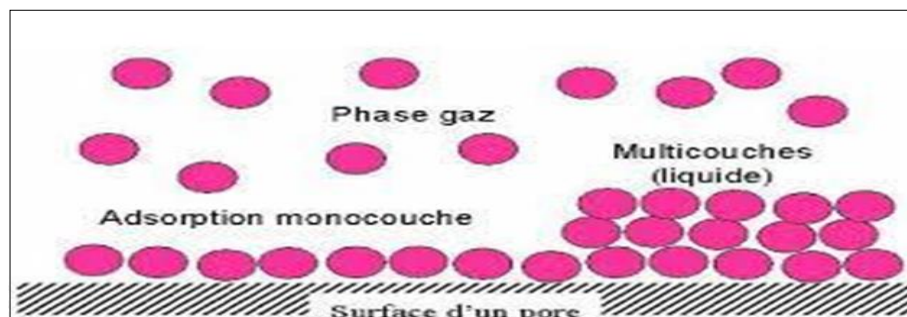


Figure 2.1. Représentation schématique de l'adsorption (Browning D R, 1974)

2.2. Types d'adsorption

Il existe deux types de processus d'adsorption, selon la nature des forces mises en jeu : l'adsorption physique ou physisorption et l'adsorption chimique ou chimisorption.

Dans le cas de l'adsorption physique, la fixation des molécules d'adsorbat sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement grâce aux forces d'attraction intermoléculaires de type Van der Waals et aux forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. La physisorption se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible mais peu spécifique. Ce type d'adsorption est rapide et généralement limité par la diffusion des molécules. Elle peut avoir lieu en monocouche et en multicouches. La force des interactions mises en jeu peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 KJ/mole est considérée comme faible : les liaisons ainsi formées peuvent être rompues facilement et la désorption peut donc être totale (Bounif, 2017) ; (Creangă, 2007).

Dans le cas de l'adsorption chimique, le processus résulte d'une réaction chimique avec formation de liaisons covalentes entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant. L'énergie de liaison est beaucoup plus forte que dans le cas de l'adsorption physique avec une énergie supérieure à 100 KJ/mole, ce qui rend le processus beaucoup moins réversible et même parfois irréversible. Ce type d'adsorption se développe à haute température et ne permet la fixation des molécules qu'en monocouche.

En effet, contrairement à la physisorption, la chimisorption est monomoléculaire à cause des liaisons de valence entre les molécules d'adsorbat et les sites actifs de surface de l'adsorbant, excluant ainsi la possibilité d'adsorption d'autres couches. Elle est spécifique des fonctions compatibles adsorbat/adsorbant et se caractérise par des vitesses d'adsorption lentes et une désorption difficile (Bendjedou et al., 2020).

2.3. Théorie de l'adsorption

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de matière a lieu de la phase fluide vers les sites actifs de l'adsorbant. Ce processus se produit principalement en trois étapes, qu'on peut définir comme suit :

- Diffusion externe : étape très rapide qui correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide ou gazeuse) au sein de la solution à la surface externe de l'adsorbant. Le transfert de matière dépend de l'écoulement du liquide sur la surface de l'adsorbant.
- Diffusion interne : les molécules du liquide pénètrent à l'intérieur des pores, de manière lente. La diffusion dépend du gradient de concentration du soluté.

- Diffusion de surface : étape rapide qui correspond à la fixation des particules à la surface des pores (sites actifs) de l'adsorbant.
- Adsorption sur les sites actifs : qui se fait au niveau de la surface interne de l'adsorbant.

La figure 2.2 décrit de manière simplifiée le transport d'un adsorbat au sein d'un grain de solide, où il est effectivement retenu.

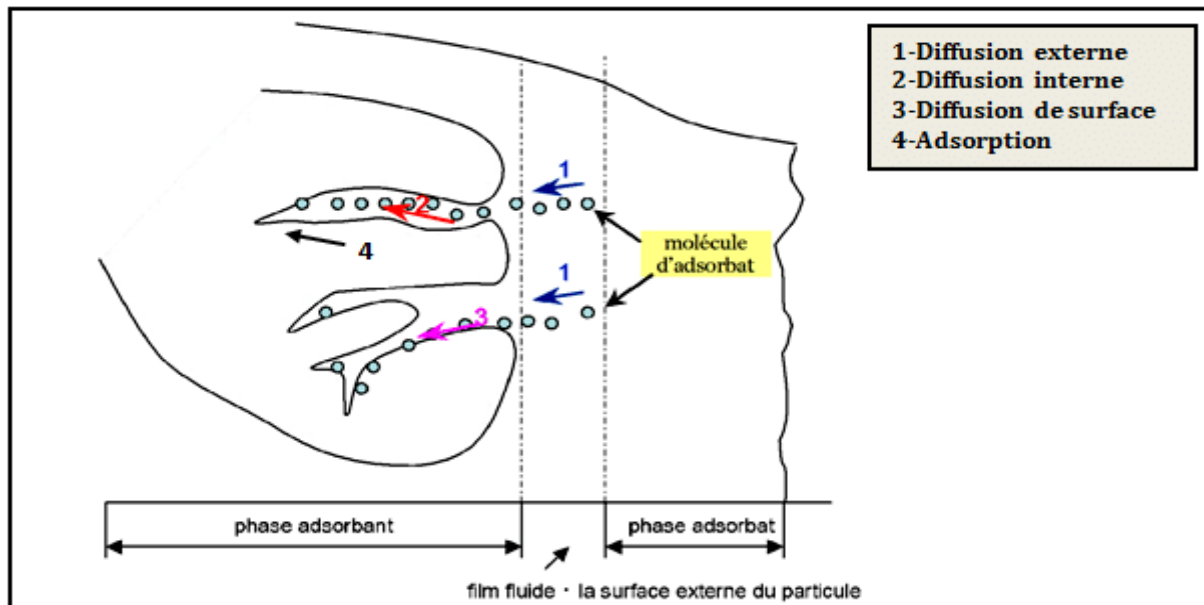


Figure 2.2. Schéma explicatif du phénomène de l'adsorption (Creanga, 2007)

1- Diffusion externe ; 2- Diffusion interne ; 3- Fixation en surface ; 4- Adsorption.

2.4. Applications de l'adsorption

L'adsorption offre toute une gamme de possibilité de résolution des problèmes spécifiques à chaque type d'industrie et autres problèmes environnementaux. En pratique, elle est utilisée dans les domaines suivants :

- Catalyse chimique,
- Traitement des huiles,
- Traitement des gaz,
- Industrie (textile, froid, détergents, ...),
- Décoloration des liquides,
- Traitement des eaux,
- Traitement d'air chargé en composés organiques volatils COV,
- Raffinage des produits pétroliers,
- Récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation,
- Analyses chromatographiques.

2.5. Isothermes d'adsorption

Le phénomène d'adsorption est généralement représenté par une courbe dite « isotherme d'adsorption ». Cette dernière représente la quantité d'adsorbat retenue par unité de masse ou de volume d'adsorbant en fonction de la concentration de l'adsorbat, à l'équilibre et à une température constante. La quantité adsorbée à l'équilibre peut s'exprimer en différentes unités, on utilise principalement dans le cas d'adsorption en phase aqueuse le mg/g. L'allure de la courbe d'isotherme d'adsorption varie selon le couple adsorbat-adsorbant (Hamoud et al., 2020).

Selon la classification de l'IUPAC, les isothermes d'adsorption-désorption comportent six types (figure 2.3). L'adsorption a lieu à une température fixe et la quantité adsorbée est représentée en fonction de la pression d'équilibre d'adsorption P/P_0 où P_0 est la pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de l'expérience.

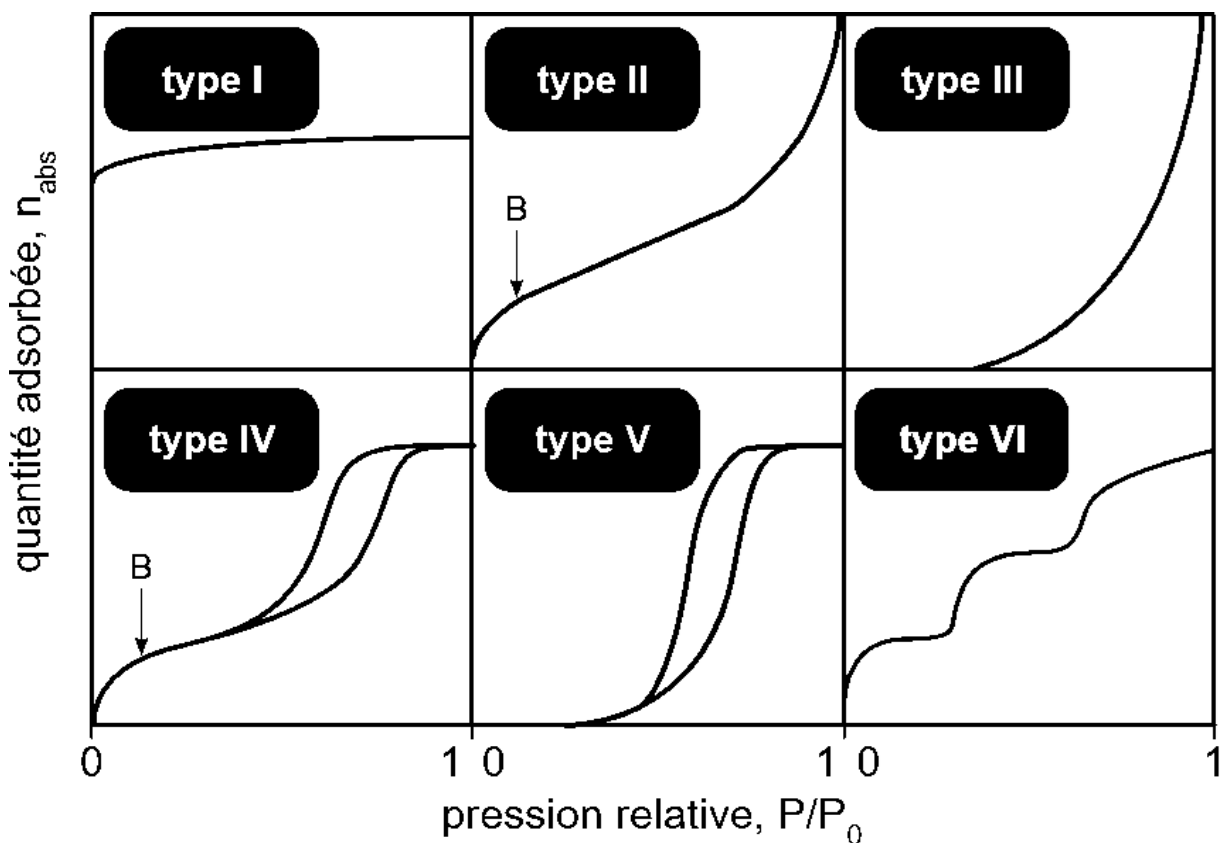


Figure 2.3. Classification des isothermes d'adsorption selon l'IUPAC

❖ Type 1

L'isotherme de type 1 correspond à un matériau microporeux, c'est-à-dire des pores de diamètres inférieurs à 2,5 nm, possédant une petite surface externe. Les isothermes de ce type sont réversibles ; il n'y a donc pas d'hystérèse. Elles sont caractérisées par une augmentation rapide de la quantité adsorbée dans le domaine des faibles pressions d'équilibre suivi par un

palier approximativement horizontal jusqu'à la pression de vapeur saturante. La quantité adsorbée correspondant au palier est la quantité nécessaire pour former une couche monomoléculaire complète sur la surface du solide, souvent décrit par une isotherme de Langmuir.

❖ Type 2

Les isothermes de type 2 sont les plus couramment rencontrées ; elles décrivent la variation progressive de l'épaisseur de la couche adsorbée sur des matériaux non poreux ou macroporeux (pores supérieurs à 50 nm). Le point B, qui marque le coude sur l'isotherme, indique le commencement de la partie linéaire, qui correspond au recouvrement complet de la monocouche et au début du remplissage en multicouche.

❖ Type 3

Les isothermes de type 3 sont aussi obtenues avec des adsorbants non poreux ou macroporeux. Elles sont caractérisées par de faibles interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant et par de fortes interactions entre molécules adsorbées. Elles indiquent la formation de multicouches dès le début de l'adsorption, et avant même le recouvrement total de la surface.

Ce qui veut dire que l'adsorption s'effectue sur des sites préférentiels où les forces d'attractions sont les plus intenses. L'adsorption devient plus facile sur la première couche adsorbée que sur la surface. Ce type d'isothermes est rarement rencontré.

❖ Type 4

Les isothermes de types 4 sont associées aux adsorbants mésoporeux ayant des pores de diamètre inférieur et égale à 4 nm, avec un phénomène de condensation capillaire dans les pores. Elles ont la particularité de présenter des hystérèses qui se manifestent lorsque les pressions d'équilibre sont différentes lors de l'adsorption et la désorption (la désorption dans le pore plein commence à une pression inférieure à celle correspondant à son remplissage). Quand les interactions entre les molécules d'adsorbat et la surface de l'adsorbant sont plus fortes que celles entre molécules d'adsorbat, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à être occupés que lorsque la première couche est totalement saturée.

❖ Type 5

Cette isotherme est similaire à l'isotherme de type 3 aux faibles pressions c'est à dire que la multicouche démarre bien avant que la monocouche ne soit totalement réalisée. Ces isothermes sont caractérisées par le remplissage de mésopores et la condensation capillaire dans

les pores, ainsi que par de faibles interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat avec présence d'hystérésis. C'est une isotherme très rare, caractéristique des adsorbants mésoporeux.

❖ Type 6

L'isotherme de type 6 en « marches » est très rare et réversible : elle ne se rencontre que pour des surfaces très homogènes (c'est-à-dire famille de sites d'adsorption homogènes en termes d'énergie). L'adsorption s'effectue couche par couche, ce qui se traduit sur la courbe par une succession de marches sur le tracé de l'isotherme. La hauteur des marches représente la capacité d'adsorption de chacune des couches.

2.6. Paramètres influençant sur l'adsorption

L'équilibre d'adsorption dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont :

2.6.1. Type de l'adsorbant

Le type d'adsorbant est caractérisé par :

- Le volume total de ses pores
- La densité et la nature du groupe fonctionnel qui se trouve à sa surface.
- Sa masse : la quantité d'adsorbat fixée à la surface de l'adsorbant est liée à la masse et à la granulométrie de l'adsorbant. Plus la granulométrie des particules est fine plus la surface spécifique augmente et plus la quantité adsorbée augmente (Haneche, 2016).
- La distribution et la taille de ses pores : il faut que le diamètre des pores soit supérieur à la taille de la molécule pour que celle-ci puisse diffuser rapidement dans le volume poreux et atteindre le site d'adsorption.

2.6.2. Nature de l'adsorbant

Généralement, les solides polaires adsorbent d'autres corps polaires. Et les solides non polaires, tel que le charbon, adsorbent des substances non polaires.

2.6.3. Nature et type de l'adsorbat

L'adsorbat est souvent caractérisé par :

- Sa polarité : un soluté polaire aura plus d'affinité pour le solvant ou pour l'adsorbant polaire.
- Sa surface spécifique.
- Sa taille moléculaire : un haut poids moléculaire réduit la diffusion et par conséquent la fixation de l'adsorbat.
- La nature des groupements fonctionnels (acides ou basiques).

2.6.4. Nature du milieu

- pH : lors de l'adsorption, la valeur du pH influe à la fois sur la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat ainsi que sur le mécanisme d'adsorption. Ce facteur dépend de l'origine de l'adsorbat et du procédé de son traitement (coagulation, floculation, oxydation...). Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats s'obtiennent à des valeurs de pH faibles (Masschelein, 1996).
- Température du milieu : généralement, l'adsorption est un processus exothermique (qui dégage de la chaleur). Il s'effectue à basses températures, ce qui favorise l'adsorption. (Moreau, 2003).
- La vitesse d'agitation du milieu réactionnel : l'agitation influe sur la distribution des molécules du soluté dans la solution. Elle permet une bonne homogénéité entre l'adsorbat et l'adsorbant de façon à atteindre plus rapidement l'état d'équilibre (Khoualene et al., 2015).
- Le temps de contact entre l'adsorbat et l'adsorbant : il est nécessaire de déterminer un temps d'équilibre, en faisant une étude de l'adsorption des substances sur l'adsorbant en fonction du temps.

2.7. Adsorbants

Les adsorbants sont des substances solides utilisées pour éliminer les contaminants d'un liquide ou d'un gaz qui peuvent nuire à l'environnement. Ils ont une structure microporeuse qui leur confère une très grande surface active de masse. Ils sont employés tels quels ou après un traitement d'activation ayant pour but d'augmenter leur porosité. Le choix de l'adsorbant à utiliser dans une étude est parfois difficile car ce dernier doit avoir certaines propriétés telles que :

- Présenter une surface spécifique assez importante.
- Avoir une grande capacité d'adsorption.
- Être disponible et bon marché.
- Avoir une possibilité de régénération.

Il existe une variété importante d'adsorbants utilisée dans les techniques d'adsorption, mais on peut citer cinq grands types d'adsorbants. Il s'agit des plus utilisés : les charbons actifs, les zéolithes, les alumines, les gels de silice et les argiles activées (Veravong, 2008).

2.7.1. Charbon actif

Le charbon actif est l'adsorbant le plus utilisé dans l'industrie pour sa grande capacité d'adsorption. C'est un matériau constitué de matière carbonisée à structure poreuse (Heidarinejad et al., 2020). La fabrication du charbon actif se fait par carbonisation, suivie d'une activation physique ou chimique. Son pouvoir adsorbant très important est dû à sa porosité et sa surface spécifique (qui en générale, est supérieure à 1000 m²/g) bien développées. Les caractéristiques du charbon actif varient en fonction des matériaux de base, de la méthode d'activation et de la densité. Les formes du charbon actif les plus utilisées sont les charbons en grains, en poudre, ou en fibres (Omar, 2018).

2.7.2. Zéolithes

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallins poreux, résultant d'un assemblage tétraédrique d'oxydes de silicium et d'aluminium. Cette structure cristalline crée des pores de tailles uniformes. Ce qui distingue les zéolites des autres adsorbants. Elles possèdent notamment une surface spécifique de l'ordre de 800 m²/g. Il existe environ 230 types de zéolithes possédant chacune une structure cristallographique spécifique et des propriétés d'adsorption différentes. Une faible partie seulement est à l'état naturel, les autres sont synthétisés (Yahiaoui, 2012).

2.7.3. Alumines activées

L'alumine activée est le nom technique associé à l'hydroxyde d'aluminium correctement déshydraté et donc définie comme « activée ». Ce produit se présente sous forme de perles blanches et est utilisé pour diverses applications. Il est composé de groupements Al-OH. C'est un matériau amorphe, hydrophile et moyennement polaire (Moreau, 2003). Sa surface spécifique est de l'ordre de 300 à 400 m²/g.

2.7.4. Gels de silice

Le gel de silice est un polymère d'acide silicique préparé par hydrolyse d'une solution de silicate de sodium avec un acide ou à partir d'un sol de silice (suspension dans un liquide) (Peralta, 2011). Les groupements Si-OH en surface, qui conduisent à des liaisons hydrogènes, sont responsables de la forte polarité du gel de silice. Il existe deux types : les microporeux, assez hydrophiles, qui possèdent une surface spécifique comprise entre 600 et 800 m²/g et les macroporeux, versatiles, avec une surface spécifique variant entre 300 et 400 m²/g (Moreau, 2003).

2.7.5. Argiles activées

Les argiles activées sont des matériaux poreux utilisés dans divers domaines, notamment en purification de l'eau pour éliminer les contaminants, en médecine pour la détoxification (absorber les toxines), en cosmétique pour la purification de la peau, et en industrie pour le raffinage de produits chimiques, dans la construction, la céramique industrielle et artisanale, l'industrie pharmaceutique, la poterie et dans diverses autres applications. Leur structure poreuse leur permet d'adsorber efficacement des matières colorées, des substances indésirables et d'autres impuretés présentes dans des solutions et des huiles (Babaki et al, 2008).

Les argiles ou roches argileuses se considèrent parmi les matériaux inorganiques les plus abondants. Elles sont un mélange de minéraux et d'impuretés cristallines. Les minéraux argileux sont des aluminosilicates (fondamentalement constitués de silicium, d'aluminium, d'oxygène et d'ions hydroxyles). Ce sont des phyllosilicates d'alumine hydratées. Les cristallines d'argile sont formées par un empilement parallèle de feuillets dont le squelette est essentiellement constitué par des ions oxygènes et hydroxyles (Necib, 2019).

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux chercheurs dans le monde se justifie par : leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, leur efficacité et leur faible coût, ainsi que leur capacité à adsorber des molécules organiques et inorganiques (Chegaar et al, 2018).

Ces adsorbants sont obtenus par traitement physique (thermique) ou chimique d'argiles naturelles pour ouvrir leurs pores et modifier leurs structures. Ce processus peut inclure l'utilisation de températures élevées d'après l'étude de (Rodrigues, 2003). La calcination à 500 degrés libère des sites actifs occupés par les molécules d'eau et élimine les carbonates de calcium. Il inclut également le traitement à l'eau, ou l'ajout de substances telle que des chlorures de sodium, des carbonates de sodium ou des acides forts (acide sulfurique ou acide chlorhydrique). L'activation acide consiste à transformer les silicates en silice colloïdale qui possède un fort pouvoir adsorbant.

L'activation des argiles implique le développement de leur structure poreuse (Abdelli, 2012) et l'augmentation de leur surface spécifique ; afin d'améliorer leur capacité d'adsorption (Dali-Youcef et al., 2006). L'augmentation de la surface spécifique est due à la désagrégation des particules de l'argile, à l'élimination de plusieurs impuretés minérales, et à l'enlèvement des cations de la couche octaédrique (Azara, 2016).

Il existe différents types d'argiles activées, chacun ayant des propriétés spécifiques en fonction du processus d'activation utilisé et de sa source d'origine. Certains types populaires incluent l'argile bentonite activée, l'argile de kaolin activée, et d'autres argiles minérales activées comme les hydrotalcites.

Les hydrotalcites ou composés de type "Mg-Al LDH" (Layered Double Hydroxides) sont des composés chimiques inorganiques appartenant à la famille des hydroxydes doubles lamellaires (HDL). Ils sont également connus sous le nom d'argiles anioniques. Les hydrotalcites ont une structure cristalline en feuillet, composée de couches de cations métalliques, généralement des ions d'aluminium et de magnésium, alternant avec des ions hydroxyles et des anions intercalés (Abou Serhal, 2018).

Leur structure lamellaire, leur confère une grande surface spécifique et une porosité importante. Ce qui leur permet d'interagir avec les réactifs de manière sélective et d'intercaler différents anions entre leurs couches.

Les hydrotalcites sont des composés polyvalents, avec une large gamme d'applications dans des domaines tels que la médecine pour le traitement de l'acidité gastrique et dans des applications pharmaceutiques et alimentaires comme agents de support pour l'encapsulation de divers composés (Ambrogi et al, 2003) ; (Perioli et al, 2006) ; (Costantino et al, 2012). Ils sont aussi utilisés comme catalyseurs dans une variété de réactions chimiques (Cavani et al., 1991), et dans des applications d'adsorption (Zubair et al., 2017), pour la purification de l'eau, d'autres solutions, et la séquestration de contaminants ; contribuant ainsi à la purification de l'environnement. Leur structure unique et leurs propriétés chimiques font d'eux des matériaux d'intérêt dans la recherche scientifique et l'industrie.

Cependant, les HDLs ne sont pas des minéraux naturels. Ils sont aisément préparés en laboratoire (Williams et al., 2006). Le processus de synthèse des hydrotalcites passe par des méthodes chimiques et dans des conditions contrôlées telle que le pH, le temps de réaction... etc. Ils peuvent être synthétisés par deux voies différentes, à savoir : les voies directes incluant la co-précipitation directe et les voies indirectes incluant l'échange anionique et la calcination (Bourrai et al., 2021) ; afin d'obtenir des HDLs avec les propriétés désirées (telles que la taille des particules, la composition chimique et la pureté) pour les adapter à des applications spécifiques.

Les hydrotalcites synthétisées sont ensuite caractérisées par diverses techniques analytiques telles que la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage (MEB), l'analyse chimique élémentaire par absorption atomique, la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR), l'analyse thermique (ATG) et la mesure de la surface spécifique

(BET) pour évaluer leur structure cristalline, leur morphologie et leurs propriétés physico-chimiques (Bouziane et al., 2017).

L'hydrotalcite $MgAl_{500}$ est un type spécifique d'hydrotalcite. La désignation " $MgAl_{500}$ " indique la composition molaire relative des cations de magnésium et d'aluminium dans la structure de l'hydrotalcite. Ils sont utilisés comme adsorbants pour piéger les polluants organiques ou inorganiques, en raison de leur capacité d'échange (Zidouri, 2017) citée dans (Denbri et al., 2023). Cette capacité d'échange anionique permet de conserver la structure des feuillets en substituant simplement l'espèce anionique que l'on souhaite intercaler par un anion ayant peu d'affinités avec les feuillets (nitrate, chlorure, ...) (Bouziane et al., 2017); (Abou Serhal, 2018).

*Etude
expérimentale*

Chapitre III



Matériel et méthodes



L'étude expérimentale de ce travail a été effectuée au niveau du laboratoire de Chimie Appliquée et Génie Chimique de l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou. Ce chapitre présente le matériel utilisé ainsi que les différentes méthodes suivies lors des procédés expérimentaux.

3.1. Matériel

Le déchet liquide traité est la margine d'olive et le matériau adsorbant utilisé dans le procédé de traitement est l'argile anionique de synthèse $MgAlCO_3$ calcinée à $500^\circ C$ ($MgAl_{500}$).

3.1.1. Margine d'olive

Les margines ayant fait l'objet de ce travail ont été obtenues auprès d'une huilerie moderne dotée d'un système d'extraction à trois phases, située à l'est de la wilaya de Tizi-Ouzou, durant la campagne oléicole 2023/2024. Les échantillons sont prélevés dans des bouteilles en plastique, bien fermées et stockées au frais et à l'abri de la lumière.

3.1.2. Matériau adsorbant

Nous avons choisi l'étude de l'hydrotalcite $MgAl_{500}$ comme adsorbant car, il est facile à synthétiser, non toxique et il présente des propriétés intéressantes d'échange anionique, d'adsorption et de porosité, qui permettent d'envisager l'intercalation d'une grande variété d'anions (inorganiques et bio-organiques) et le piégeage de diverses espèces chimiques et biochimiques.

3.2. Méthodes

Les différentes méthodes employées lors de l'étude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sont les suivantes :

3.2.1. Prétraitement des margines

Afin de réduire la quantité des matières en suspension et les particules grossières telles que les peaux et les pulpes des olives ainsi que la matière grasse, les margines ont subi une filtration suivie d'une décantation à l'aide d'une ampoule à décanter.

A l'aide d'une cuillère, les grosses particules et la matière huileuse de la margine ont été enlevées. Ensuite, à l'aide d'une passoire, les matières en suspension ont été filtrées. Puis la filtration a été poursuivie avec un morceau de tissu, plusieurs fois. A la fin, une ampoule à décanter a été remplie avec de la margine filtrée afin de séparer les deux phases. La matière grasse en haut et la margine décantée (en bas) est récupérée dans un bécher.

Les margines prétraitées ont été homogénéisées puis stockées dans des bouteilles en plastique au frais pour éviter leur fermentation.

3.2.2. Caractérisation des margines

La caractérisation physico-chimique des margines se porte essentiellement sur l'étude des paramètres suivants : le pH, la conductivité électrique, la turbidité, la densité, la teneur en matières sèches, l'humidité, la teneur en cendres et en matières volatiles ainsi que la teneur en composés phénoliques. Chaque résultat obtenu représente une moyenne de trois essais d'analyses effectuées.

3.2.2.1. Potentiel hydrique pH

Le potentiel d'hydrogène (pH) permet d'évaluer la concentration des ions H_3O^+ dans une solution aqueuse et connaître son caractère acide ou basique.

Le pH de la margine a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre de marque Hanna, appareil préalablement étalonné avec des solutions tampons pH 4, 7 et 10. Pour la détermination de l'acidité, 20 mL de margines non diluées ont été versées dans un bécher. Une électrode de mesure est plongée dans ce dernier. La valeur numérique affichée correspond au pH des margines.

3.2.2.2. Conductivité électrique

La conductivité électrique est utilisée comme diagnostic de la salinité des solutions. Elle est mesurée par un conductimètre et exprimée en mS/cm. L'agitation des margines est nécessaire pour avoir une concentration ionique identique dans tous les points de la solution.

La sonde du conductimètre rincée au préalable avec de l'eau distillée est plongée dans un bécher contenant 20 mL de margines non diluées. La valeur numérique affichée correspond à la conductivité des margines à la température ambiante donnée sur l'appareil.

3.2.2.3. Turbidité

La turbidité désigne la teneur d'un fluide en particules en suspension qui la troublent. Elle est mesurée par un turbidimètre et exprimée en unité de turbidité néphélométrie (NTU). La valeur affichée correspond à la turbidité des margines à la température ambiante donnée sur l'appareil.

3.2.2.4. Densité

La densité d'un corps est le rapport de sa masse volumique à la masse volumique d'un corps pris comme référence (qui est l'eau pure à 4 °C pour les liquides et les solides).

La densité des margines étudiées a été déterminée par la méthode du pycnomètre. Un volume de 25 mL de margines prétraitées a été introduit dans un pycnomètre préalablement taré. L'ensemble (margines + pycnomètre) a été pesé.

La densité des margines a été déterminée par la relation suivante :

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

Avec :

- d_m : Densité de la margine
- ρ_m : Masse volumique de la margine (g/mL)
- ρ_e : Masse volumique de l'eau (1 g/mL)
- m : Masse de l'ensemble (pycnomètre + margines) (g)
- m_{py} : Masse du pycnomètre à vide (g)
- m_m : Masse de la margine (g)
- V_m : Volume de la margine (mL)

3.2.2.5. Teneur en eau et en matières sèches

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

Les teneurs en eau et en matières sèches sont déterminées selon le protocole suivant :

- Peser un creuset en porcelaine à vide « m_0 ».
- Introduire 20 mL de margines dans ce creuset et peser l'ensemble « masse m_1 ».
- L'introduire dans une étuve dont la température est fixée à 100 ± 3 °C, jusqu'à obtention d'une masse constante notée « m ».
- Après refroidissement dans un dessiccateur, déterminer la masse de la matière sèche.

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

$$MS = \frac{(m - m_0)}{20} \times 1000 \text{ (g/L)}$$

- MS : Teneur en matière sèche (g/L).
- m : Masse du (creuset + margines), après séchage (g).
- m_0 : Masse du creuset vide (g).

L'humidité résiduelle ou teneur en eau (TE) est la différence de la masse prise de l'échantillon de margine et la masse de la matière sèche « m ».

La teneur en eau est déterminée par la relation suivante :

$$TE = \frac{(m_1 - m)}{(m_1 - m_0)} \times 100 \quad (\%)$$

- TE : Teneur en eau (%).
- m_1 : Masse du (creuset + margines), avant séchage (g).

3.2.2.6. Teneur en cendres et en matières volatiles

La teneur en cendre (TC) représente la fraction minérale des margines. Elle est obtenue suivant ce protocole :

- La masse du creuset vide « m_0 » a été précédemment déterminée.
- La matière sèche obtenue, est calcinée à 600°C dans un four à moufle pendant 4 heures.
- Après calcination complète de cette matière sèche, retirer le creuset et le porter dans un dessiccateur.
- Après refroidissement, déterminer la masse des cendres « m_c ».

La teneur en cendres exprimée en g/L est donnée par la formule suivante :

$$TC = \frac{m_c}{20} \times 1000 \quad (g / L)$$

- TC : Teneur en cendres (g/L).
- m_c : Masse de cendres obtenues après calcination (g).
- La teneur en matière volatile (MV) est la différence entre la masse de la matière sèche obtenue par évaporation à (100 ± 3) °C et celle des résidus de cendres issues de la calcination à 600°C pendant 4 heures. Elle est exprimée en (g/L), comme suit :

$$MV = MS - MC \quad (g/L)$$

3.2.2.7. Teneur en composés phénoliques

Le dosage des composés phénoliques est effectué avec la méthode colorimétrique de Gutfinger (1981) en utilisant le réactif de Folin-Ciocalteu. Ce dernier est un acide de couleur jaune, constitué par un mélange de deux acides phosphotungstique ($H_3PW_{12}O_{40}$) et phosphomolybdique ($H_3PMo_{12}O_{40}$). En milieu alcalin, les composés phénoliques réduisent ces deux acides en un mélange bleu d'oxyde de tungstène (W_8O_{23}) et de molybdène (Mo_8O_{23}).

L'intensité de la coloration est proportionnelle à la quantité des composés phénoliques présents dans les margines.

La teneur en composés phénoliques des margines est déterminée en se référant à une courbe d'étalonnage tracée avec les solutions de différentes concentrations de l'acide gallique qui est préparée comme suit :

- Une solution mère d'acide gallique de concentration de 0,4 g/L a été préparée en dissolvant 0.4 g de ce composé dans 1000 mL d'eau distillée. Des solutions filles d'acide gallique de concentrations : 0,025 ; 0,05 ; 0,1 ; 0,2 g/L ont été préparées par dilution de la solution mère et dosées par le réactif de Folin selon le mode opératoire suivant :
- Prélever 0.5 mL de chacune de ces solutions filles, et les verser dans des tubes à essais.
- Ajouter 10 mL d'eau distillée puis agiter pour homogénéiser.
- Ajouter 0.5 mL de réactif de Folin-Ciocalteu.
- Après 3 min, ajouter 1 mL d'une solution de carbonate de sodium saturée.
- Laisser incuber pendant une heure à l'abri de la lumière et l'apparition d'une couleur bleue indique la formation des complexes phénoliques.
- Pour le blanc, procéder de la même manière, en remplaçant seulement les 0,5 mL d'acide gallique par 0.5 mL d'eau distillée.

La lecture des absorbances des échantillons étudiés se fait à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible à une longueur d'onde de 750 nm.

3.2.3. Synthèse et caractérisation de l'adsorbant

Les LDHs peuvent être considérés comme une classe de matériaux qui sont simples à synthétiser dans le laboratoire. En général, il existe diverses techniques pour les préparer. Parmi lesquelles trois sont essentielles : la coprécipitation directe, l'échange anionique et la reconstruction ; et sont résumées par la figure 3.1 (Vaysse, 2001).

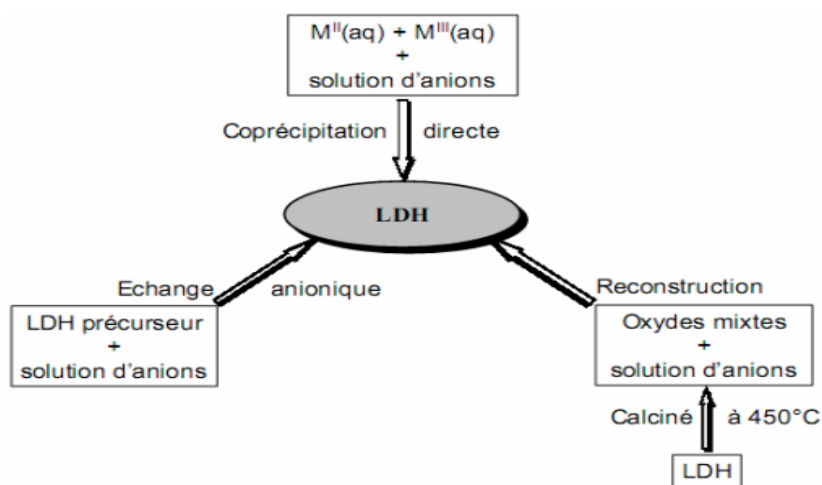


Figure 3.1. Schéma montrant les différentes méthodes de synthèse des HDLs

La plus simple et la plus utilisée est la méthode de coprécipitation (Précipitation à pH constant) : indique que tous les cations de la solution de sels précipitent simultanément sous pH, agitation et rapport $\frac{M'}{M}$ contrôlé par l'ajout d'espèces basiques (Bouras, 2003) ; (Boucard, 2004).

Les HDLs peuvent être aussi préparés par la méthode d'échange anionique. Cette méthode est utile quand la méthode de coprécipitation est inapplicable par exemple quand les métaux des deux cations di et trivalent ou les anions intercalés sont instables. La réaction d'échange est une réaction topotactique, c'est-à-dire que la structure iono-covalente des feuillets est conservée, alors que les liaisons plus faibles anions/feuillets sont cassées. Il est à noter que les échanges se font plus facilement à partir des phases contenant des anions nitrates intercalés qu'à partir des phases contenant des anions carbonates ou chlorures intercalés. (Goha et al., 2007) ; (Barhoumi, 2006).

Une autre méthode de production des HDLs est la méthode de reconstruction/réhydratation. Les HDLs ont le pouvoir de « se régénérer » après calcination et formation d'oxydes mixtes. Si l'anion est détruit dans le domaine de température de calcination, il peut être remplacé par un autre anion. On parle alors de « l'effet mémoire des HDLs ». Cette propriété est bien connue dans le cas des HDLs Mg-Al et Zn-Al (Cardoso et al., 2006).

La méthode adaptée pour la synthèse de l'hydrotalcite $MgAlCO_3$ est la co-précipitation en milieu aqueux décrite par (Drici, 2015). Le principe de cette méthode consiste à mélanger une solution (A) contenant les deux sels de métaux précurseurs (magnésium et aluminium) avec une solution (B) basique ($NaOH$ et Na_2CO_3) tout en respectant les conditions expérimentales suivantes :

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

Le mode opératoire de synthèse est décrit comme suit :

- Une solution (A) est préparée, contenant les deux sels de métaux divalent et trivalent choisis à savoir le magnésium Mg (chlorure de Magnésium $MgCl_2$ de masse $m_1=9.52g$) et l'aluminium Al (chlorure d'Aluminium $AlCl_3$ de masse $m_2 = 6.67g$), respectivement dans 100 mL d'eau distillée et pour un rapport molaire Mg/Al =2, (1 mol/L de Mg et 0.5 mol/L de Al).

- Une solution (B) contenant le mélange d'agents basiques : le carbonate de sodium (Na_2CO_3) de masse $m_1 = 21.19\text{g}$ et l'hydroxyde de sodium (soude) NaOH de masse $m_2 = 3.99\text{g}$, dissous dans 50 mL d'eau distillée.

- La solution (B) est ajoutée goutte à goutte à la solution (A), sous une forte agitation, à pH basique ($\text{pH}=10$) et à température ambiante pendant 1 h 30 min, jusqu'à précipitation complète du HDL (figure 3.2)

- Le mélange formé est soumis à un traitement thermique. Il est mis dans l'étuve pendant 24 h à $80\text{ }^\circ\text{C}$. Le précipité ainsi formé est lavé plusieurs fois à l'eau distillée puis filtré sous vide jusqu'à élimination totale des traces d'ions excédentaires (tels les ions Na^+ et Cl^-), et obtention d'un composé pur. Ce dernier est séché à l'étuve à $100\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 24 h, un solide bien cristallisé est obtenu.

- L'HDL obtenu à base d'anions carbonate dans l'espace inter lamellaire (noté MgAlCO_3) est calciné à $500\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 4 h pour améliorer ses propriétés structurales et ses propriétés d'échange poreux. Le composé final est noté MgAl_{500} .



Figure 3.2. Montage expérimental de préparation de l'HDL

Les différentes étapes de préparation de l'HDL sont résumées par le schéma représenté par la figure 3.3.

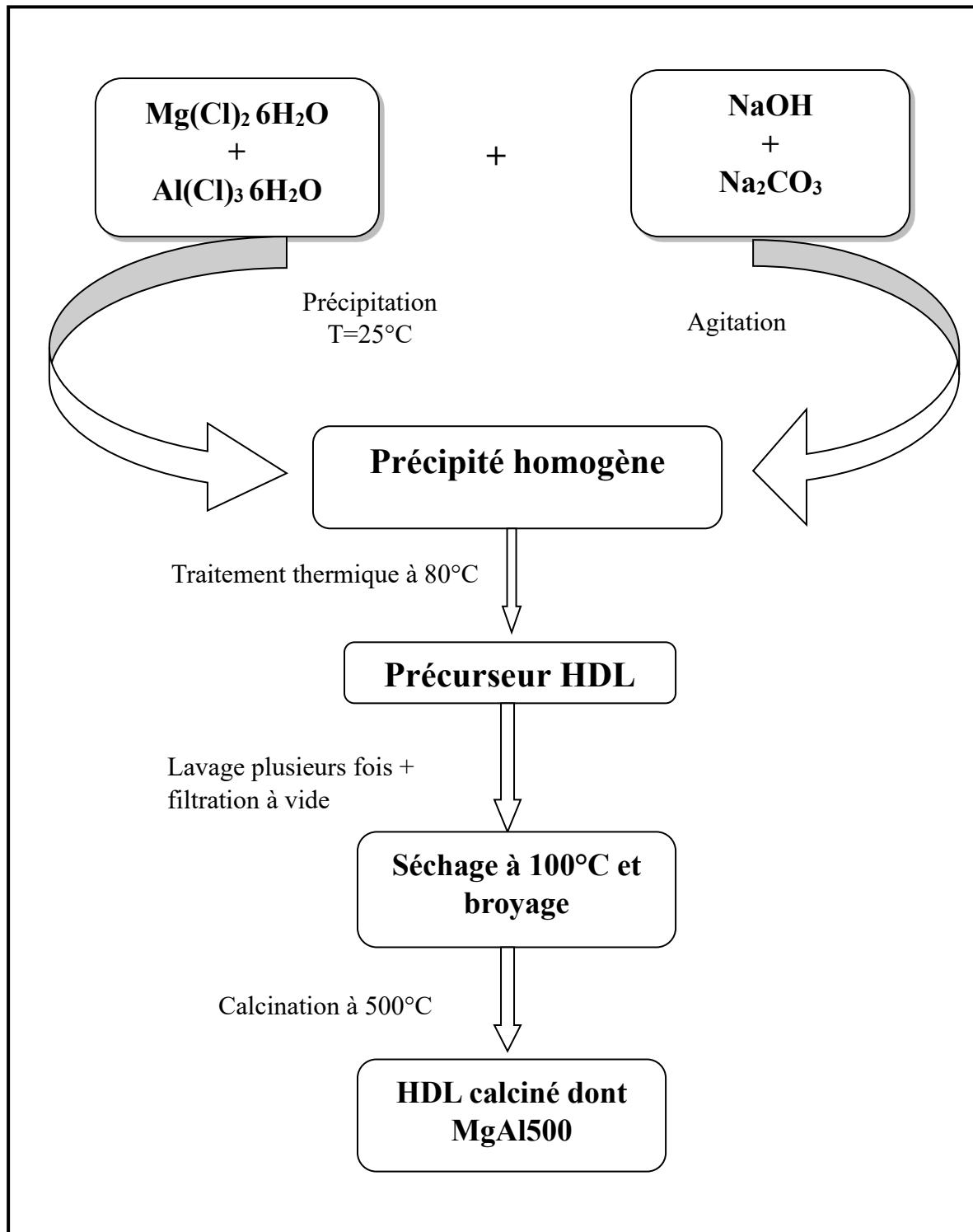


Figure 3.3. Etapes de préparation de l'HDL

L'identification des hydroxydes doubles lamellaires fait appel à plusieurs techniques de caractérisation qui nous permettent de connaître leur nature, leur structure et leur classification. Parmi les plus importantes, nous avons utilisé :

- La spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) d'onde du moyen infrarouge, compris entre 400 et 4000 cm^{-1} .
- La microscopie électronique à balayage (MEB)

3.2.4. Méthode d'adsorption des composés phénoliques

La récupération des composés phénoliques des margines a été réalisée par la méthode d'adsorption en utilisant le matériau hydrotalcite calcinée MgAl_{500} seul et mélangé à du charbon actif selon le mode opératoire suivant :

Le volume de la margine utilisée au cours de chaque expérience est constant (20 mL). La température de travail est (20 ± 1 °C). Les expériences d'adsorption ont été réalisées dans des béchers de 100 mL. Une masse donnée du substrat est ajoutée au 20 mL de margine. Le mélange est soumis à une agitation permanente de 300 tr/min pendant un temps de contact bien déterminé (figure 3.4). Le mélange obtenu est centrifugé à l'aide d'une centrifugeuse à une vitesse de 3000 tr/min. La teneur en composés phénoliques du surnageant est déterminée par la méthode de Gutfinger (1981).

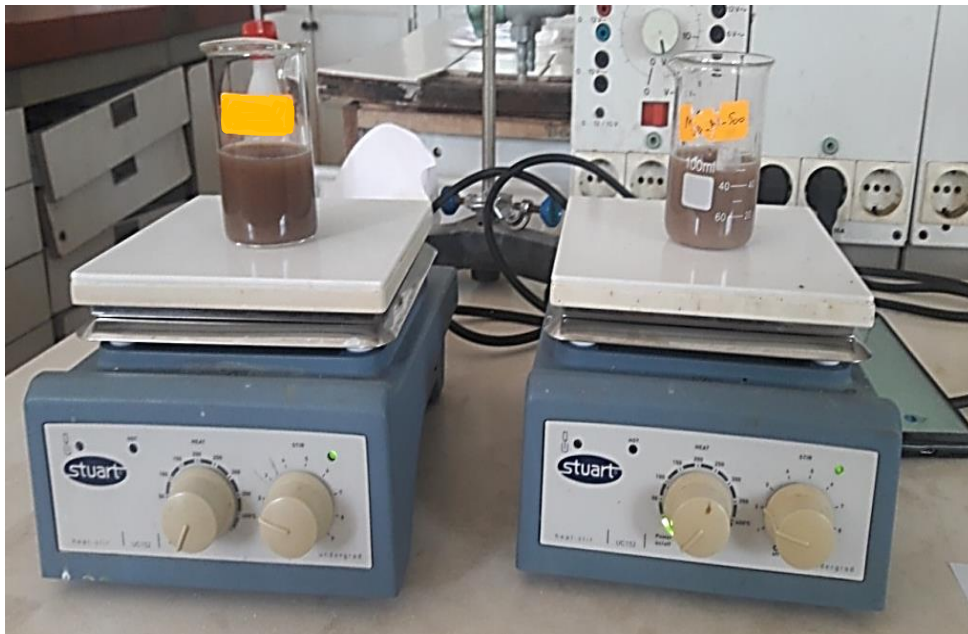


Figure 3.4. Montage de traitement de la margine par adsorption

Les paramètres étudiés dans ce travail sont :

- Le temps de contact
- La quantité du charbon actif
- La quantité de MgAl₅₀₀
- La masse de l'adsorbant
- Le pH

L'efficacité du traitement a été constatée par le suivi du taux d'abattement des composés phénoliques. Le calcul de ce dernier exprimé en pourcentage, est basé sur la formule suivante :

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

- R (%) : Taux d'élimination ou d'abattement des composés phénoliques
- C₀ : Concentration initiale de la margine en composés phénoliques avant traitement (g/L)
- C_f : Concentration finale de la margine en composés phénoliques après traitement (g/L)

Chapitre IV



Résultats et discussions



Dans ce chapitre, sont représentés les résultats de la caractérisation des différentes matières premières utilisées ainsi que ceux de l'étude paramétrique du processus d'adsorption des composés phénoliques des margines sur l'hydrotalcite $MgAl_{500}$.

4.1. Caractérisation de l'adsorbant $MgAl_{500}$

Le produit final de $MgAl_{500}$ obtenu après calcination, broyage et tamisage est une poudre fine et blanche (figure 4.1). Celle-ci est caractérisée par les analyses MEB et FTIR.

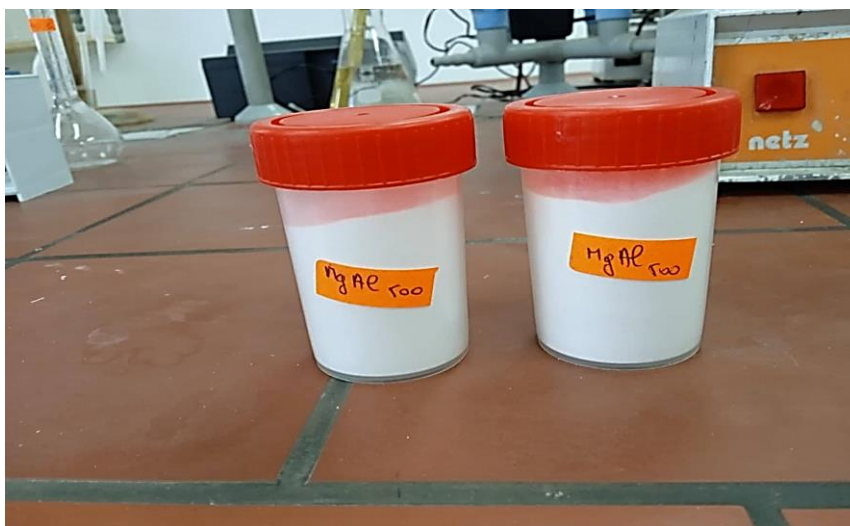


Figure 4.1. Poudre de $MgAl_{500}$ obtenue par co-précipitation

4.1.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique qui permet d'obtenir des informations sur l'aspect des grains et sur la forme des cristaux et leurs dimensions. Elle est basée essentiellement sur les interactions électrons-matière. La morphologie de surface de la poudre de $MgAl_{500}$ obtenue par cette analyse est représentée par la figure 4.2.

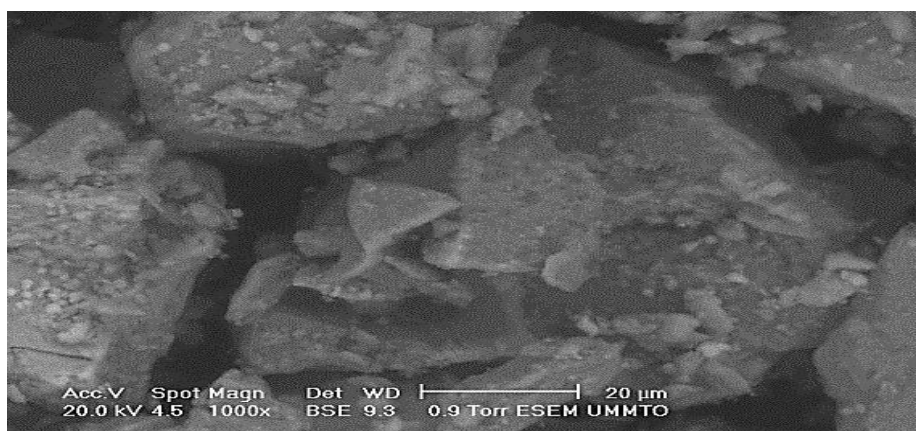


Figure 4.2. Image MEB de la poudre de $MgAl_{500}$

La figure 4.2 montre que la poudre de $MgAl_{500}$ est une phase composée d'un mélange de petites et de grosses particules, de différentes formes, qui sont dispersées, avec une surface poreuse plus importante et l'absence des formes cristallines bien définies. Ce qui signifie que la cristallinité de ce matériau est mauvaise. Des résultats similaires ont été déjà portés par Drici et al., (2015) lors de la synthèse de l'hydrotalcite double lamellaire à base d'aluminium et de magnésium.

4.1.2. Spectroscopie infrarouge (FTIR)

Les radiations infrarouges (IR) se situent dans la partie du spectre électromagnétique comprise entre la région du visible et celle des micro-ondes. On obtient ainsi un spectre en pourcentage d'énergie absorbée en fonction des longueurs d'onde. Les pics observés correspondent à des énergies absorbées pour des liaisons atomiques dont l'énergie varie suivant l'environnement. L'identification de ces bandes d'absorption permet d'obtenir les fonctions chimiques présentes dans les produits analysés. Les spectres infrarouges obtenus pour les deux HDLs $MgAlCO_3$ (non calciné) et $MgAl_{500}$ (calciné) sont représentés par la figure 4.3.

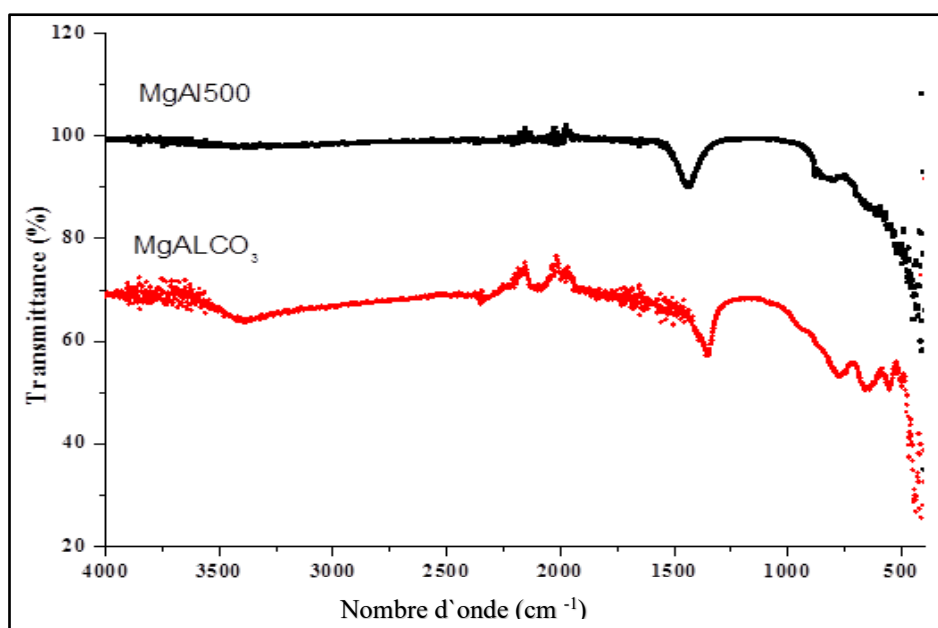


Figure 4.3. Spectres infrarouges des deux HDLs

Sur le spectre IR du matériau $MgAlCO_3$, nous observons les principaux groupements moléculaires caractéristiques d'une phase d'hydroxyde double lamellaire (Drici et al., 2015) :

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

- Les bandes d'adsorption inférieure à 550, 700 et 830 cm^{-1} caractérisent les vibrations métal-oxygène M-O-M et M-O.

Sur le spectre caractéristique de la phase Mg-Al-500, toutes les bandes situées en dessous de 1000 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations des groupements Mg-O. Une disparition du pic caractéristique des vibrations des groupements hydroxyles (ν_{OH}) de la couche pseudo-brucite et les molécules d'eau a été observée à 3400 cm^{-1} qui est due au traitement thermique à 500°C. Le pic observé à 1350 cm^{-1} est caractéristique des molécules du CO_2 adsorbées à la surface du matériau.

4.2. Caractérisation des margines étudiées

Les margines étudiées présentent un rejet fortement pollué sous forme de liquide résiduel de couleur brune, avec une odeur qui rappelle celle de l'huile d'olive, dont la composition est complexe (eau de végétation, pulpe, matière grasse, matières en suspension...etc.).

Afin d'éliminer la matière grasse et les matières en suspension, les margines utilisées au cours de cette étude ont subi une filtration suivie d'une décantation, puis une caractérisation.

Les résultats de la caractérisation physico-chimiques (moyennes de trois déterminations) de ce rejet sont regroupés dans le tableau 4.1.

Tableau 4.1. Caractéristiques physico-chimiques des margines étudiées

Paramètres	Valeurs
pH	4,54
Conductivité électrique	7,30 mS/cm
Turbidité	70,1 NTU
Densité	1,02
Matière sèche	29,83 g/L
Humidité	96,95 %
Cendres	2,5 g/L
Matière volatile	27,33 g/L
Composés phénoliques	1,60 g/L

Les caractéristiques des margines citées dans la littérature ont montré que celles-ci ont un pH acide, avec des valeurs comprises entre 4 et 5,5. Ceci est confirmé par notre étude, avec une valeur moyenne de 4,54, ce qui provoque des effets négatifs sur le milieu naturel où elles sont déversées. Cette acidité est due essentiellement à des réactions d'auto-oxydation et de polymérisation qui transforment les alcools phénoliques en acides phénoliques (Hamdi, 1991a), causées par l'état de maturité très avancé des olives et à l'insuffisance de précautions prises lors de la récolte ou du stockage de ces fruits ; ce qui entraîne leur détérioration. Ces réactions se montrent par un changement de la coloration initiale des margines vers un noir très sombre (Assas et al., 2002).

La valeur de la conductivité électrique des margines obtenue au cours de notre étude est de 7,30 mS/cm. Cette valeur reflète la teneur élevée en sel présents dans ces effluents. Ceci est dû aux pratiques de salage pour la conservation des olives avant la trituration, en plus de la richesse naturelle des margines en sels minéraux dissous.

Notre margine présente une teneur en composés phénoliques de 1.6 g/L. Cette valeur est déterminée en se référant à la courbe d'étalonnage obtenue en utilisant des solutions d'acide gallique à différentes concentrations (figure 4.4). Celle-ci est inférieure à celles rapportées par la majorité des auteurs : selon Fenice et al., (2003), la teneur en composés phénoliques dans les margines est comprise entre 3 et 5 g/L et elle peut dépasser les 9 g/L (Aissam et al., 2002). Ceci est dû à plusieurs facteurs tels que : la variété et la maturité des olives, les conditions climatiques et la durée de stockage des olives avant trituration.

De plus, ces margines ne sont pas des margines fraîches, elles proviennent des bassins de stockage après le processus de trituration. Cette faible teneur en composés phénoliques peut être aussi expliquée par le fait que ces derniers ont subi une dégradation au cours de leur stockage dans des bassins. Ou par le fait que nos margines ont subi des opérations de prétraitement (décantation et filtration).

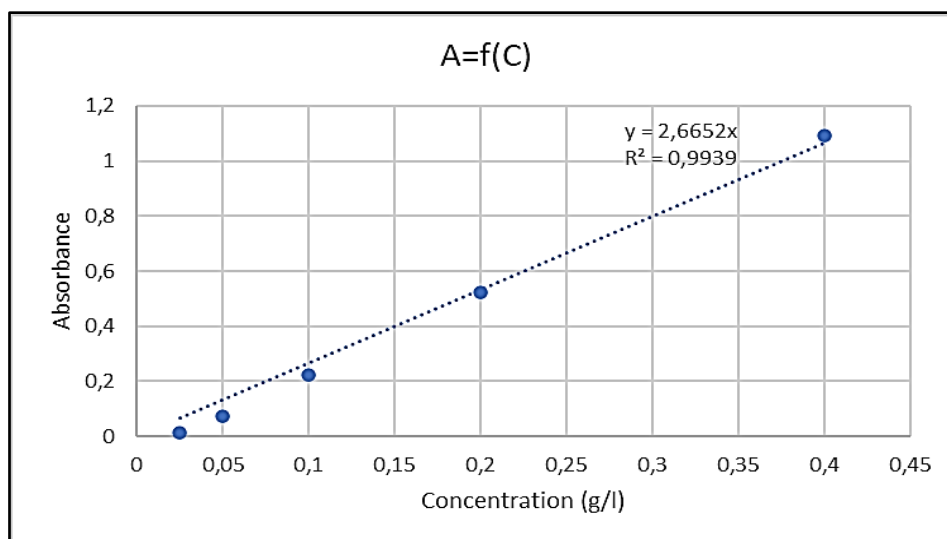


Figure 4.4. Courbe d'étalonnage de l'acide gallique

La teneur des margines en matière sèche et en matière volatile sont respectivement de l'ordre de 29,83 g/L et de 27,33 g/L. Ces valeurs sont inférieures aux valeurs trouvées dans plusieurs études dans la littérature (Fiestas, 1981) ; (Hamdi, 1993). Ces teneurs indiquent la présence significative de résidus solides (cela inclut la pulpe, la peau, les noyaux et d'autres débris d'olives) qui sont riches en cellulose, hémicellulose, lignine, protéines et de composés organiques volatiles comme les acides organiques, les alcools, les esters, les cétones, les aldéhydes, les terpènes et d'autres composés organiques à faible poids moléculaire).

De plus, La matière volatile représente 91,61% de la matière sèche, ce qui confirme la nature organique des margines.

Le taux d'humidité dans les margines d'olive est de l'ordre de 95,96%. Un taux d'humidité élevé comme celui-ci peut être justifié par la présence d'eau naturelle dans les olives et les quantités d'eau rajoutées pendant l'extraction d'huile d'olive.

Une turbidité élevée dans les margines d'olive, comme 70,1 NTU, peut être expliquée par plusieurs facteurs tels que : la présence de particules en suspension provenant de la pulpe, de la peau, des noyaux et d'autres débris d'olives. La présence d'une certaine quantité d'huiles et graisses en suspension dans les margines d'olive, surtout si le processus d'extraction n'a pas été complet. La présence de substances organiques dissoutes telles que les acides organiques, les sucres et les protéines.

La densité des margines d'olive prétraitées (1,02) est proche de celle de l'eau. Cela peut être attribué à leur composition riche en eau, à la faible densité des matières solides (particules de pulpe, de peau et de noyau d'olive), à l'absence d'huile d'olive libre et à l'homogénéité des composants liquides (principalement de l'eau avec des composés dissous).

Le taux élevé de cendres dans les margines d'olive qui est de 2,5 g/L peut être justifié par la présence naturelle de minéraux dans les olives et par l'absorption des minéraux présents dans le sol par les olives ; qui peuvent provenir de l'eau d'irrigation ou des produits chimiques utilisés comme fertilisants.

4.3. Résultats de l'étude d'adsorption des composés phénoliques

4.3.1. Effet de l'ajout du charbon actif et le temps de contact

Afin de comparer la capacité d'adsorption du matériau étudié à celle du charbon actif, les essais d'adsorption des composés phénoliques des margines ont été effectués sur l'hydrotalcite $MgAl_{500}$ seul, le charbon actif seul et le mélange ($MgAl_{500}$ + charbon).

L'étude de l'effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption des composés phénoliques sur chaque matériau mentionné précédemment est réalisée dans des bouteilles en verre de 100 mL pendant un temps de contact allant de (0 à 360 min). La quantité de margine utilisée lors de chaque expérience est de 20 mL. La température de fonctionnement est celle ambiante (22°C). Le pH correspond au pH des margines (pH = 4,54) et la masse de chaque adsorbant est prise égale à 0,2g. Le mélange est préparé à 10 % de charbon actif et 90 % de $MgAl_{500}$ c'est-à-dire une masse de 0,18 g de $MgAl_{500}$ a été mélangé à une masse de 0,02 g de charbon actif pour obtenir une masse totale de ce mélange qui est de 0,2 g.

Les résultats de la réduction des composés phénoliques en fonction du temps sont illustrés par la figure 4.5.

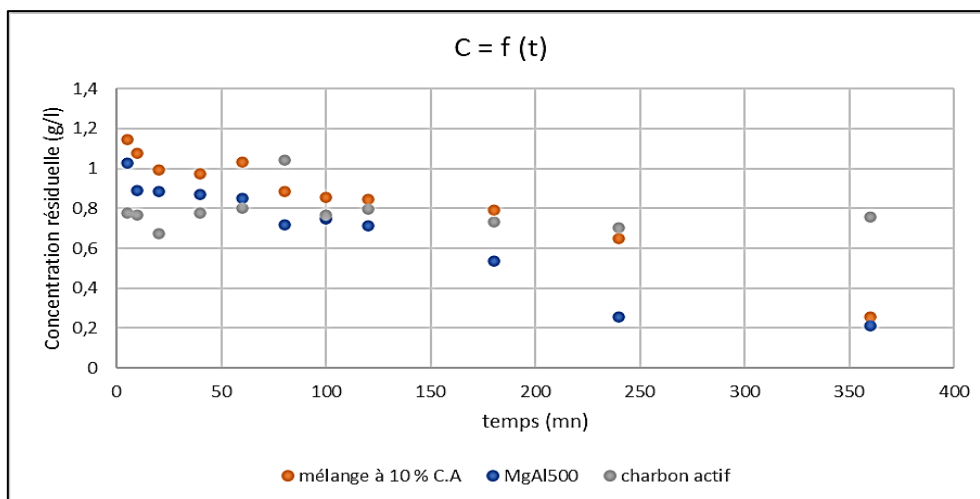


Figure 4.5. Effet du temps de contact sur la réduction des composés phénoliques par les trois adsorbants.

Les résultats représentés dans la figure 4.5 montrent que l'adsorption des composés phénoliques sur les trois matériaux étudiés se produit de manière différente pour chacun d'entre eux.

Pour le charbon actif seul, on observe une adsorption rapide à des temps très courts (dans les 20 premières minutes de contact), causée par la disponibilité des sites d'adsorption. On remarque ensuite une augmentation de la concentration résiduelle de 20 minutes jusqu'à 80 minutes, qu'on peut expliquer par le phénomène de désorption. Les liaisons ioniques entre les composés phénoliques et le charbon actif formées à la surface de ce dernier se brisent et les molécules précédemment adsorbées se détachent du substrat.

Les résultats de l'étude cinétique de l'adsorption des composés phénoliques par les deux matériaux hydrotalcites sont bas par rapport à ceux trouvés avec le charbon actif seul. Il est aussi observé que l'HDL calciné (MgAl₅₀₀) a donné de meilleurs rendements d'adsorption par rapport à ceux trouvés en utilisant le mélange (MgAl₅₀₀ + charbon). En effet, l'ajout du charbon à l'HDL a bloqué les sites d'adsorption occupés par les carbones de ce dernier, ce qui fait diminuer sa surface spécifique, par conséquent sa capacité d'adsorption.

Cette étude comparative nous a permis de voir que le meilleur adsorbant est l'HDL calciné (MgAl₅₀₀). Sur cette conclusion, nous avons opté d'appliquer la modélisation de la cinétique d'adsorption sur ce matériau (MgAl₅₀₀).

4.3.2. Modélisation de la cinétique d'adsorption des composés phénoliques sur MgAl₅₀₀

Grâce à la modélisation de la cinétique d'adsorption, il est possible d'identifier le mécanisme contrôlant la vitesse d'adsorption, impliqué dans ce processus. Différents modèles cinétiques sont mentionnés dans la littérature pour l'adsorption de solutés en solution liquide. Nous avons choisi le modèle de pseudo-premier ordre et celui de pseudo-second ordre. Ces derniers ont été appliqués aux résultats expérimentaux pour définir l'ordre de la réaction d'adsorption dans le cas du système adsorbant/adsorbât étudié.

4.3.2.1. Modèle de pseudo-premier ordre

En 1898, Lagergren a suggéré un modèle cinétique de premier ordre. Ce modèle est le plus ancien des modèles cinétiques et est utilisé encore aujourd'hui. Il est basé sur le fait que la vitesse d'adsorption à l'instant t dans ce modèle est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre (q_e) et la quantité adsorbée à cet instant (q_t).

La loi de vitesse s'écrit :
$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

Avec :

- q_e : déterminée expérimentalement, représente la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).
- q_t : est la quantité adsorbée à l'instant t (mg/g).
- k_1 : la constante de vitesse d'adsorption du pseudo-premier ordre (mn^{-1}).

Après intégration et linéarisation de l'équation précédente (1), on obtient la forme linéaire de Lagergren :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \times t \quad (2)$$

L'application du modèle de pseudo-premier ordre aux résultats expérimentaux de l'adsorption des composés phénoliques sur l'HDL MgAl₅₀₀ nous a permis de tracer la courbe représentant la variation de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps t (figure 4.6).

Les valeurs de k_1 et q_e sont déterminées respectivement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine.

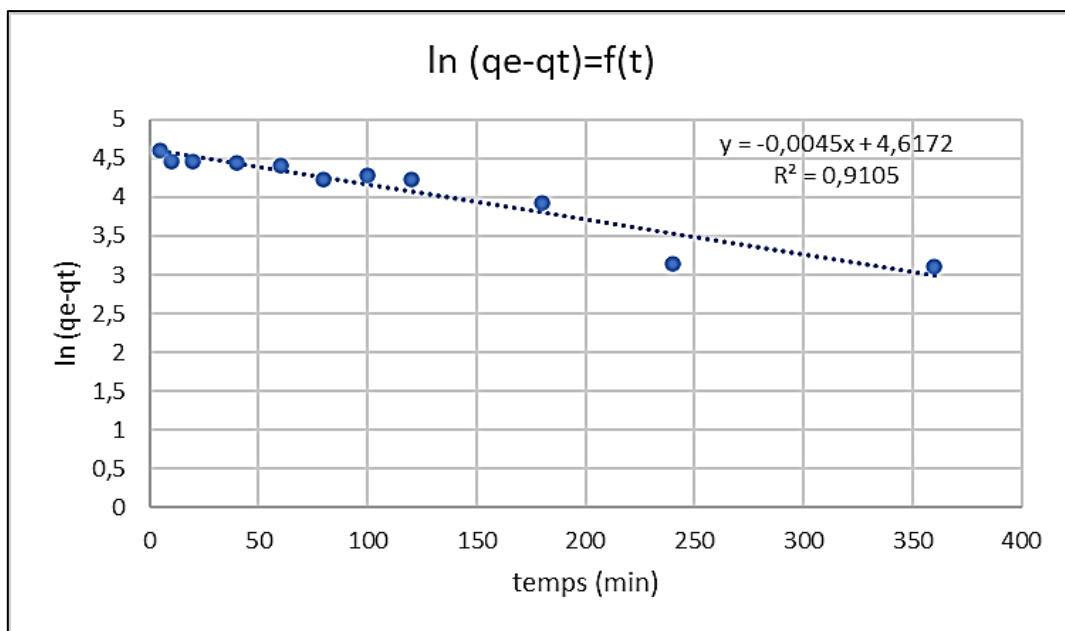


Figure 4.6. Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique de pseudo premier ordre

4.3.2.2. Modèle de second-ordre

Le modèle du deuxième ordre suggère l'existence d'une chimisorption. Ce modèle permet de caractériser la cinétique d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une

fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible.

Ho et Mckay ont représenté le modèle cinétique de pseudo-second ordre en (1999) par l'équation suivante :

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

Où q_e et q_t représentent respectivement la quantité adsorbée (en mg/g) à l'équilibre et au temps t et k_2 est la constante de vitesse d'adsorption (g/mg.mn).

Après intégration et linéarisation de l'équation (3), la forme linéaire est donnée par l'équation suivante :

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

Le graphe $\frac{t}{q_t} = f(t)$ (figure 4.7) permet de calculer à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine, respectivement, les valeurs de q_e et k_2 pour l'hydrotalcite MgAl₅₀₀ étudié.

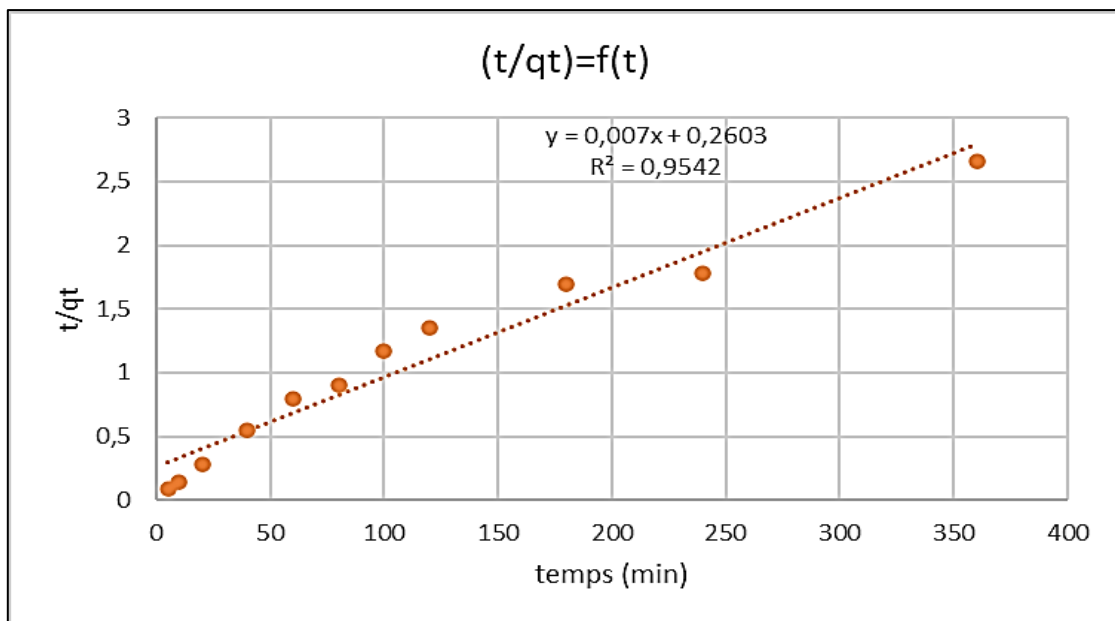


Figure 4.7. Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique de pseudo second ordre

Les valeurs des quantités adsorbées à l'équilibre (q_e), les constantes de vitesse k_1 et k_2 et les coefficients de régression R^2 obtenus pour les deux modèles cinétiques sont donnés dans le tableau 4.2.

Tableau 4.2. Paramètres cinétiques de l'adsorption des composés phénoliques sur l'adsorbant MgAl₅₀₀

Adsorbant	Cinétique du premier ordre			Cinétique du second ordre		
	k ₁ (mn ⁻¹)	q _e (mg/g)	R ²	k ₂ (g/mg×mn)	q _e (mg/g)	R ²
MgAl ₅₀₀	0,0045	12,55	0,9105	0,000188	142,85	0,9542

D'après les résultats de ce tableau, on remarque que le modèle de pseudo-premier ordre n'est pas en bonne adéquation avec nos résultats expérimentaux. Une différence importante apparaît entre la quantité adsorbée expérimentale $q_{e \text{ exp}} = (157,5 \text{ mg/g})$ et celle calculée $q_{e \text{ cal}} = 12,55 \text{ mg/g}$.

La valeur du coefficient $R^2 = 0,9542$, obtenue avec le modèle de pseudo second ordre pour l'adsorbant MgAl₅₀₀ est supérieure à celle calculée avec le modèle de pseudo premier ordre. De plus, la valeur de la quantité adsorbée à l'équilibre calculée par ce modèle ($q_e = 142,85 \text{ mg/g}$) est proche de la valeur de la quantité adsorbée déterminée expérimentalement ($q_e = 157,5 \text{ mg/g}$).

Ces constatations, nous permettent de dire que le processus d'adsorption des composés phénoliques sur l'adsorbant étudié suit une cinétique de pseudo second ordre. Ainsi, la quantité adsorbée à l'équilibre ne dépend que de la concentration initiale en adsorbat et l'adsorption est de type chimique (formation de liaisons adsorbant-adsorbat).

4.3.3. Effet de la masse de l'adsorbant MgAl₅₀₀

L'étude de l'effet de la masse du matériau MgAl₅₀₀ sur l'adsorption des composés phénoliques a été menée en faisant varier la masse de l'adsorbant entre 0,1 et 1g. Tous les autres paramètres sont maintenus constants à savoir : la vitesse d'agitation = 300 tr/min ; le pH = 4,54 (pH de la margine) ; le temps de contact = 240 min ; la température = 22,5 °C. Les résultats obtenus sont illustrés par la figure 4.8.

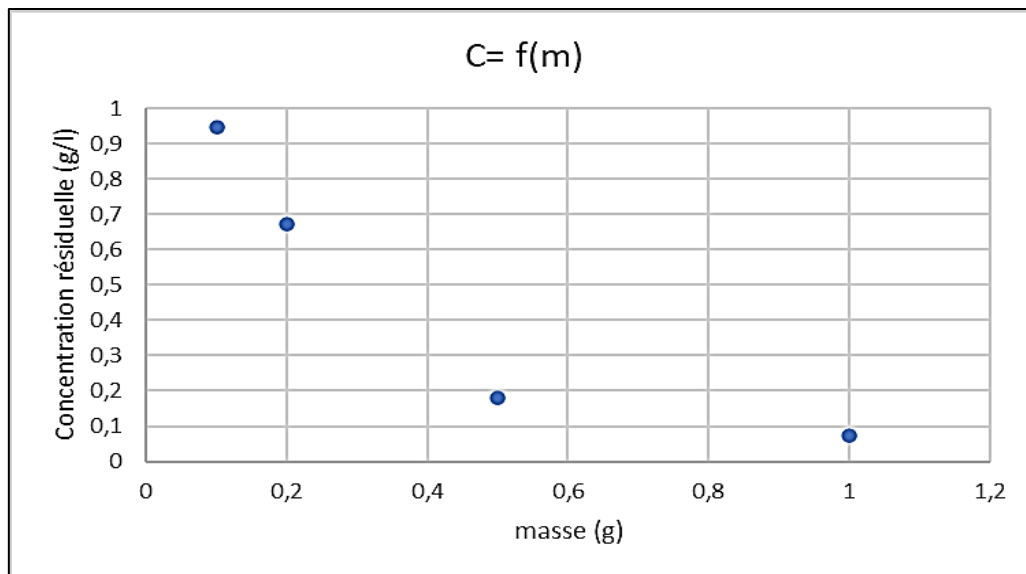


Figure 4.8. Effet de la masse de l'adsorbant MgAl₅₀₀ sur le phénomène d'adsorption

Sur la figure 4.8, nous observons une diminution des concentrations résiduelles en composés phénoliques avec l'augmentation des doses de l'adsorbant étudié. Cette diminution peut être attribuée à l'augmentation de la surface disponible à la rétention et, par conséquent, à la disponibilité de plus de sites actifs présents à la surface de l'adsorbant.

La valeur minimale de la concentration résiduelle en composés phénoliques obtenue est de 0,075 g/L, en utilisant une masse de 1g de MgAl₅₀₀. Le taux d'élimination correspondant dans ce cas est de 95,31 %.

4.3.4. Effet du pH sur l'adsorption des composés phénoliques sur MgAl₅₀₀

L'adsorption des composés phénoliques sur le matériau utilisé a été effectuée à différents pH (2 ; 4,5 ; 7 et 10) en maintenant les autres paramètres constants : vitesse d'agitation = 300 tr/min ; temps de contact = 240 min ; masse de l'adsorbant = 0,2 g ; température = 23 °C. Le pH de la solution a été ajusté avec une solution du HCl à 0,5N ou du NaOH à 0,5N selon la valeur désirée. Les résultats obtenus sont illustrés par la figure 4.9.

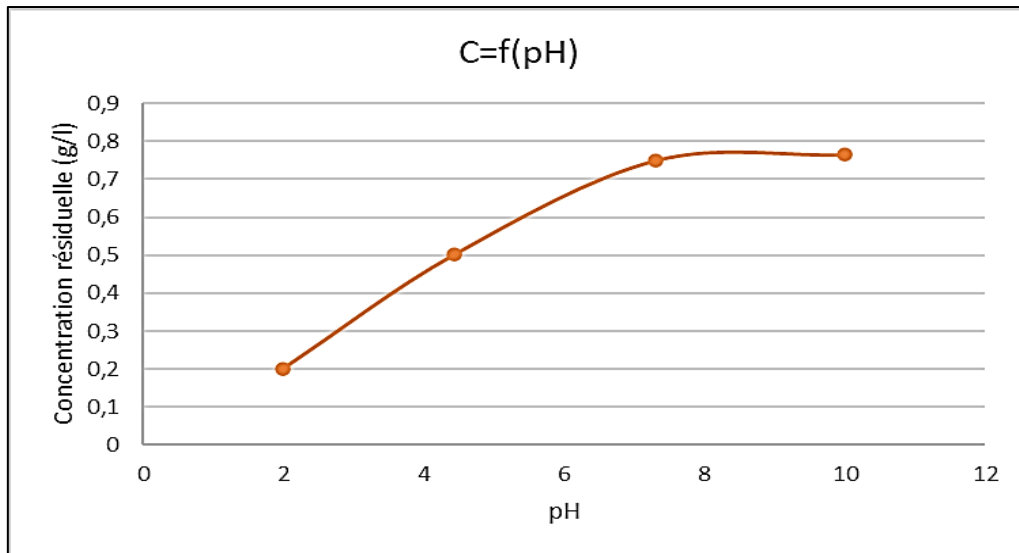


Figure 4.9. Effet du pH sur le phénomène d'adsorption

Sur la figure 4.9, nous remarquons que la capacité d'adsorption des composés phénoliques sur $MgAl_{500}$ augmente avec la diminution du pH et elle est maximale à $pH=2$. Le rendement d'adsorption obtenu dans ce cas est de 87,37 %. Ce résultat peut être expliqué par le fait qu'à des faibles valeurs du pH, la densité de charge positive est élevée à la surface des adsorbants, ce qui entraîne une interaction entre les composés phénoliques chargés négativement et les ions hydronium (H_3O^+) à la surface des adsorbants. Cependant, au pH neutre et légèrement basique (8 et 9), il y a moins de concurrence des sites actifs entre l'ion hydronium et les composés phénoliques ce qui diminue les rendements d'adsorption. De plus, à des pH basiques ($pH > 9$) la densité de charge négative élevée à la surface des adsorbants engendre une forte force de répulsion entre les ions phénolates des composés phénoliques des margines et les adsorbants, ce qui diminue la capacité d'adsorption.



Conclusion générale



Conclusion générale

Le présent travail a pour objectif le traitement des margines d'olive en vue de sa valorisation, en adoptant le procédé d'adsorption, qui est un procédé chimique facile à mettre en œuvre et moins coûteux, en utilisant un matériau hydrotalcite de synthèse à base d'aluminium et de magnésium le MgAl₅₀₀.

Avant de procéder à leur traitement, les margines d'olive ayant fait l'objet de notre travail ont d'abord subi une filtration, suivie d'une décantation afin d'éliminer les matières en suspension et la matière grasse.

La première partie de ce travail, nous a permis de nous familiariser avec les méthodes de caractérisation des margines d'olive. L'étude physico-chimique de la margine étudiée a révélé que celle-ci est acide (pH= 4,54) et qu'elle possède une forte charge organique et un taux important en composés phénoliques de 1,6 g/L appelés aussi « polyphénols ».

Dans la seconde partie, nous avons réalisé le traitement de cet effluent par adsorption de ses composés phénoliques sur le matériau hydrotalcite synthétique MgAl₅₀₀. Par ailleurs, une étude paramétrique a été effectuée afin de déterminer les meilleures conditions de travail. Celle-ci montre l'effet du temps de contact, de la quantité de l'adsorbant et l'effet du pH sur l'élimination des composés phénoliques des margines.

L'étude cinétique a montré que l'HDL calciné MgAl₅₀₀ a donné de meilleurs taux d'élimination par rapport à ceux trouvés en utilisant le mélange (MgAl₅₀₀ + charbon actif). En effet, l'ajout du charbon à l'HDL a bloqué les sites d'adsorption, ce qui a réduit sa surface spécifique et par conséquent sa capacité d'adsorption.

En appliquant les modèles cinétiques du pseudo premier et du pseudo second ordre à nos résultats expérimentaux, il a été démontré que l'adsorption des composés phénoliques sur le matériau étudié suit une cinétique du pseudo second ordre qui révèle que l'adsorption est de type chimique. La quantité maximale des composés phénoliques adsorbée à l'équilibre est de 157,5 mg/g.

L'hydrotalcite utilisé a montré aussi de bonnes capacités de rétention des composés phénoliques, même pour de faibles quantités du substrat. En examinant l'impact du pH sur l'adsorption des composés phénoliques des margines par l'hydrotalcite MgAl₅₀₀, il a été constaté que l'adsorption est plus favorisée dans un environnement acide (pH=2).

Le taux d'élimination obtenu en utilisant l'hydrotalcite MgAl₅₀₀ s'élève à 87,37 %. Ce dernier est produit dans les conditions opératoires suivantes : temps de contact = 240 min, quantité d'adsorbant = 0,2 g et pH = 2 à une température ambiante moyenne de 22°C.

Conclusion générale

L'étude menée sur le traitement des margines a révélé les caractéristiques de l'hydrotalcite utilisé comme adsorbant ; telles que sa disponibilité, son excellente capacité d'adsorption grâce à sa surface poreuse importante qui s'est développée lors du traitement thermique, ainsi que son coût abordable par rapport au charbon actif.

Selon les résultats obtenus et compte tenu de la disponibilité de l'argile en Algérie, cette substance adsorbante offre un avenir prometteur dans le traitement des margines d'olive par adsorption. Elle a également ouvert la voie à la découverte des multiples méthodes de valorisation et d'exploitation des margines, en raison de leur richesse en minéraux et en éléments organiques nutritifs.

Références bibliographiques

A

1. **Abdelli N. (2012)**. Traitement des effluents liquides de l'industrie du cuir par adsorbant produit de la lignine sulfatée. Mémoire de magister. Option : Chimie Tannerie. Université M'Hamed Bougara, Boumerdes. P 28.
2. **Abou Serhal C. (2018)**. Oxydation totale des Composés Organiques Volatils (COV) sur des catalyseurs à base de métaux de transition préparés par voie hydrotalcite : Effet des micro-ondes sur la méthode de synthèse. Spécialité : Chimie. Université Libanaise. P 35-45.
3. **Achak M, Ouazzani N, Yaacoubi A et 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, vol. 21, n° 1. P 53-67.
4. **Achak M, Ouazzani N et Mandi L. (2009)**. Traitement des margines d'une huilerie moderne par infiltration-percolation sur un filtre à sable. Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science, 22(3), 421–433. <https://doi.org/10.7202/037780ar>
5. **Achak M, Hafidi A, Ouazzani N, Sayadi S et Mandi L. (2009)**. Low cost biosorbent "banana peel" for the removal of phenolic compounds from olive mill wastewater : Kinetic and equilibrium studies. Journal of Hazardous Materials, 166, 117–125.
6. **Adhoum N, Monser L. (2004)**. Decolourization and removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by electrocoagulation. Chem. Eng. Process 43, 1281-1287.
7. **Aggelis G, Iconomou D, Christou M, Bokas D, Kotzailias S, Christou G, Tsagou V et Papanikolaou S. (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.
8. **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. Université Frères Mentouri. Constantine 1. P144.
9. **Aissam H. (2003)**. Etude de la biodégradation des effluents des huileries (margines) et leur valorisation par production de l'enzyme tannase. Thèse de Doctorat. Spécialité : Microbiologie de L'Environnement. Université Sidi Mohamed Ben Abdellah. Maroc. P 39.

10. **Aissam H, Errachidi F, Merzouki M et Benlemlih M. (2002).** Identification des levures isolées des margines et étude de leur activité catalase. Cahiers de l'Association Scientifique Européenne pour l'Eau et la Santé. 7, 23-30.
11. **Al Mallah K, Asma O J, Abu Lail N I. (2000).** Olive mills effluent (OME) wastewater posttreatment using activated clay. Separation and Purification Technology. 20, 225-234.
12. **Ambrogi V, Fardella G, Grandolini G, Nocchetti M, et Perioli L. (2003).** Effect of hydrotalcitelike compounds on the aqueous solubility of some poorly water-soluble drugs. J. Pharm. Sci., vol. 92, pp. 1407–1418.
13. **Amrani O et Bendidi O. (2014).** Techniques de traitement et de valorisation des margines. Mémoire licence. Université Sidi Mohammed Ben Abdellah.
14. **Andreozzi R, Caprio V, Insola A, Marotta R. (1999).** Advanced oxydation processes (AOP) for water purification and recovery, Catalysis Today 53, 51–59.
15. **Annaki A, Chaouch M et Rafiq M. (1999b).** Influence de la durée du stockage des olives sur l'évolution de la composition des margines. L'eau. L'industrie. Les nuisances. 218, 24-28.
16. **Asses N, Ayed L, Bouallagui H, Sayadi S et Hamdi M. (2009).** Biodegradation of different molecular-mass polyphenols derived from olive mill wastewaters by *Geotrichum candidum*. International Biodeterioration & Biodegradation 63, 407- 413.
17. **Assas N, Ayed L, Marouani L et Hamdi M. (2002).** Decolorization of fresh and stored and stored-black olive mill wastewaters by *Geotrichum candidum*. Process Biochemistry 38, 361-365.
18. **Azara A. (2016).** Activation des argiles : modes et modifications structurales. Mémoire de master. Ecole Nationale Polytechnique. P 34-35.

B

19. **Babaki H, Salem A et Jafarizad A. (2008).** Kinetic model for the isothermal activation of bentonite by sulfuric acid. Materials Chemistry and Physics, 108. 263-268. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.09.034>
20. **Baccioni L. (1981).** Riciclo delle acque e loro incenerimento : una soluzione per la depurazione delle acque dei frantoi. Riv. Ital. Sostanze Grasse, LVIII, 34-37.
21. **Balice V, Carrieri C et Cera O. (1990).** Caratteristiche delle acque di vegetazione. Rivista Italiana Sostanze Grasse. 67, 9-16.

22. **Barhoumi H. (2006).** Elaboration et caractérisation de nouvelles membranes enzymatiques pour application "biocapteur" en hémodialyse. Thèse doctorat. Université Lyon (France).
23. **Beccari M, Majone M, Riccardi C, Savarese F et Torrisi L. (1999).** Integrated treatment of olive oil mill effluents : effect of chemical and physical pretreatment on anaerobic treatability. *Wat. Sci. Tech.*, 40, 347-355.
24. **Bendjedou M et Selaimia A. (2020).** Analyses et traitement des effluents des huileries d'olives. Thèse de master. Spécialité : Chimie physique. Université 8 Mai 1945 Guelma. P 22.
25. **Ben Sassi A, Boularbah A, Jaouad A, Walker G et Boussaid A. (2006).** A comparison of Olive oil Mill Wastewaters (OMW) from three different processes in Morocco. *Process Biochemistry* Volume 41, Issue 1, Pages 74-78. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2005.03.074>
26. **Benyahia N et Zein K. (2003).** Analyse des problèmes de l'industrie de l'huile d'olive et solutions récemment développées. Contribution spéciale de Sustainable Business Associates (Suisse) (SBA) à Swiss Environmental Solutions for Emerging Countries (SESEC 2), 1-8.
27. **Boucard S. (2004).** Développement de formulation polyoléfines/silicates lamellaires : contrôle de la nanostructuration par la gestion des interactions physico-chimiques et le procédé de mise en œuvre dans le fondu. Thèse doctorat. Université de Lyon.
28. **Boudissa F. (2012).** Influence des radiations micro-ondes sur l'extraction de l'huile de grignon d'olive imprègne de margine. Thèse de Magister. Département de chimie. Université de Mouloud Mammeri. Tizi Ouzou.
29. **Bounif R. (2017).** Diplôme de master. Conception d'une colonne à lit fixe au charbon actif granulé appliquée à l'étude dynamique de l'adsorption de bleu de méthylène.
30. **Bouras O. (2003).** Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation. Thèse doctorat. Université de Limoges.
31. **Bourrai R et Amrouche T. (2021).** Procédé d'adsorption appliqué au traitement de la margine d'olive. Mémoire de master. Spécialité : Chimie de l'Environnement. Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou. P 19.
32. **Bouziane L et Meliani K. (2017).** Synthèse et caractérisation structurale des hydrotalcites appliqués à la réaction de Knoevenagel. Mémoire de master. Spécialité : Chimie de l'Environnement. Université Mouloud Mammeri, Tizi Ouzou. P 7-16.
33. **Browing D R. (1974).** Méthodes Spectroscopiques. Edition Masson cie.

C

34. **Cañizares P, Lobato J, Paz R, Rodrigo M A, Sáez C. (2007).** Advanced oxydation processes for the treatment of olive oil mills wastewater. *Chemosphere* 67, 832–838.
35. **Capasso R, Cristinzio G, Evidente A et Scognamiglio F (1992).** Isolation, spectroscopy and selective phytotoxic effects of polyphenols from vegetable waste waters. *Phytochemistry*. Volume 31, Issue 12, Pages 4125-4128.
36. **Cardoso L P et Valim J B. (2006).** Study of acids herbicides removal by calcined Mg-Al-CO₃-LDH. *J Physics and Chemistry of Solids* 67, 987-993.
37. **Cavani F, Trifirò F, et Vaccari A. (1991).** Hydrotalcite-type anionic clays : Preparation, properties and applications. *Catal. Today*. Vol. 11, pp. 173–301.
38. **Centre d'Activités Régionales pour la Production Propre (CAR/PP, 2000).** Prévention de la pollution dans la production d'huile d'olive. *Ministre de l'environnement, Espagne*.
39. **Chegaar O-K et Djeribai W. (2018).** Elimination de polluant organique(phénol) par adsorption sur argile naturelle. Mémoire de master. Spécialité : Génie Chimique. Université Echahid Hamma Lakhdar - El Oued. P 3.
40. **Chimi H. (1997).** Sous-produits de la transformation des olives : possibilités de valorisation et de traitement des margines. Cours international sur l'amélioration de la qualité de l'huile d'olive. 30-11.
41. **Choufa N. (2013).** Epuration des eaux usées par un matériau argileux. Diplôme de Magister. Université Mohamed Cherif Messaadia, Souk Ahras, Algérie.
42. **Costantino U, Nocchetti M, Tamaro L et Vittoria V. (2012).** Modified hydrotalcite-like compounds as active fillers of biodegradable polymers for drug release and food packaging applications. *Recent Pat. Nanotechnol*. Vol. 6, pp. 218–230.
43. **Creangă C M. (2007).** Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables : par adsorption puis oxydation catalytique. Thèse de doctorat. Toulouse, INPT.

D

44. **Dali-Youcef Z, Bouabdasselem H et Bettahar N. (2006).** Élimination des composés organiques par des argiles locales. *Comptes Rendus Chimie*. Volume 9, Issue 10. Pages 1295-1300.
45. **D'Annibale A, Giovannozzi Sermanni G, Federici F et Petruccioli M. (2006).** Olive mill wastewater : a promising substrate for microbial lipase production. *Bioresource Technology*. 97, 1828-1833.

46. **Denbri R et Louati K. (2023).** Élaboration, caractérisation et application des hydroxydes doubles lamellaires dans la dépollution des eaux colorées. Mémoire de master. Spécialité : Génie des Procédés de l'Environnement. Université Mohamed Seddik Benyahia, Jijel. P 9.
47. **Dhaouadi H et Marrot B. (2008).** Olive mill wastewater treatment in a membrane bioreactor : process feasibility and performances. Chemical engineering journal, doi : 10.1016/j.cej.2008.04.017.
48. **Dias Albino A, Bezerra M, Nazare P N. (2004).** Activity and elution profile of laccase during biological decolorization and dephenolization of olive mill waste water. Bioresource Technology. 92, 7-13.
49. **Drici N. (2015).** Hydroxydes doubles lamellaires, synthèse, caractérisation et propriétés. Matériaux. Université Sorbonne Paris Cité. Français. NNT : 2015USPCD007.

E

50. **El hajjouji H, Fakharedine N, Ait Baddi G, Winterton P, Bailly J R, Revel J C et Hafidi M. (2007).** Treatment of olive mill waste-water by aerobic biodegradation : An analytical study using gel permeation chromatography, ultraviolet-visible and Fourier transform infrared spectroscopy, Biores. Technol. 98, 3513-3520.

F

51. **Fedeli E et Camurati F. (1981).** Valorisation des margines et des grignons épuisés par récupération de quelques composants. Séminaire International sur la valorisation des sous-produits de l'olivier PNUD/FAO/COI. Monastir, Tunisie.
52. **Fenice M, Giovannozzi Sermanni G, Federici F et d'Annibale A. (2003).** Submerged and solid-state production of laccase and Mn-peroxidase by *Panus tigrinus* on olive mill wastewater-based media. J Biotechnol. 100 (1), 77-85.
53. **Fiestas Ross de Ursinos J A. (1981).** Différentes utilisations des margines. Actes du Séminaire International sur la valorisation des sous-produits de l'olivier. Organisation des Nations Unies pour l'Alimentation et l'Agriculture (FAO). 93-110. Tunisie.
54. **Fiestas Ros de Ursinos J.A. (1986).** Possibilidades de utilizacion del alpechin como fertilizante. Simposio Internacional. Sobre Valorizacion de los subproductos del olivar : alpechin y orujo. 5-6-7 Marzo, Sevilla- Aspana. 321-330.
55. **Fiestas Ros de Ursinos J.A et Borja R. (1992).** Use and treatment of olive mill wastewater : Current situation and prospects in Spain. Grasas y Aceites. 2, 101-106.

56. **Fountoulakis M S, Dokianakis S N, Kornaros M E, Aggelis G G et Lyberatos G. (2002).** Removal of phenolics in olive mill wastewaters using the white-rot fungus *Pleurotus ostreatus*. *Water Res.*, 36 (19), 4735-44. 3 : 197-204.
57. **Francesco G L. (1993).** Evaluations économiques sur l'innovation technologique. Les problèmes de l'environnement dans le secteur oléicole en Italie. *Olivae*, 47, 15-20.
58. **Futura science.** Consulté le 10 mai 2024 à 10 : 30.
<https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/physique-adsorption-3468/>

G

59. **Giannes A, Diamadopoulos E, Ninolakis M. (2003).** Electrochemical treatment of olive oil mill wastewater using a Ti/Ta/Pt/Ir electrode. In Vegelpohl A (Ed). Third international conference on oxidation technologies for water and wastewater treatment. CUTEC Publication, Goslar, 147-152.
60. **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, 803-812.
61. **Goha K, Lim T et Dong Z. (2007).** Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions : A review, *Water res.*
62. **Goncalves C, Pereira C et Belo I. (2010).** Comparison of batch and fed-batch lipase production from olivemill wastewater by *Yarrowia lipolytica* and *Candida cylindracea*. *J Biotechnol.* 150S : S1–576. In Special Abstracts
63. **Gotsi M, Kalogerakisa N, Psillakisa E, Samarasb P, Mantzavinosa D. (2005).** Electrochemical oxidation of olive oil mill wastewater. *Water Research* 39, 4177–4187.
64. **Guiza S et Bagane M. (2012).** « Processus de transport de matière interne au cours de l'adsorption du bleu de méthylène sur argile naturelle ». Ecole nationale d'ingénieurs de Gabès, Tunisie.
65. **Gutfinger F. (1981).** Polyphenols in Olive Oils. *JAOCS.* 58, 966 – 968.

H

66. **Hamdi M. (1991a).** Nouvelle conception d'un procédé de dépollution biologique des margines, effluents liquides de l'extraction de l'huile d'olive. Thèse de doctorat de l'université de Provence. Marseille, France.
67. **Hamdi M, Bouhamed H et Ellouz R. (1991b).** Optimisation of *Aspergillus niger* growth on olive mill waste water, *Appl. Microbiol. Biothechnol.* 36, 285-288.

68. **Hamdi M, Garcia J.L et Ellouz R. (1992).** Integrated biological process for olive mill wastewaters treatment. *Bioprocess. Eng.*, 8, 79.
69. **Hamdi M. (1993).** Valorisation et épuration des effluents des huileries d'olives : l'utilité de la microbiologie industrielle. *Olivae*, 46, 20-24.
70. **Hamdi M. (1993a).** Future prospects and constraints of olive mill waste waters use and treatment. A Review. *Bioprocess Engineering*. 8, 209-214.
71. **Hamdi M et Ellouz P. (1993).** Treatment of detoxified olive mill wastewater's by anaerobic filter and aerobic fluidized bed processes. *Environ. Technol.* 14, 183-188.
72. **Hamoud A et Salhi A. (2020).** Etude bibliographique sur l'adsorption de quelques colorants par des bio-adsorbant. Thèse de master. Spécialité : Génie des Procédés de l'Environnement. Université Kasdi-Merbah Ouargla. P 20.
73. **Haneche A. (2016).** Evaluation et optimisation des paramètres affectant l'adsorption d'un colorant sur une argile locale. Thèse de master. Université Larbi Ben Mhidi, Oum El Bouaghi.
74. **Heidarinejad Z, Dehghani M H, Heidari M, Javedan G, Ali I et Sillanpää M. (2020).** Methods for preparation and activation of activated carbon : a review, *Environmental Chemistry Letters*, 1-23.

I

75. **Iboukhoulef H. (2014).** Traitement des margines des huileries d'olive par les procédés d'oxydation avancée basés sur le système Fenton-like (H₂O₂/Cu). Thèse de doctorat. Spécialité : Chimie des matériaux. Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou. P 14-15.
76. **Israilides C J, Vlyssides A G, Mourafeti V N, Karvouni G. (1997).** Olive oil wastewater treatment with the use of an electrolysis system. *Bioresource Technology*, 61, 163-170.
77. **ITAF. (2013).** Institut Technique de l'Arboriculture Fruitière et de la vigne. Utilisation des margines et des grignons d'olives sur les terres agricoles. Projet CFC/100C/04.

K

78. **Kahramann S et Yesilada O. (2001).** Industrial and Agricultural wastes as substrates for laccase production by white-rot Fungi. *Folia microbial.*, 46 (2), 133-136.
79. **Khoulalene L et Semmar S. (2015).** Étude Cinétique Et Thermodynamique L'adsorption du Noir Eriochrome T Sur Le Charbon. Thèse De Master, Université A. Mira, Bejaïa.

L

80. **Levi-Minzi R, Saviozzi R, Riffaldi A R et Falzo L. (1992).** L'épandage au champ des margines : effets sur les propriétés du sol. *Olivae*. 40, 20-25.

M

81. **Mantzavinos D et Kalogerakis N. (2005).** Treatment of olive mill effluents. Part. I. organic matter degradation by chemical and biological processes-an overview. *Environ. Int.* 31, 289-295.
82. **Martinez-Garcia G, Bachmann R T, Williams C J, Burgoyne A et Edyvean R G J. (2006).** Olive oil waste as a biosorbent for heavy metals. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 58, 231-238.
83. **Masschelein W J. (1996).** Processus unitaires du traitement de l'eau potable. Ed CEBEDOC Sprl, Liège.
84. **Mekki A, Dhouib A et Sayadi S. (2007).** Polyphenols dynamics and phytotoxicity in a soil amended by olive mill wastewaters. *Journal of Environmental Management*. 84, 134–140.
85. **Mendia L et Procino L. (1964).** Studio sul trattamento delle acque di rifiuto dei frantoi oleari. Pro. ANDIS conference. Bologna, Italy.
86. **Moreau S. (2003).** L'adsorption et l'environnement. *Culture Sciences Chimie*. [Online]. Available : <http://culturesciences.chimie.ens.fr/node/1056>.
87. **Moreno E, Perez J, Ramos-Cormenzana A et Martinez J. (1987).** Antimicrobial effect of waste water from olive oil extraction plants selecting soil bacteria after incubation with diluted waste. *Microbios*, 51, 169-174.

N

88. **Necib B. (2019).** Élimination d'un colorant basique en solution aqueuse par une bentonite purifiée. Mémoire de master. Option : Génie chimique. Université Badji-Mokhtar Annaba. P 27.
89. **Nefzaoui A. (1987).** Contribution à la rentabilité de l'oléiculture par la valorisation optimale des sous-produits. Séminaire sur l'économie de l'olivier. Tunis, 20-22 Janvier. *Science et Technique, Olivae* n° 19.
90. **Nefzaoui A. (1991).** Valorisation des sous-produits de l'olivier. In : Tisserand J.-L. (ed.), Alibés X. (ed.). *Fourrages et sous-produits méditerranéens*. Zaragoza : CIHEAM, p. 101-108 (Options Méditerranéennes : Série A. Séminaires Méditerranéens ; n. 16).

91. **Niaounakis M et Halvadakis C P. (2004).** Olive-Mill Waste Management- Literature Review And Patent Survey. Typothito-George Dardanos, Athens, Greece. PP xiv, P 430.

O

92. **Omar K. (2018).** Étude de l'adsorption du nickel et du cuivre sur un charbon actif préparé à partir des boues de station d'épuration. Thèse de doctorat. Option : Génie des Procédés. Université 8 Mai 1945, Guelma. P 17-18.
93. **Ouabou E, Anouar A et Hilali S. (2014).** Elimination des polluants organiques présents dans les margines d'huile par filtration sur colonne d'argile et Sciure de bois d'eucalyptus. Journal of applied bioscience. 75, 1, 6232-6238.

P

94. **Panizza M et Cerisola G. (2006).** Olive mill wastewater treatment by anodic oxidation with parallel plate electrodes. Water research 40, 1179 – 1184.
95. **Paz A, Efstratios N et Topakas E. (2020).** Valorization of olive mill wastewater towards the production of L-asparaginases, Biomass Conversion and Biorefinery, 1-8.
96. **Peralta D. (2011).** Evaluation des Metal-Organic Frameworks en adsorption et séparation des hydrocarbures. Thèse de doctorat. Université de Haute-Alsace.
97. **Perioli L, Ambrogi V, Rossi C, Latterini L, Nocchetti M et Costantino U. (2006).** Use of anionic clays for photoprotection and sunscreen photostability : Hydrotalcites and phenylbenzimidazole sulfonic acid. J. Phys. Chem. Solids, vol. 67, pp. 1079–1083.

R

98. **Ranalli A. (1991a).** L'effluent des huileries d'olive : Propositions en vue de son épuration. Références aux normes italiennes en la matière. Première partie. Olivae 37, 30-39.
99. **Ranalli A. (1991b).** L'effluent des huileries d'olive : propositions en vue de son épuration. Références aux normes italiennes en la matière. Troisième partie. Olivae, 39, 18-34.
100. **Rivas F J, Beltrán F J, Gimeno O, Frades J. (2001).** Treatment of olive oil mill wastewater by Fenton's reagent. J.Agric. Food Chem 49, 1873-1880.
101. **Robel L. (1989).** Opération unitaire (Adsorption). Techniques d'ingénieur ; J2. J2730.
102. **Rodriguez Sarmiento D C et Pinzon Bello J A. (2003).** Adsorption of sodium dodecylbenzene sulfonate on organophilic bentonites, Appl. Clay Sci., 18, 173-181.

103. **Ross R. (1999).** Atherosclerosis, an inflammatory disease. *New England journal of Medicine*. 340 (2) pp115-126.
104. **Rouquerol F, Rouquerol J et Sing K. (1998).** Adsorption by Powders and Porous Solids - Principles, Methodology and Applications. Academic Press, London, 1st edition.

S

105. **Salvameni F. (1985).** Composizione chimica e valutazione biologica di un mangime ottenuto essicando tercemente le acque di vegetazione delle olive. *Riv. Delle Sostanze Grasse*. 112,559-564.
106. **Sierra J, Marti E, Garau A M et Cruanas R. (2007).** Effects of the agronomic use of olive oil mill wastewater. Field experiment. *Science of the Total Environment*. 378, 90-94.

T

107. **Tsiouplas A, Dimou D, Ikononou D et Aggelis G. (2002).** Phenolic removal in olive oil mill waste-water by strains of *Pleurotus* spp. in respect to their phenol oxidase (laccase) activity. *Bioresource Technology*, 84 : 251-257.

V

108. **Vaccarino C, Lo Curto R, Tripodo M M, Lagana G, Patente R, Muano F. (1986).** Vegetation water treatment by anaerobic fermentation with fungi. *Simposio Internacional sobre Valorizacion de los subproductos del olivar : Alpechin y Orujo*. 23, 5-6-7 Marzo, Sevilla-Espana.
109. **Vayssse C. (2001).** Caractérisation structurale d'hydroxydes doubles lamellaires contenant des anions oxométallates (Mo, W) ou acrylates intercalés. Thèse de doctorat. Université de Bordeaux.
110. **Veravong S. (2008).** Contribution à l'étude des phénomènes d'adsorption de colorant par les fibres cellulosiques papetières : cas particulier de bleu méthylène. Thèse de doctorat : Génie des Procédés : Institut Polytechniques de Grenoble, France.
111. **Viera O, Laranjinha J, Madeira V et Almeida L. (1998).** Cholesteryl ester hydroperoxyde formation in myoglobin-catalysed low density lipoprotein oxydation : concerted anti oxydant activity of caffeic and p-coumaric acids with ascorbate. *Biochemical Pharmacology* .55 (3) pp 333-340.
112. **Volesky B. (2007).** Biosorption and me. *Water research* 41, 4017-4029.

W

113. **Williams G R et O'Hare D. (2006).** Towards Understanding, Control and Application of Layered Double Hydroxide Chemistry. *Journal of Materials Chemistry*, 16, 3065-3074. <https://doi.org/10.1039/b604895a>

Y

114. **Yaakoubi A, Chahlaoui A, Rahmani M, Elyachioui M et Oulhote Y. (2009).** Effet de l'épandage des margines sur la microflore du sol, *agrosolutions*, 20-25.
115. **Yahiaoui N. (2012).** Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif. Mémoire de magister. Université de Mouloud Mammeri. Tizi Ouzou. P 39.
116. **Yesilada O, Fiskin K et Yesilada E. (1995).** The use of the white rot fungus *funalia trogii* (Malatya) for the decolorization and phenol removal from olive mill wastewater. *Environ. Technol.*, 16, 95-100.
117. **Yazcioglu T, Celikkol F. (1978).** Some trials on the utilisation of whey, black water of olive, and vinase for production of SCP. In Turkey. Cento Seminar on biological conversion of agricultural waste and by products into food and animal feeds-stuffs.

Z

118. **Zawlotzki Guivarch E. (2004).** Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-fenton ». Application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse de doctorat. Université de Marne-La-Vallée.
119. **Zidouri O. (2017).** Valorisation d'une molécule issue de la biomasse algérienne (furfural). Préparation et caractérisation d'HDL à base de Ni/Al. Mémoire de master. Université d'Ain Temouchent.
120. **Zubair M, Daud M, Mckay G, Shehzad F et Al-Harhi M A. (2017).** Recent progress in layered double hydroxides (LDH)-containing hybrids as adsorbents for water remediation. *Appl. Clay Sci.* Vol. 143, pp. 279–292.

Résumé

Les margines, identifiées comme un sous-produit de l'industrie oléicole, sont rejetées directement dans la nature sans traitement et constituent un réel problème environnemental à cause de leur pouvoir polluant qui a pour origine la présence d'une charge importante en composés phénoliques. Ces derniers sont des composés toxiques pour les micro-organismes responsables de l'autoépuration des eaux et de la fertilisation des sols.

En vue de réduire la charge polluante de ces margines, nous avons entrepris une étude qui consiste en l'adsorption de leurs composés phénoliques sur un matériau hydrotalcite double lamellaire (HDL) : MgAl₅₀₀. Ce composé a été synthétisé par la méthode de la co-précipitation et caractérisé par MEB et IR.

Les caractéristiques physico-chimiques de ces margines ont été évaluées. Celles-ci ont montré un pH de 4,54 et une concentration en composés phénoliques élevée (1,6 g/L). Le taux d'élimination obtenu en utilisant l'hydrotalcite MgAl₅₀₀ s'élève à 87,37 %. Ce dernier est produit dans les conditions opératoires suivantes : temps de contact = 240 min, quantité d'adsorbant = 0,2 g et pH = 2 à une température ambiante moyenne de 22°C. L'étude cinétique a montré que le processus d'adsorption des composés phénoliques sur le matériau adsorbant étudié suit une cinétique de pseudo second ordre.

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

Abstract

Olive mill wastewater, identified as a by-product of the oil industry, is thrown directly into nature without treatment and constitute a real environmental problem, because of its polluting power, which is caused by the presence of a large load of phenolic compounds. These are toxic compounds for micro-organisms responsible for water self-cleaning and soil fertilization.

In order to reduce the polluting load of this effluent, we have undertaken a study that consists of the adsorption of its phenolic compounds on a double lamellar hydrotalcite material (HDL) : MgAl₅₀₀. This compound was synthesized using the co-precipitation method and characterized by MEB and IR.

The physico-chemical characteristics of this olive mill wastewater were evaluated. These showed a pH of 4.54 and a high concentration of phenolic compounds (1.6 g/L). The elimination rate achieved using MgAl₅₀₀ hydrotalcite 87.37%. The latter is produced under the following operating conditions : contact time = 240 min, amount of adsorbent = 0.2 g and pH = 2 at an average ambient temperature of 22°C. The kinetic study showed that the adsorption process of phenolic compounds on the studied adsorbent material follows a pseudo-second-order kinetics.

Keywords : olive mill waste water, phenolic compounds, adsorption and double lamellar hydrotalcite.